

UNIVERZITET U BEOGRADU

Tehnološko-metalurški fakultet Beograd

Dušan V. Tripković

Uticaj morfologije površine platinskih materijala na elektrokatalitičku
aktivnost u gorivim spregovima

Doktorska disertacija

Beograd, 2008. godine

Sadržaj

Uvod

| | |
|--|-----------|
| 1 Teorijski deo | 1 |
| 1.1 Način rada H ₂ /O ₂ (PEM) gorivog sprega | 2 |
| 1.2 Pregled literature | 5 |
| 1.2.1 Reakcije na platinskim monokristalnim elektrodama | 6 |
| 1.2.1.1 Reakcije izdvajanja i oksidacije vodonika na monokristalima Pt | 6 |
| 1.2.1.2 Reakcija redukcije kiseonika na monokristalima Pt | 10 |
| 1.2.1.3 Reakcija oksidacije CO na monokristalima Pt | 14 |
| 1.2.1.3.1 Površinske strukture CO _{ad} na Pt(111) | 14 |
| 1.2.1.3.2 Uticaj anjona na stabilnost CO _{ad} strukture na površini Pt(111) | 18 |
| 1.2.1.3.3 Kinetika elektrohemijske oksidacije CO | 19 |
| 1.2.2 Reakcije na nanokatalizatorima Pt | 22 |
| 1.2.2.1 Oksidacija CO nanokatalizatorima Pt | 23 |
| 1.2.2.2 Oksidacija i izdvajanje vodonika nanokatalizatorima Pt | 26 |
| 1.2.2.3 Redukcija kiseonika nanokatalizatorima Pt | 26 |
| 2 Eksperimentalni deo | 27 |
| 2.1 Priprema monokristalnih Pt elektroda | 27 |
| 2.2 Eksperimentalne tehnike | 28 |
| 2.2.1 Elektrohemijske metode | 28 |
| 2.2.1.1 Elektrohemijska aparatura | 30 |
| 2.2.2 Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM) | 31 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.2.3 | Infracrvena adsorpciona spektroskopija (IRAS) | 33 |
| 2.2.4 | Površinsko rasejanje X-zraka (SXS) | 35 |
| 2.2.5 | Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) | 39 |
| 2.3 | Teorijske simulacije | 40 |
| 2.4 | Eksperimentalne procedure | 41 |
| 2.4.1 | Oksidacija CO | 43 |
| 2.4.1.1 | Elektrohemijska priprema elektroda | 43 |
| 2.4.1.3 | IRAS merenja | 44 |
| 2.4.1.4 | SXS merenja | 44 |
| 2.4.2 | Oksidacija vodonika | 45 |
| 2.4.3 | Redukcija kiseonika | 46 |
| 2.4.4 | Karakterizacija površine STM tehnikom | 46 |
| 3 | Rezultati i diskusija | 48 |
| 3.1 | Karakterizacija niskoindeksnih površina monokristala platine | 48 |
| 3.1 | Karakterizacija površine niskoindeksnih kristala platine | 48 |
| 3.1.1 | Elektrohemijska karakterizacija površine niskoindeksnih kristala platine | 48 |
| 3.1.2 | Karakterizacija monokristalnih površina metodom STM | 55 |
| 3.1.2.1 | STM karakterizacija površine monokristala pripremljenih cikliziranjem u rastvoru HClO ₄ zasićenom ugljen-monoksidom | 55 |
| 3.1.2.2 | STM karakterizacija površine monokristala pripremljenih cikliziranjem čistoj HClO ₄ | 62 |
| 3.1.2.3 | STM karakterizacija površine monokristala pripremljenih cikliziranjem HClO ₄ u prisustvu anjona | 63 |
| 3.1.3 | Spektroskopska karakterizacija strukture filma CO na Pt(111) | 64 |

| | |
|---|-----|
| 3.2 Oksidacija CO na monokristalima Pt | 66 |
| 3.2.1 Polarizacione krive za oksidaciju CO na monokristalima Pt | 66 |
| 3.2.2 IRAS spektri za oksidaciju CO na monokristalima Pt | 67 |
| 3.2.3 Aktivna mesta za oksidaciju CO na monokristalima Pt | 72 |
| 3.2.4 DFT kalkulacije | 75 |
| 3.2.5 Efekat adsorpcije anjona na oksidaciju CO na monokristalima Pt | 78 |
| 3.2.5.1 Oksidacija CO u rastvoru H ₂ SO ₄ na Pt(100) | 78 |
| 3.2.5.2 Oksidacija CO na monokristalima Pt u prisustvu Br ⁻ | 82 |
| 3.3 Oksidacija vodonika na monokristalima Pt | 89 |
| 3.3.1 Uloga H _{upd} u vodoničnoj reakciji | 89 |
| 3.3.2 Uloga anjona u oksidaciji H ₂ na monokristalima Pt | 90 |
| 3.3.3 Oksidacija vodonika na Pt (100)u prisustvu CO | 94 |
| 3.4 Redukcija kiseonika na monokristalima Pt | 97 |
| 3.5 Morfologija Pt nanokatalizatora | 99 |
| 3.5.1 Elektrohemijska karakterizacija | 100 |
| 3.5.2 Mikroskopska karakterizacija | 102 |
| 3.5.3 Oksidacija CO na Pt nanokatalizatorima | 105 |
| 3.5.3.1 Aktivna mesta za oksidaciju CO na Pt nanokatalizatorima | 107 |
| 3.5.3.1.1 Oksidacija monosloja CO na Pt nanokatalizatorima | 107 |
| 3.5.3.1.2 Oksidacija CO iz rastvora na Pt nanokatalizatoru sa veličinom čestica od 30 nm | 110 |
| 3.5.4 Oksidacija vodonika na Pt nanokatalizatorima | 112 |
| 3.5.5 Redukcija kiseonika na Pt nanokatalizatorima | 112 |

| | |
|---|-----|
| 4 Zaključak | 114 |
| 4.1 Morfologija monokristalnih površina Pt | 114 |
| 4.2 Aktivna mesta za oksidaciju CO, oksidaciju vodonika i redukciju kiseonika | 114 |
| 4.3 Korelacija između oksidacije CO na model sistemima i realnim katalizatorima | 115 |
| | |
| 5 Literatura | 116 |

Uvod

Tokom poslednje decenije 20-og veka usled eksponencijalnog rasta potražnje fosilnih goriva i povećanih zahteva za očuvanje životne sredine, interes za praktičnu primenu gorivih spregova je naglo porastao. Sa aspekta komercijalne primene je najviše ispitivan H_2/O_2 niskotemperaturni gorivi spreg sa polimernim elektrolitom (PEM). Reakcije koje se u njemu odigravaju su: oksidacija vodonika (anodna reakcija) i redukcija kiseonika (katodna reakcija). Pošto se kao gorivo koristi vodonik sa tragovima CO (10 ppm), istraživanja su obuhvatila i oksidaciju ugljen monoksida. Najbolji katalizator za anodnu i katodnu reakciju je platina i njene legure.

Ispitivanje ovih reakcija je počelo na polikristalnim Pt elektrodama i nastavilo se veoma intenzivno na monokristalnim Pt elektrodama koje imaju uređenu i precizno definisanu strukturu površine. Monokristalne Pt elektrode mogu biti niskih i visokih Miller-ovih indeksa, tj. niskoindeksne površine i površine sa stepenicama. Stepene površine u suštini predstavljaju hibride niskoindeksnih površina. Monokristalne niskoindeksne Pt površine se nazivaju i model sistemima.

Za proveru uređenosti monokristalnih površina i njihovu pripremu koriste se vakumske tehnike (LEED, AES, STM, UPS, XPS, SXS). Međutim, kontakt monokristalne površine sa elektrolitom može da utiče na njihovu strukturu. Zbog toga je važno uspostaviti odnos između strukture površine u elektrohemijskim merenjima i rezultata dobijenih u vakuumu. Razvojem metode žarenja u plamenu vodonika omogućena je priprema monokristala van vakuuma, a primena in-situ STM-a i SXS-a njihovu karakterizaciju. Korišćenje monokristalnih elektroda u formi rotirajuće disk elektrode (RDE) omogućilo je ispitivanje njihove katalitičke aktivnosti.

Reakcije u H_2/O_2 (PEM) gorivom spregu su strukturno zavisne reakcije i to su pokazala ispitivanja na monokristalnim Pt elektrodama. Efekti strukture površine su geometrijski i elektronski. Kao mera elektronskih osobina metala uzima se rad izlaska elektrona koji je usko povezan sa potencijalom nultog naelektrisanja. Poslednjih godina kao mera elektronskih osobina metala se uzima pozicija centara d-traka. Geometrijski efekti su bazirani na površinskoj simetriji atoma. Oba efekta su međusobno povezani i gotovo je nemoguće razdvojiti ih.

U reakcijama koje se odvijaju u H_2/O_2 niskotemperaturnom gorivom spregu, pored aktivnih intermedijera na površini elektroda se nalaze anjoni iz elektrolita i drugi adsorbovani

intermedijeri koji ne učestvuju u reakcijama, ali blokiraju površinu i smanjuju njenu katalitičku aktivnost. Vrsta i količina ovih neaktivnih intermedijera je strukturno zavisna.

Rad sa monokristalima je omogućio definisanje parametara neophodnih za određivanje katalitičke aktivnosti. Međutim, u gorivim spregovima koriste se nanokatalizatori koji se nazivaju i realnim sistemima. Pošto samo površina katalizatora učestvuje u reakciji potrebno je da odnos površine prema zapremini bude što veci da bi se izbegli nepotrebni troškovi. Poštoje dva načina da se to postigne: da se nanočestice nanesu na razvijenu podlogu i da se koriste tanki filmovi.

Realni sistemi su kompleksniji od model sistema pošto osobine nanočestica zavise i od interakcije sa podlogom kao i od njihove veličine, fenomen poznat kao efekat veličine čestica. U opsegu veličina čestica od 1 do 10 nm, koje se koriste u gorivim spregovima, dva parametra kontrolišu njihovu aktivnost: elektronski faktor, vezan za elektronsku strukturu i geometrijski faktor, vezan za morfologiju površine. Kao i kod monokristalnih površina, uloge ova dva faktora se ne mogu jasno razdvojiti.

Čestice veličina imaju i različite adsorpciona mesta pa se njihova korelacija sa monokristalnim katalizatorima može izvesti preko modela koji podrazumeva da je nanočestica sastavljena od faseta (111) i (100) orijentacije i uglova i ivica (110) orijentacije.

U ovom radu će precizno biti određena i definisana aktivna mesta na monokristalnim platinskim elektrodama za reakcije u H_2/O_2 (PEM) gorivom spregu i uspostaviće se korelacija sa aktivnim mestima na Pt nanokatalizatorima. Ispitivaće se i uticaj anjona iz elektrolita i neaktivnih intermedijera na aktivnost katalizatora.

U fokusu istraživanja će biti oksidacija CO koja je i model reakcija za ispitivanje elektrokatalize malih organskih molekula i veoma je važna za veliki broj fundamentalnih istraživanja i praktičnih tehnoloških aplikacija, a posebno za pronalaženje katalizatora za oksidaciju vodonika tolerantnog na CO. Ispitivaće se i uticaj elektrohemijskog tretmana Pt monokristalnih elektroda na strukturu površine.

Kombinacija eksperimentalnih tehnika (elektrohemijskih, mikroskopskih i spektroskopskih) i teorijskih metoda (teorija funkcionala elektronske gustine - DFT) biće korišćena da bi se uspostavila i definisala veza između strukture površine na atomskom nivou i njenih katalitičkih osobina sa ciljem dizajniranja superiornih katalizatora za CO oksidaciju na bazi platine.

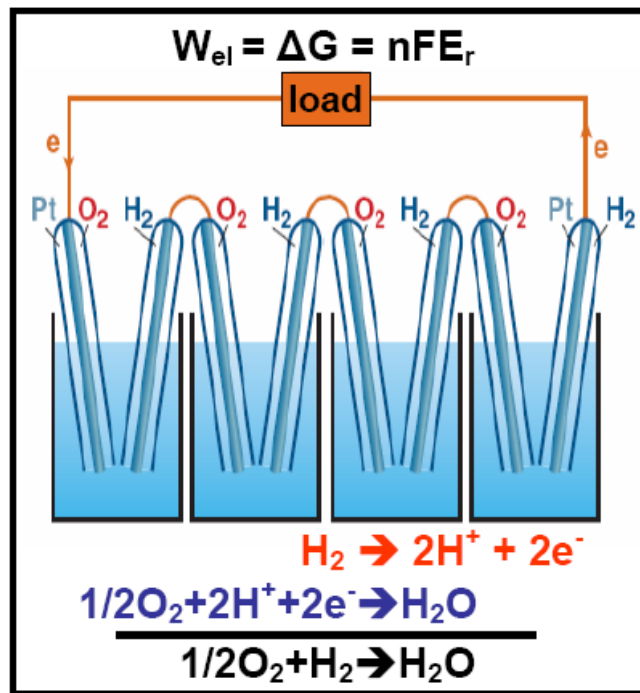
Eksperimentalni deo ove teze je urađen u Argonne, National Laboratory, Chicago, USA pod rukovodstvom dr. Nenada Markovića

1 Teorijski deo

U ovom poglavlju je prikazan način rada H₂/O₂ gorivog sprega sa membranom koja je propustljiva za protone (PEM, proton exchange membrane), kao i pregled objavljenih rezultata o reakcijama koje se u njemu odvijaju.

1.1 Način rada H₂/O₂ (PEM) gorivog sprega

Grove je objavio 1842. godine rad pod nazivom "On a Gaseous voltaic Battery" [1]. Njegov patent, prikazan na slici 1.1 smatra se prvim niskotemperaturnim gorivim spregom.



Slika 1.1 Šematski prikaz H₂/O₂ Grove-ovog gorivog sprega

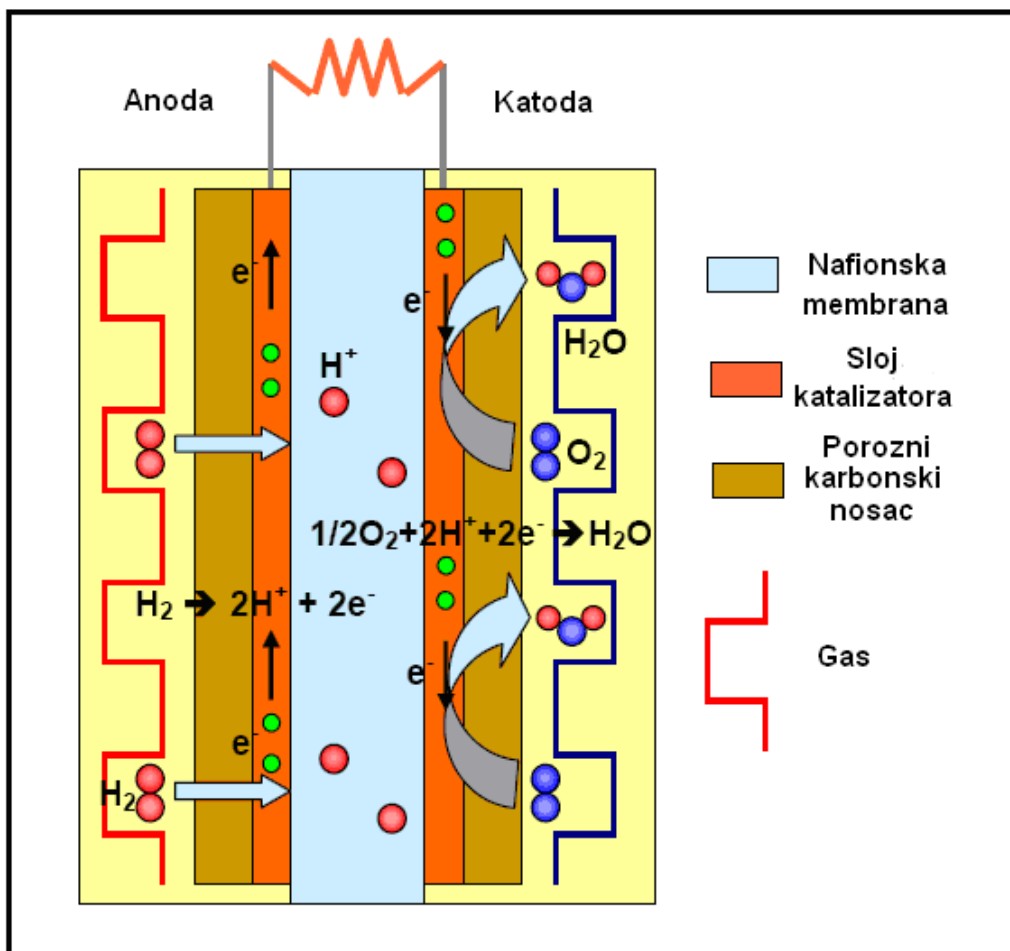
Ovaj uređaj korišćen za elektrolizu vode sastojao se od nekoliko redno povezanih ćelija, pri čemu se svaka sastojala od platinske anode i platinske katode uronjenih u sumpornu kiselinu. Anode i katode su zatvorene u odvojene staklene cevi pri čemu se u jednoj nalazio vodonik a u drugoj kiseonik. Nakon uspostavljanja električnog kola između grafitnih elektroda koje su se nalazile na početku i kraju serije povezanih ćelija, proradio je prvi niskotemperaturni gorivi spreg. Zanimljivo je da se pomenuti pronalazak dogodio pre pronalaska Karneot-ovog ciklisa i motora sa unutrašnjim sagorevanjem.

Nakon Grove-ovog konstruisano je još nekoliko gorivih spregova od kojih je najvažnije pomenuti gorivi spreg sa fosfornom kiselinom, alkalni gorivi spreg i PEM gorivi spreg koji je konstruisan 1960. sa razvojem polimernih elektrolita i PEM membrane (proton exchange membrane).

PEM gorivi spreg je našao ograničenu primenu u nekim vojnim projektima i projektima za istraživanje svemira. Uprkos superiornosti u odnosu na Karneot-ov ciklus u smislu termodinamičke efikasnosti, na početku 20 veka kao osnovni izvor pogonske energije izabran je motor sa unutrašnjim sagorevanjem.

Tokom devedesetih godina 20. veka usled eksponencijalnog rasta potrošnje fosilnih goriva, koja predstavljaju osnovni izvor energije za pokretanje motora koji rade na principu Karneot-ovog ciklusa a, čije su rezerve ograničene, počela su intezivna istraživanja na gorivim spregovima. H₂/O₂ (PEM) gorivi spreg koji radi na niskim temperaturama je najpogodniji za komercijalnu upotrebu. Međutim, glavni problemi su ostali gotovo kao i kod Grove-ovog gorivog sprega od pre 165 godina.

Na slici 1.2 prikazana je osnovna struktura H₂/O₂ PEM gorivog sprega.



Slika 1.2 Šematski prikaz H₂/O₂ (PEM) gorivog sprega

Sa jedne strane elektrode su odvojene Nafionskom PEM membranom dok su sa druge u kontaktu sa vodonikom odnosno kiseonikom. Ugljenične elektrode preko kojih se uspostavlja električni kontakt imaju ulogu nosača za platinske nano čestice koje su nanešene na ugljenik razvijene površine. Vodonik koji ulazi u ćeliju sa anodne strane se oksiduje, pema reakciji



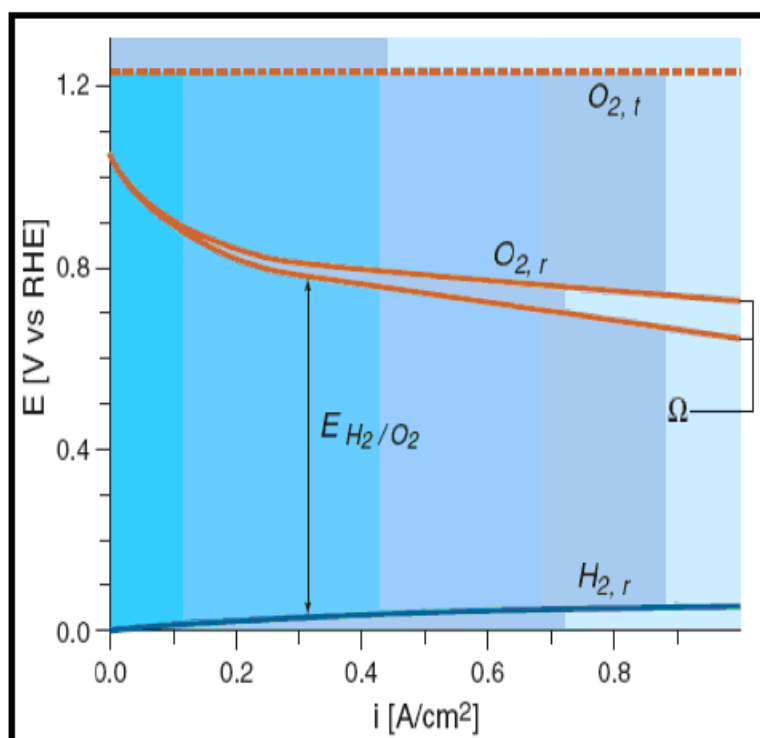
Sa katodne strane dolazi do redukcije kiseonika u reakciji sa protonima pri čemu nastaje voda



Električno kolo se zatvara difuzijom protona od anodne do katodne strane gorivog sprega. Ukupna reakcija se može prikazati na sledeći način



Glavni problemi H_2/O_2 (PEM) gorivog sprega, vezani za gubitak energije, su prikazani na slici 1.3.



Slika 1.3 Gubici energije u H_2/O_2 gorivom spregu

Isprekidana linija predstavlja idealno ponašanje bez kinetičkih i omskih gubitaka. Međutim, realna eksperimentalna kriva pokazuje značajne devijacije od teoretskih predviđanja, naročito na katodnoj strani, jer je redukcija kiseonika veoma spora reakcija

U današnje vreme smatra se da reakcija redukcije kiseonika predstavlja glavni problem u radu gorivih spregova jer smanjuje njihovu efikasnost za ~40% [2]. Nedavno je postignut značajan napredak u dizajniranju katalizatora za redukciju kiseonika legiranjem platine sa niklom, čime je dobijena aktivnost za red veličine veća u odnosu na čistu platinu [3].

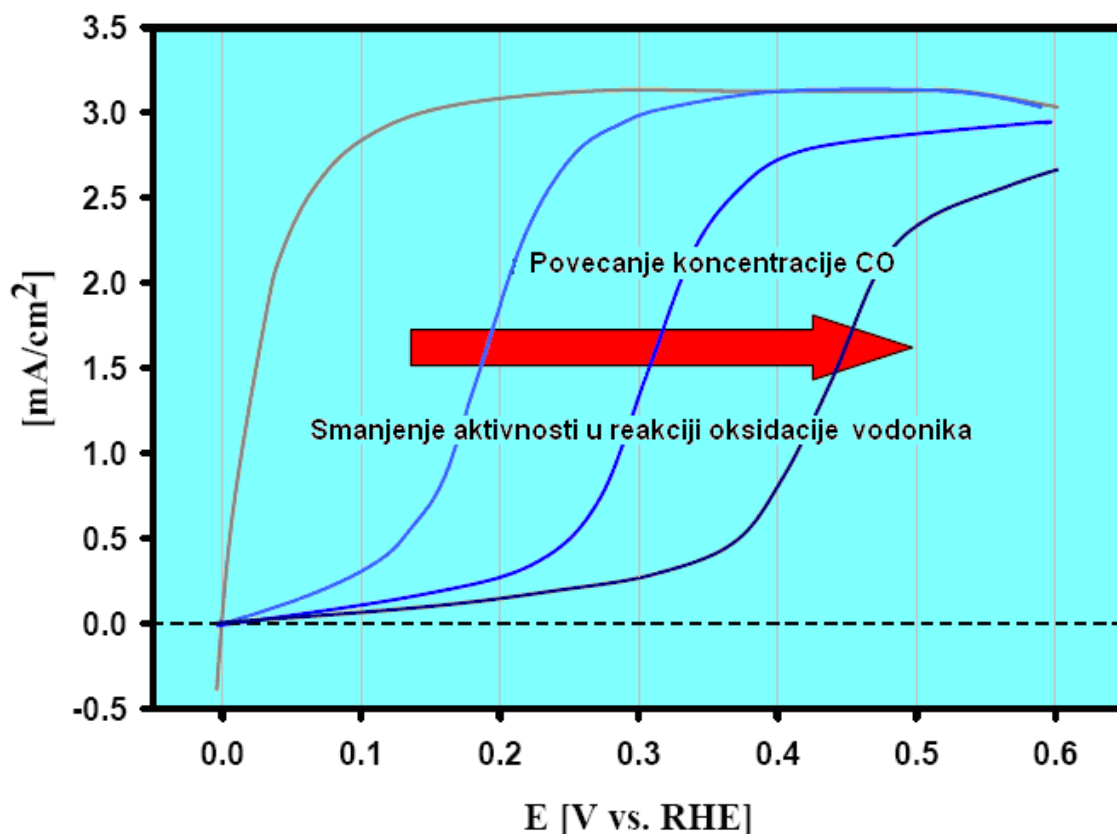
Pored već pomenutog problema postoji još nekoliko nedostataka H₂/O₂ (PEM) gorivog sprega. Prilikom rada dolazi i do difuzije kiseonika na anodnu stranu i do formiranja peroksida koji znatno utiče na stabilnost membrane. Sledeći problem su omski gubici koji su takođe prikazani na slici 1.3. Ovaj problem se ne može prevazići ali se na njega može uticati izborom membrane. Usled njega dolazi do gubitaka od ~20 %, a što zajedno sa energijom koja je potrebna za aktivaciju reakcije redukcije kiseonika smanjuje efikasnost gorivog sprega za 45-55%.

Uzimajući u obzir da se vodonik najčešće proizvodi od prirodnog gasa što dodatno smanjuje efikasnost gorivog sprega, dobija se da je realna efikasnost nekih 35-45% od teorijske. Ova vrednost je neznatno veća od one koja se dobija kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem prilikom maksimalne efikasnosti [1].

H₂/O₂ (PEM) gorivi spreg je skup i njegova visoka cena je posledica visoke cene platine. Sve reakcije koje se odvijaju u gorivom spregu su površinske reakcije što znači da u reakciji učestvuje samo površina katalizatora. Usled visoke cene, idealni katalizator bi trebao da ima maksimalni odnos između površine i zapremine i upravo iz ovog razloga se koriste nanočestice.

Još jedan važan problem koji treba pomenuti je trovanje katalizatora na anodnoj strani organskim molekulima, naročito ugljen monoksidom koji je uvek prisutan u vodoniku koji se dobija iz prirodnog gasa.

Na slici 1.4 je prikazan efekat CO na ponašanje Pt katalizatora u reakciji oksidacije vodonika. Sa slike se mogu uočiti jasni gubici potencijala što ograničava prisustvo CO u H₂ na nekih 10 ppm i to u slučaju kada se umesto čiste Pt koriste PtRu legure kao anodni katalizator. Mnogo rada je uloženo, na pronalaženju katalizatora koji je tolerantan na CO, ali sa malo uspeha [4-9].



Slika 1.4 Šematski prikaz gubitaka potencijala na anodi usled trovanja ugljen monoksidom

Rešenje ovog problema je korišćenje vodonika koji se proizvodi na drugi način, što dodatno povećava troškove.

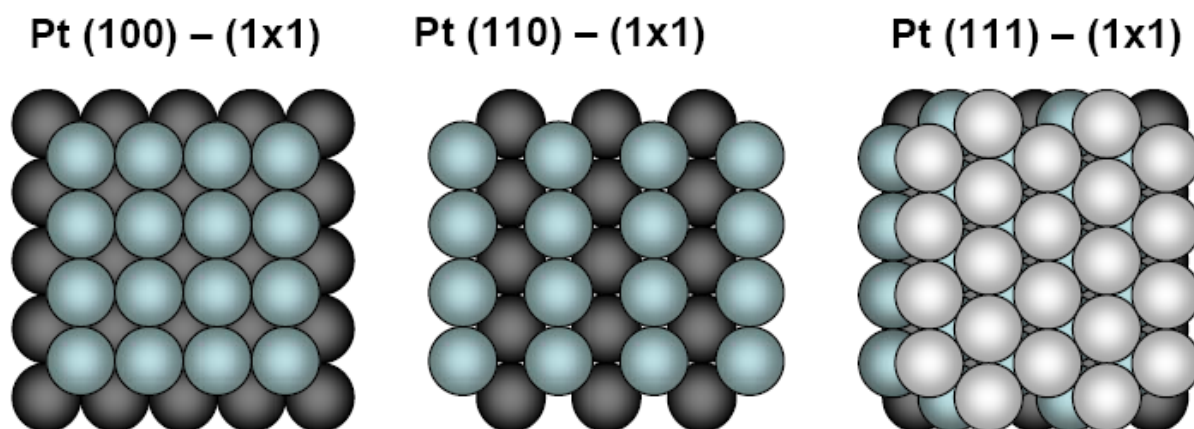
Svi problemi osim omskog pada napona su povezani sa samim katalizatorom koji se koristi. Naime, visoki potencijal za aktivaciju reakcije redukcije kiseonika, produkcija peroksida i njegova difuzija na anodnu stranu, efekat veličine čestica kao i tolerancija na trovanja ugljen monoksidom su karakteristike katalizatora i iz tih razloga razumevanje procesa koji se odvijaju na površini katalizatora je neophodno kako bi se prevazišli pomenuti nedostaci.

1.2 Pregled literature

U ovom poglavlju će biti dat pregled do sada objavljenih rezultata ispitivanja reakcija koje se odigravaju u H_2/O_2 (PEM) gorivom spregu na platinskim niskoindeksnim monokristalnim elektrodama i platinskim nanokatalizatorima.

1.2.1 Reakcije na platinskim monokristalnim elektrodama

Platinske monokristalne elektrode niskih Millerovih indeksa su: Pt(111), Pt(100) i Pt(110). Atomi Pt na niskoindeksnim površinama orijentacije (100), (110) i (111) su koordinisani sa 9, 8 ili 7 susednih atoma, respektivno, što im daje različite geometrijske i elektronske osobine.



Slika 1.5 Površinske strukture niskoindeksnih ravni monokristala platine

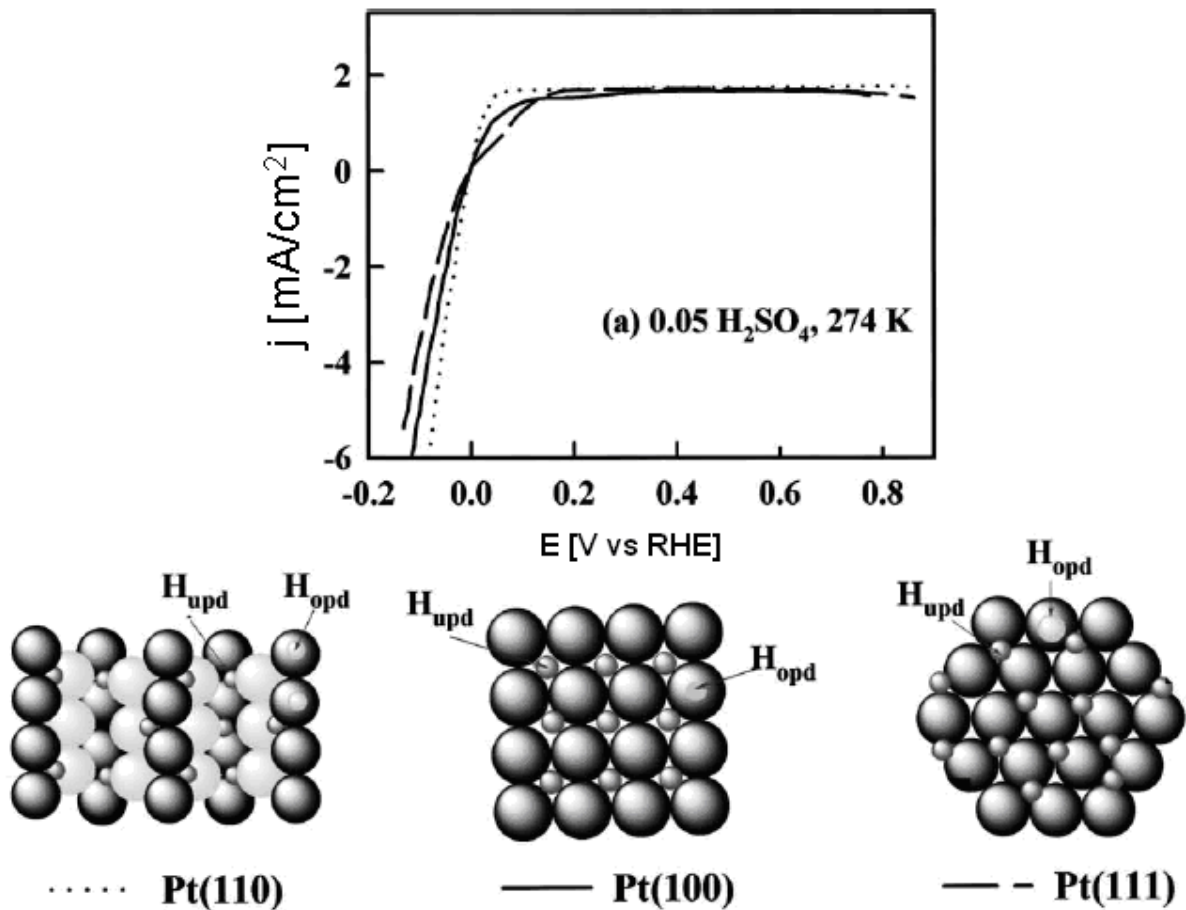
Monokristali platine su uređene i definisane strukture i najčešće se koriste kao model sistemi za ispitivanje strukturno zavisnih elektrohemijskih reakcija u H_2/O_2 (PEM) gorivom spregu (oksidacija CO, oksidacija/izdvajanje H_2 i redukcija O_2).

1.2.1.1 Reakcije izdvajanja i oksidacije vodonika (vodonična reakcija) na monokristalima Pt

Stvarna brzina vodonične reakcije se izražava preko gustine struje izmene (j_0) i može se definisati kao brzina kojom se reakcija odvija na ravnotežnom potencijalu. Conway i Bockris [10] su prvi uspostavili korelaciju brzina reakcija izdvajanja i oksidacije vodonika i fizičkih osobina materijala od koga su elektrode napravljene. Pomenuti autori su pronašli linearnu zavisnost između $\log(j_0)$ i rada izlaska elektrona metala od koga je elektroda napravljena (Φ). Ovakvu zavisnost su pripisali odnosu između (Φ) i energije interakcije M-H. Parsons [11] i Gerischer [12] su nezavisno jedan od drugoga na osnovu klasične teorije o prelaznom stanju uspostavili vezu između $\log(j_0)$ i Gibbs-ove energije adsorpcije vodonika (ΔG^0_{Had}). Uspostavljena zavisnost ima oblik vulkanske krive [13, 14]. Gustina struje izmene

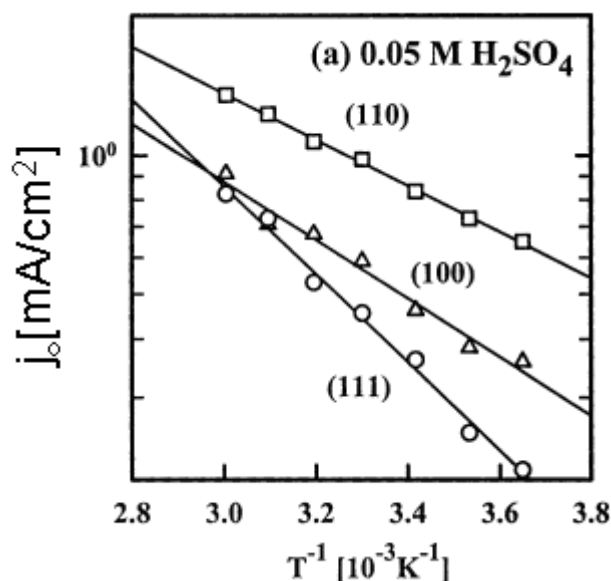
varira u opsegu 5-6 redova veličine u zavisnosti od elektrodnog materijala [14]. Najveća izmerena vrednost gustine struje izmene izmerena je na platini ($j_0 > 1 \text{ mA/cm}^2$).

Prva kinetička istraživanja reakcija izdvajanja i oksidacije vodonika su urađena na polikristalnoj platini [15] i na monokristalima platine sa slabo definisanim površinama [16]. Prvi rezultati na visoko uređenim monokristalima platine su pokazali da je kinetika ove reakcije u kiseljoj sredini neosetljiva na strukturu površine [17-19]. Međutim nedavna istraživanja Markovića i saradnika [20, 21] i Conway-a i saradnika [22, 23] su nedvosmisleno pokazala da su ove reakcije strukturno senzitivne. Poređenjem polarizacionih krivih prikazanih na slici 1.6 može se primetiti da aktivnost raste u sledećem nizu $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$.



Slika 1.6 Polarizacione krive za reakcije oksidacije i izdvajanja vodonika na monokristalima platine u 0,05 M H₂SO₄, $v=20 \text{ mV/s}$ [20] i idealni modeli površina Pt(110)-(1x2), Pt(100)-(1x1) i Pt(111)-(1x1) na kojima su označena aktivna mesta za H_{upd} i H_{opd}

Ovaj redosled aktivnosti je u saglasnosti sa vrednostima Arrhenius-ove energije aktivacije [20] (slika 1.7) koja raste u nizu 9,5 kJ/mol za Pt(110), 12 kJ/mol za Pt(100) i 18 kJ/mol za Pt(111).



Slika 1.7 Zavisnost gustine struje izmene vodonične reakcije od temperature na monokristalima platine u 0,05 M H₂SO₄

Razlike u energijama aktivacije su pripisane strukturoj osetljivosti energije adsorpcije aktivnih intermedijera, čije je fizičko stanje još nedovoljno poznato. Pomenuti autori su predložili da je mehanizam vodonične reakcije kontrolisan odnosom nepoznatog stanja adsorbovanog vodonika i dobro poznatog adsorbovanog stanja vodonika (H_{upd}), čija je energija adsorpcije strukturoj osetljiva [24].

Mehanizam reakcije oksidacije vodonika na Pt elektrodama u kiseloj sredini [15, 25, 26] počinje adsorpcijom molekuskog vodonika koja se odvija ili disocijaciojom H₂ molekula na atome (1.4) ili disocijacijom na atom i jon (1.5), nakon čega sledi brz prenos naelektrisanja (1.6).



Stupnjevi 1.4 i 1.6 odgovaraju Tafel-Volmer-ovom mehanizmu, a stupnjevi 1.5 i 1.6 mehanizmu Volmer-Heyrovsky-og. U cilju razlikovanja različitih mogućih stanja adsorbovanog vodonika, pogodno je koristiti termodinamički pristup. H_{upd} predstavlja relativno jako adsorbovano stanje koje se formira na površini na potencijalima pozitivnijim od

Nernst-ovog potencijala. H_{opd} , odnosno slabije adsorbovano stanje, predstavlja reaktivniji intermedijer [20, 21, 27] koje se formira na potencijalima negativnijim od Nernst-ovog. Conway i saradnici [28] i Marković i saradnici [20] su predložili da upravo H_{opd} predstavlja nepoznati intermedijer na površini Pt, dok se oko uloge H_{upd} u reakciji ne slažu.

Predloženo je da u blizini Nernstovog potencijala H_{upd} može uticati na kinetiku vodonične reakcije na dva načina, odnosno da su H_{upd} i H_{opd} u kompeticiji za ista aktivna mesta i da H_{upd} povećava adsorpcionu energiju za H_{opd} na aktivnim mestima na površini Pt koja se nalaze u blizini H_{upd} . Ovaj model ne važi u slučaju Pt(110)-(1x2) površine gde je brzina reakcije najveća čak i kad je elektroda pokrivena monoslojem H_{upd} . Razumevanje ovog fenomena pruža strukturni model za H_{upd} i H_{opd} prikazanom na slici 1.6.

Ako je H_{upd} adsorbovano na udubljenjima na površini, mesta na vrhu su na raspolaganju za adsorpciju vodonika i formiranje H_{opd} .

Kinetički model za reakciju na Pt(110) je baziran na Langmuir-ovoj izotermi za H_{opd} i na Tafel-Volmer-ovom reakcionom mehanizmu.

Reakcije izdvajanja i oksidacije vodonika se odvijaju takođe i na Pt(100) koja je potpuno prekrivena H_{upd} . Geometrijski homogena Pt(100) površina koja je prekrivena sa monoslojem H_{upd} bi bila potpuno neaktivna u slučaju da postoji samo jedna vrsta aktivnih mesta za adsorpciju vodonika. Kako do reakcije ipak dolazi, pretpostavlja se da se jedan deo H_{upd} atoma nalazi u potencijalnim jamama na površini i da na taj način oslobađa aktivna mesta za adsorpciju vodonika na površini.

H_{upd} na Pt(111) negativno utiče na brzinu vodonične reakcije na dva načina; smanjuje broj aktivnih mesta na površini (efekat blokiranja) i utiče na interakciju H_{opd} sa površinom (elektronski efekat). Relativno visoka energije aktivacije uključuje jake odbojne interakcije između $H_{\text{opd}}-H_{\text{upd}}$ i $H_{\text{upd}}-H_{\text{upd}}$. Međutim, reakcioni mehanizam se ne može u potpunosti objasniti [20].

1.2.1.2 Reakcija redukcije kiseonika na monokristalima Pt

Reakcija redukcije kiseonika predstavlja katodnu reakciju koja se odvija u gorivom spregu. Ova reakcija se u kiseloj sredini odvija prema jednačini [29]

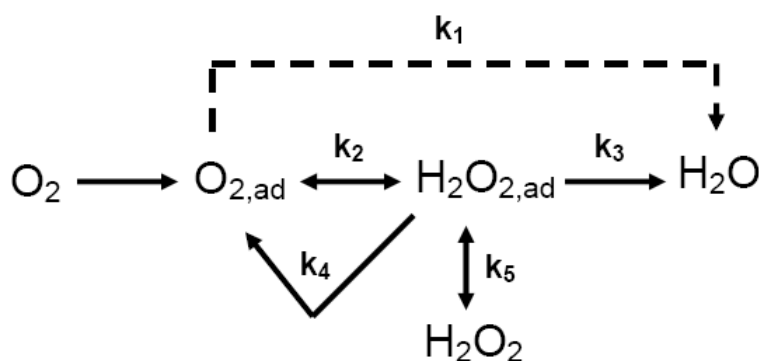


Za razliku od vodonične reakcije, ne postoji elektrodni materijal na kome se može registrovati struja redukcije kiseonika na potencijalu bliskom ravnotežnom. Za najaktivnije materijale struje se registruju samo na potencijalu negativnijem od $1,0 \text{ V}$. Iz ovih razloga pri poređenju kinetike reakcije na različitim katalizatorima pored se gustine struja na određenom potencijalu (najčešće $0,7 - 0,9 \text{ V}$) umesto gustine struja izmene.

Kao i u slučaju vodonične reakcije zavisnost energija adsorpcije intermedijera i gustina struje na konstantnom potencijalu daju zavisnost koja ima oblik vulkanske krive, sa platinom na samom vrhu [30].

Uzimajući u obzir da je ravnotežni potencijal kiseonične reakcije (termodinamički ravnotežni potencijal) $1,23 \text{ V}$ (SHE), a da su ravnotežni potencijali redoks reakcija elektrohemijskog rastvaranja većine metala negativnije od date vrednosti, broj mogućih substrata za elektrokatalitičku reakciju redukcije kiseonika je znatno sužen. Pored ovog problema stabilnosti, za reakciju redukcije kiseonika vezani su i drugi značajni problemi. Jedan od najvećih je potreba raskidanja O-O veze (energija disocijacije molekulskog O_2 iznosi 494 kJ/mol) u cilju ostvarenja maksimalnog iskorišćenja u procesu četvoroelektronske redukcije.

U cilju analize strukturne osetljivosti reakcije redukcije kiseonika na površinama različitih metala i pripisivanja ovih efekata specifičnoj površinskoj hemiji, diskusiju treba fokusirati na analizu reakcionog mehanizma. Reakcija redukcije kiseonika je složena višeelektronska reakcija koja može uključivati veći broj elementarnih stupnjeva i odigravati se uz formiranje velikog broja reakcionih intermedijera. U literaturi je predložen veliki broj reakcionih puteva i mogućih mehanizama koji obuhvataju skoro sve do danas predložene reakcione intermedijere [35, 36]. U cilju analize uticaja prirode metala i pH vrednosti na reakciju redukcije kiseonika, više autora koristi nešto pojednostavljenu šemu predloženu od strane Wrobleva-e i saradnika [31]



1.8

Prema predloženom mehanizmu postoje dva moguća reakciona puta u redukciji kiseonika. Prvi je takozvani direktni put pri kome se kiseonik redukuje do vode, razmenom četiri elektrona bez formiranja vodonik peroksida kao intermedijera sa konstantom brzine k_1 . Drugi put pretpostavlja da se kiseonik prvo redukuje do peroksida, sa konstantom brzine reakcije k_2 , prenosom dva elektrona, a zatim mogućim prenosom još dva elektrona do vode (k_3). Direktni put koji podrazumeva razmenu četiri elektrona zahteva disocijaciju molekulskog kiseonika pre transfera prvog elektrona. S obzirom na veliku energiju disocijacije O_2 , ovaj reakcioni put favorizovan je na metalima kod kojih je energija interakcije M-O veoma jaka, ne manja od 250 kJ/mol . Međutim, metali sa veoma jakom vezom M-O imaju slabu aktivnost za reakciju redukcije kiseonika, zbog toga što se reakcija prekida formiranjem OH_{ad} , tj reakcija postaje ograničena brzinom desorpcije kiseoničnih vrsta sa površine. Energetski povoljniji reakcioni put je supekokso/perokso put, sa transferom prvog elektrona na molekul kiseonika. Energija disocijacije O_{2ad}^- i/ili O_{2ad}^{2-} je mnogo niža od energije disocijacije molekulskog kiseonika (za $\sim 100 \text{ kJ/mol}$), što ima za posledicu relativno brzu kinetiku redukcije kiseonika bez zahteva za jakom M-O vezom. Peroksidni intermedijer, adsorbovan na površini može i ne mora biti dalje redukovan do vode, zavisno od relativnog odnosa konstanti brzina k_4 i k_5 . Iako je sam mehanizam reakcije još uvek nepoznat, novija istraživanja pokazuju da je mehanizam koji obuhvata nastajanje vodonik peroksida kao intermedijera verovatniji put na čistim metalima [32-34]. U tom slučaju transfer prvog elektrona na adsorbovani kiseonik predstavlja spori supanj reakcije, a izraz za brzinu reakcije je dat sledećom jednačinom [32, 35, 36]

$$i = nFkC_{O_2}(1 - \theta_{ad})^x \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma \theta_{ad}}{RT}\right) \quad 1.9$$

gde je n broj razmenjenih elektrona, k je hemijska konstanta brzine reakcije, c_{O_2} koncentracija O_2 u rastvoru, θ_{ad} predstavlja pokrivenost površine svim adsorbovanim vrstama, x je broj aktivnih mesta za adsorpciju, r je parametar koji karakteriše brzinu promene Gibsove energije adsorpcije sa promenom stepena pokrivenosti površine adsorbovanim vrstama, a β i γ faktori simetrije

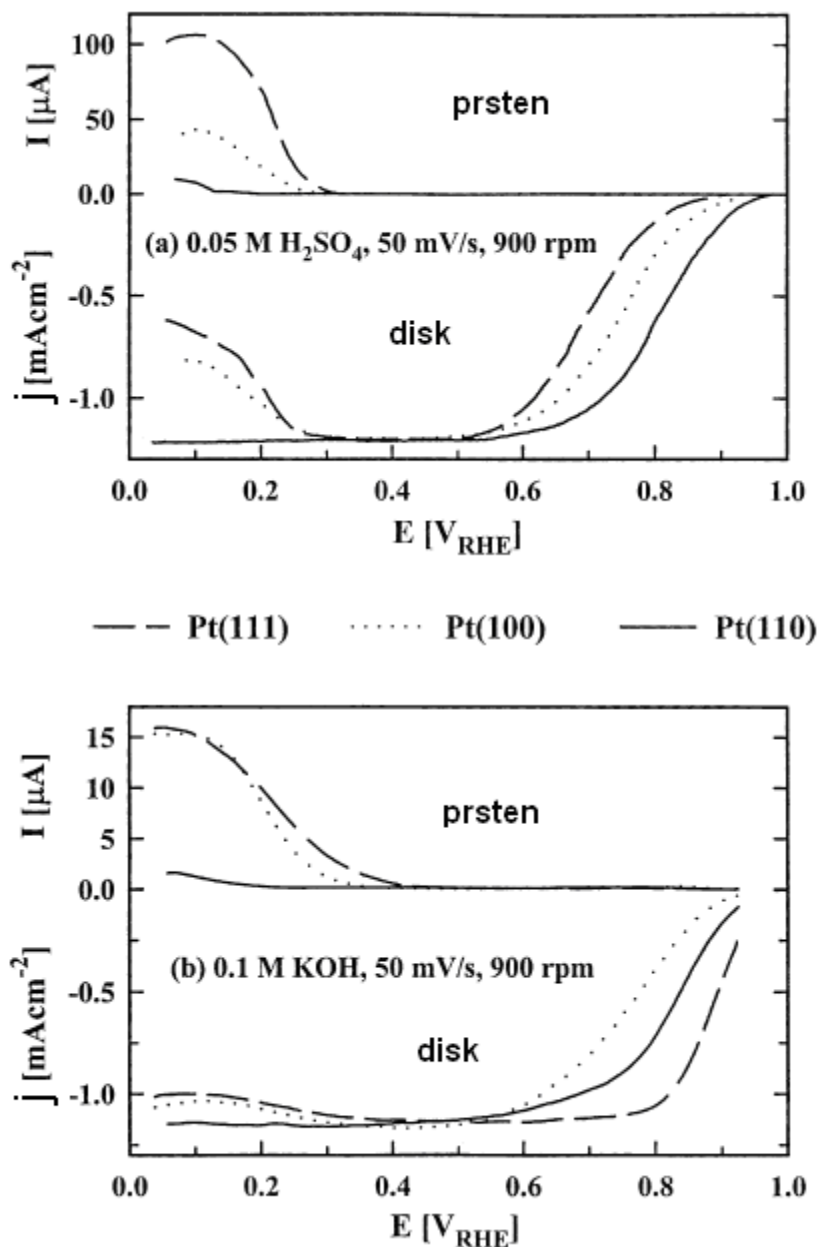
Međutim, ova jednačina se retko koristi pri kinetičkim analizama jer se tačan stepen pokrivenosti teško određuje, što pri većim stepenima pokrivenosti stvara veliku grešku u proračunu.

Od posebnog interesa je slučaj kada je promena slobodne energije adsorpcije reakcionog intermedijera O_{2ad} nezavisna od stepena pokrivenosti površine vrstama koje ne učestvuju direktno u reakciji. To znači da je u reakciji (jednačina 1.9) $r=0$, a drugi eksponencijalni član u ovoj jednačini postaje nezavistan od potencijala elektrode. Tada se za nagib Tafelovog dijagrama dobija vrednost

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \log j} \right) = -2 \frac{2.3RT}{F} \quad 1.10$$

Na sobnoj temperaturi, vrednost nagiba, pod ovim uslovima je *118 mV/dekadi*.

Na osnovu dosadašnjih ispitivanja utvrđena je strukturna osetljivost reakcije redukcije kiseonika na različitim kristalografskim ravnima platine [37, 38]. Strukturna osetljivost reakcije je posledica je strukturno osetljivih adsorpcija vodonika na potpotencijalima (H_{upd}) [38, 39], kiseoničnih čestica (OH_{ad}) [40] i anjona (HSO_4^- [38], Cl^- [41], Br^- [42]). Potrebno je istaći dva generalna zapažanja vezana za strukturnu osetljivost reakcije redukcije kiseonika na monokristalima platine: (i) ista energija aktivacije u kiselim i alkalnim rastvorima [34, 43], (ii) strukturna osetljivost je najizraženija u elektrolitima koji sadrže jako adsorbujuće anjone. Ovo je najbolje ilustrovano na slici 1.8, gde su date polarizacione krive redukcije kiseonika na tri niskoindeksne kristalne ravni platine u 0,05 M H_2SO_4 (a) i 0,1 M KOH (b) [44].



Slika 1.8 Polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika (disk, $0,283 \text{ cm}^2$) i polarizacione krive za oksidaciju H_2O_2 (prsten) na monokristalima platine u različitim elektrolitima [44]

Sa slike je očigledno da pH nema uticaja na reakciju redukcije kiseonika, tj. interval potencijala u kome je reakcija u kinetičkoj i mešovitoj kinetičko-diruzionoj kontroli isti je u oba elektrolita. Međutim, bitno je zapaziti da je u rastvoru $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ravan (111) najmanje aktivna, dok je u $0,1 \text{ M KOH}$ najaktivnija. Razlog deaktivacije u sumpornoj kiselini je specifična adsorpcija bisulfatnih anjona, gde je iz geometrijskih razloga ova adsorpcija izuzetno favorizovana. Iako adsorpcija bisulfata na monokristalima platine dovodi do

inhibicije reakcije, ona ne utiče na reakcioni mehanizam jer kako se može video sa slike, H₂O₂ nije detektovan na prstenu elektrode ni za jednu niskoindeksnu površinu u kinetički kontrolisanoj oblasti. Strukturna osetljivost u 0,1 M KOH javlja se usled strukturno osetljive adsorpcije hidroksilnih vrsta. Najmanji stepen pokrivenosti OH_{ad} je na Pt(111) površini, pa je otuda data orijentacija i najaktivnija za reakciju redukcije kiseonika u 0,1 M KOH. Stepenn pokrivenosti OH_{ad} sličan je za preostale dve ravni. Veća aktivnost ravni (110), objašnjava se morfologijom površine. Predloženo je da do adsorpcije OH na površini (110) dolazi uglavnom u otvorima, čime gornji atomi na površini ostaju slobodni za redukciju O₂. Ovo nije slučaj sa površinom (100), koja je zbog toga i najmanje aktivna za redukciju kiseonika u 0,1 M KOH.

1.2.1.3 Reakcija oksidacije CO na monokristalima Pt

Ugljenmonoksid predstavlja najprostiji C1 molekul koji se može elektrohemijski oksidovati u gorivom spregu koji radi na niskoj temperaturi. U H₂/O₂ (PEM) gorivom spregu on je uvek prisutan u gorivu (H₂) i deluje kao otrov. Reakcija oksidacije CO predstavlja i model reakciju u fundamentalnim istraživanjima elektrokatalize malih organskih molekula. Pri oksidaciji metanola i mravlje kiseline, koje su anodne reakcije u CH₃OH/O₂ i HCOOH/O₂ gorivim spregovima, dolazi do formiranja adsorbovanog ugljen monoksida (CO_{ad}) koji deluje kao katalitički otrov. Iz ovih razloga ponašanje CO_{ad} predstavlja temu mnogih naučnih istraživanja.

1.2.1.3.1 Površinske strukture CO_{ad} na Pt(111)

Wieckowski i saradnici [46, 47] su prvi detektovali ($\sqrt{3} \times 3$) i ($\sqrt{5} \times 3$) strukture CO_{ad} korišćenjem LEED tehnike na Pt (111). Stepenn pokrivenosti koji su pomenuti autori pronašli je veći nego stepenn pokrivenosti pri zasićenju u gasnoj fazi na sobnoj temperaturi.

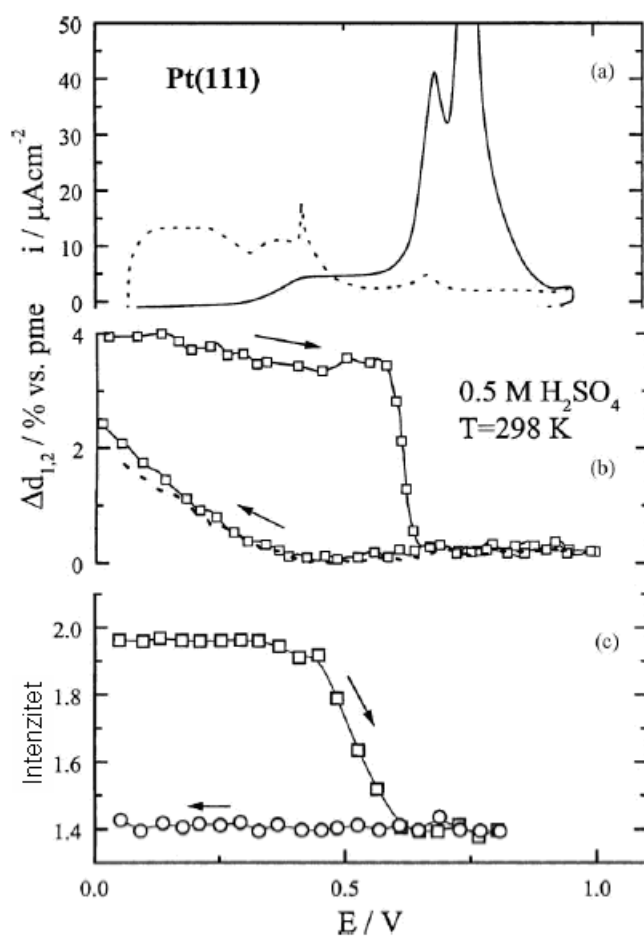
Posle ovih početnih ex-situ merenja usledio je veći broj in-situ studija adsorpcije CO na niskoindeksnim ravnima platine [48-50].

Prvu in-situ STM studiju o CO_{ad} na Pt(111) uradili su Oda i saradnici [48]. Nađene su četiri različite strukture u zavisnosti od potencijala i stepena pokrivenosti sa CO_{ad}. Pri zasićenju sa

CO_{ad} ($\theta=0.65$) na potencijalu od 0.55 (NHE) pronađena je kompleksna struktura $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$ i ($3 \times$

1) struktura sa stepenom pokrivenosti od $\Theta=0.6$. Pri nižim stepenima pokrivenosti nađena je i $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ struktura na potencijalu od $0,55 \text{ V}$ (NHE). Villegas i Weaver [49, 50] su takođe korišćenjem in-situ STM-a detektovali heksagonalnu, gusto pakovanu (2×2) -3CO strukturu na potencijalima nižim od $0,25 \text{ V}$ (SCE) sa stepenom pokrivenosti od $\Theta=0.75$. Na potencijalima iznad $0,0 \text{ V}$ pa sve do početka oksidacije CO pronađena je drugačija struktura sa $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^\circ$ -13CO jediničnom ćelijom i sa stepenom pokrivenosti $\Theta=0.68$. Nakon uklanjanja CO iz rastvora pronađena je na potencijalima ispod $0,2 \text{ V}$ još jedna struktura sa $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ jediničnom ćelijom.

Pored STM istraživanja, strukturni podaci o Pt(111)-COad sistemu su dobijeni i korišćenjem SXS tehnike [51, 52]. Pogodnost ove tehnike leži u mogućnosti paralelnog određivanja simetrije adsorbovanog sloja i njegovog uticaja na rekonstrukcione i relaksacione fenomene substrata. SXS rezultati zajedno sa polarizacionim krivama za oksidaciju monosloja CO u $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ su prikazani na slici 1.9



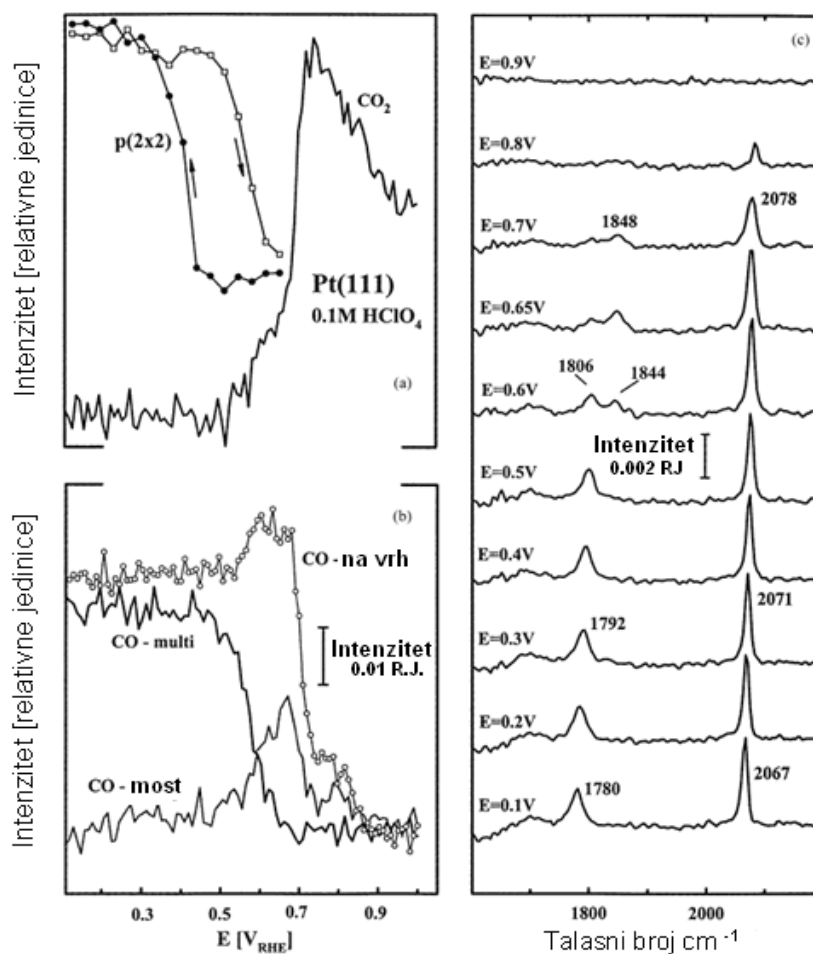
Slika 1.9 (a) Polarizaciona kriva za oksidaciju monosloja CO na Pt(111), (b) SXS mrenja za površinu prekrivenu sa CO (puna linija sa kvadraticima) i površinu bez CO (isprekidana linija) i (c) intenziteti X-zraka u funkciji potencijala

Potencijalna zavisnost relaksacije Pt(111) površine indukovane adsorbovanim CO na $0,05 V$ je prikazana na slici 1.9b. CO_{ad} dovodi do povećanja od 4% rastojanja površinskog sloja atoma platine u odnosu na sloj neposredno ispod površine što se ne može detektovati u slučaju kad na površini nije adsorbovan CO (relaksacija). Po uklanjanju CO iz rastvora na istom potencijalu nije zapažena razlika u relaksacionom fenomenu, što se smatra potvrdom ireverzibilne adsorpcije CO.

Nakon pomeranja potencijala pozitivnije od $0,05 V$, oksidacija CO_{ad} u predoksidacionom oblasti je praćena malom kontrakcijom površinskog sloja platinskih atoma, odnosno smanjenjem relaksacije površine [51]. Na potencijalima $\sim 0,6 V$ ekspanzija prvog sloja je znatno redukovana, da bi na potencijalima većim od $0,7 V$ rastojanje između prvog i drugog sloja atoma platine bilo gotovo identično onome koje poseduje površina Pt(111) bez prisustva CO.

Prilikom držanja potencijala na $0,05 V$ i kontinualnog dotoka CO u SXS ćeliju dobijena je p(2x2) struktura [53]. Ovako dobijena struktura je bila stabilna čak i kad je CO zamenjen sa azotom. Slika 1.9c pokazuje da je oblast potencijala u kome je stabilna p(2x2)-3CO struktura, osetljiva na oksidaciju male frakcije CO (15%) u odnosu na stepen pokrivenosti pri zasićenju. Nakon promene potencijala u katodnom pravcu na $0,6 V$ nije došlo do reformiranja p(2 x 2)-3CO. Ovakvo ponašanje pokazuje da struktura nije zavisna samo od potencijala. Međutim sa konstantnim natpritiskom CO u SXS ćeliju, eksperimenti su pokazali reverzibilnu pojavu i nestanak p(2 x 2)-3CO strukture, slika 1.9a. $\sqrt{19}$, $\sqrt{7}$ i $\sqrt{3}$ strukture CO_{ad} koje su detektovane korišćenjem STM-a nisu detektovane SXS-om. Lucas i saradnici [53] su zaključili da je p(2 x 2)-3CO jedina prisutna struktura.

Infracrvena reflekciona/absorpciona spektroskopija (IRRAS) je pružila važnu dopunu rezultatima dobijenim STM i SXS tehnikama. Pre svega treba pomenuti pionirska istraživanja Villegas-a i Weaver-a [49, 50]. Kao što je prikazano na slici 1.10 b i c, spektri za CO_{ad} na Pt(111) u $HClO_4$ imaju tri karakteristične Pt-CO frekvence ($2070 cm^{-1}$, $1780 cm^{-1}$ i $1840 cm^{-1}$). Frekvencija od $2070 cm^{-1}$ se pripisuje CO_{ad} na mestima na vrhu atoma platine (linerano vezan CO). Frekvencija od $1780 cm^{-1}$ se pripisuje multikoordiniranom CO_{ad} (CO vezan između tri atoma platine). Frekvencija od $1840 cm^{-1}$ pripisuje se CO_{ad} vezanom između dva atoma platine (koordinacija mosta).



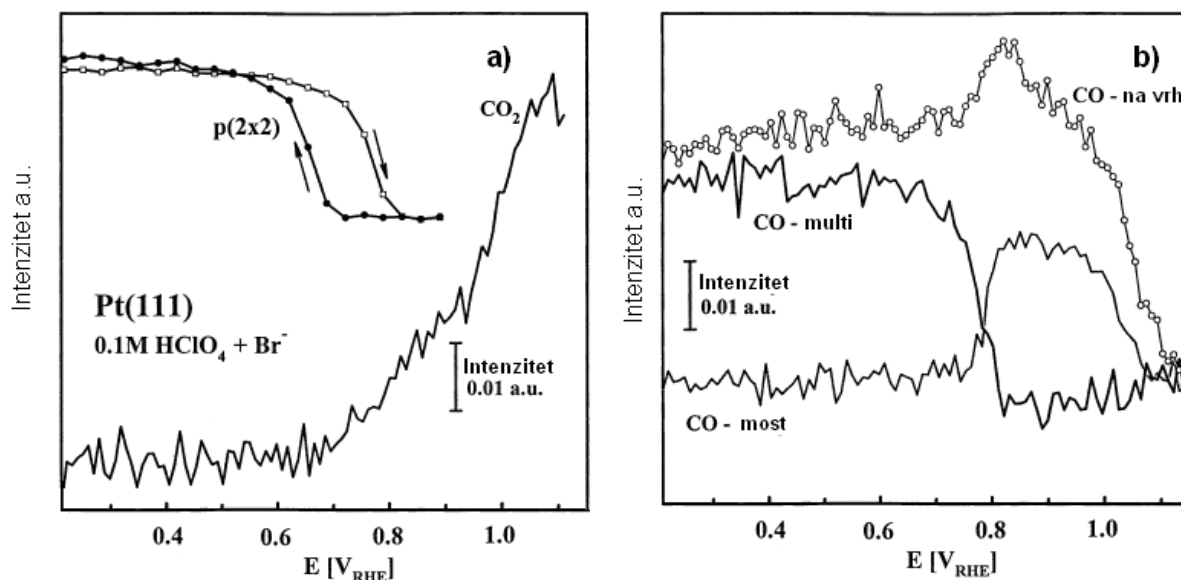
Slika 1.10 (a) Potencijalno zavisna stabilnost $p(2 \times 2)$ - $3CO_{ad}$ strukture na Pt(111) u 0,1 M $HClO_4$ u zasićenom rastvoru CO i količina nastalog CO_2 dobijena korišćenjem in-situ IRAS tehnike u funkciji potencijala; (b) integrisani inteziteti za CO_{ad} na vrhu atoma Pt, multikordinisanog CO_{ad} i CO_{ad} između dva atoma Pt (koordinacija mosta), u funkciji elektrodnog potencijala; (c) IRAS spektri dobijeni tokom Oksidacije CO na Pt(111) prikazani u obliku relativne reflektance ($\Delta R/R$)

Slika 1.10a pruža i kvantitativnu meru kolicine nastalog CO_2 na osnovu asimetrične O-C-O vibracije na 2343 cm^{-1} . Poređenjem sa slikom 1.9 b, CO_2 produkcija počinje istovremeno sa promenom mesta na kome je CO_{ad} vezan što ukazuje na činjenicu da je strukturna transformacija CO sloja izazvana oksidacijom CO_{ad} . Slika 1.10 pokazuje da oksidacija CO_{ad} na mestima na vrhu i relaksacija preostalog CO na mesta između dva atoma platine remeti preostali deo uređene $p(2 \times 2)$ - $3CO$ strukture, a što se može zaključiti i na osnovu smanjenja Bragg-ovog pika u ovom potencijalnom oblasti (slika 1.10a).

Na niskoindeksnim ravnima Pt (100) i Pt(110) nisu zapažene uređene strukture adsorbovanog sloja CO.

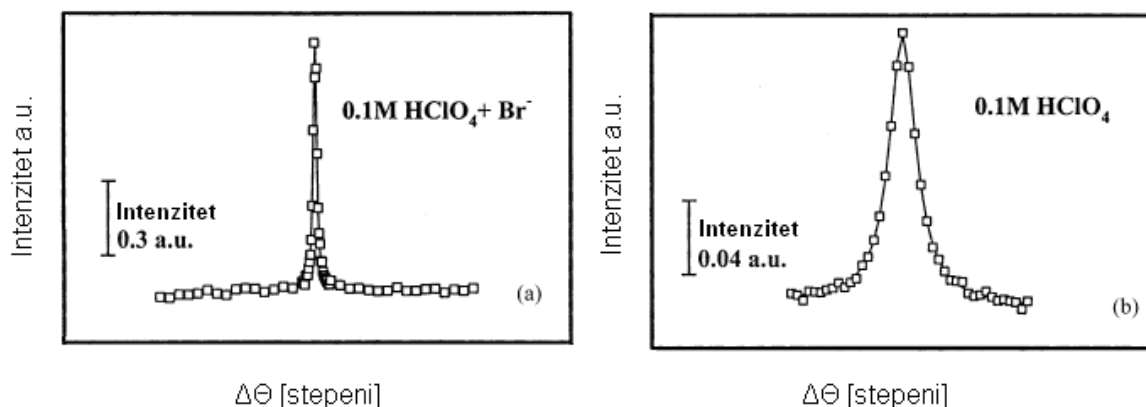
1.2.1.3.2 Uticaj anjona na stabilnost CO_{ad} strukture na površini Pt(111)

Anjoni iz elektrolita utiču na stabilnost $p(2 \times 2)$ -3CO strukture. Kombinovani rezultati SXS/IRRAS merenja za sistem Pt(111)-CO_{ad} dati su na slici 1.11.



Slika 1.11 Potencijalno zavisna stabilnost $p(2 \times 2)$ -3CO_{ad} strukture na Pt(111) u $0,1 M HClO_4 + 10^{-3} M Br^-$ u CO zasićenom rastvoru i odgovarajuća CO_2 produkcija; (b) integrisani intenziteti za CO_{ad} na vrhu atoma Pt, multikordinisanog CO_{ad} i CO_{ad} između dva atoma Pt u funkciji elektrodnog potencijala

U perhlornoj kiselini koja sadrži Br^- , aktivna mesta na površini (defekti) su blokirana sa Br_{ad} što ima za posledicu stabilnost $p(2 \times 2)$ -3CO strukture do viših potencijala ($0,9 V$). Slika 1.11 pokazuje veličine uređenih domena $p(2 \times 2)$ -3CO strukture u čistoj $HClO_4$ i u $HClO_4 + 10^{-3} M Br^-$.



Slika 1.12 Pozicije pikova za $p(2 \times 2)$ -3CO strukturu na Pt(111) u (a) $0,1M HClO_4 + 10^{-3} M Br^-$ i (b) $0,1M HClO_4$

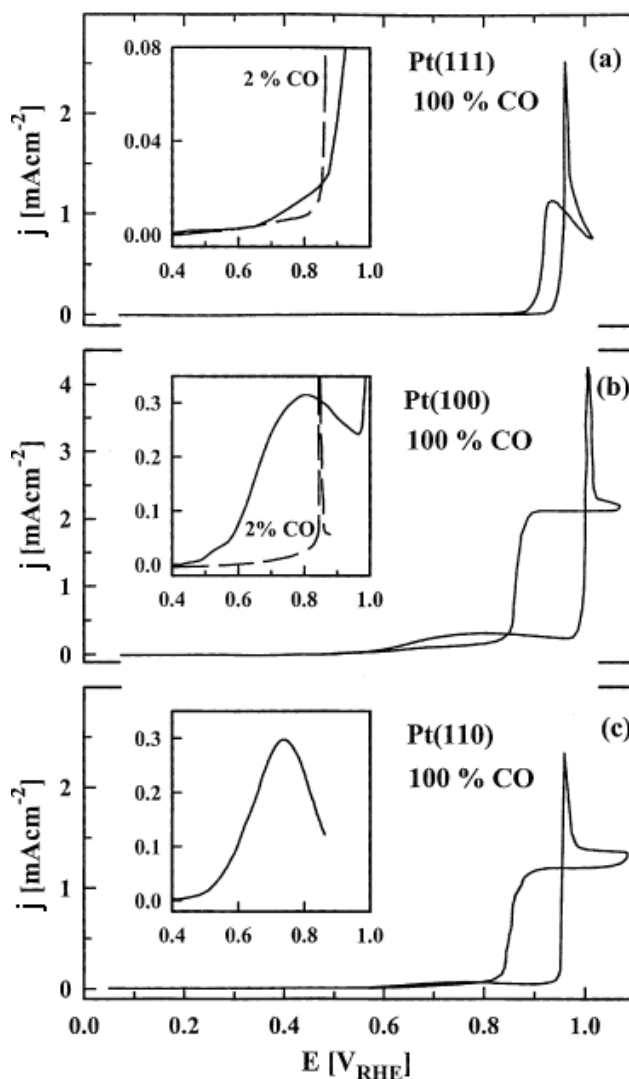
Sa slike se može videti da sa smanjenjem aktivnosti površine za oksidaciju CO, raste veličina uređenih domena $p(2 \times 2)$ -3CO strukture ($14 \text{ nm} - \text{HClO}_4$, $35 \text{ nm} - \text{HClO}_4 + \text{Br}^-$). Ovo se može objasniti činjenicom da je stabilnost i veličina domena uređenog sloja CO_{ad} određena kompeticijom OH i anjona za defektna mesta na površini Pt(111) površine [54].

1.2.1.3.2 Kinetika elektrohemijske oksidacije CO

Kao i u slučaju heterogene katalize, cilj elektrokatalize je da se povežu mikroskopski detalji vezani za adsorpciju intermedijera na površini sa makroskopski izmerenom brzinom reakcije. Do sada su autori pokušali da uspostave relaciju između energije adsorpcije i brzine reakcije preko klasične teorije prelaznog stanja. Nažalost, ovakav pristup ima velikih poteškoća iz razloga što je adsorpcija CO na sobnoj temperaturi ireverzibilan proces kao i zbog uskog temperaturnog opsega u kojem se mogu vršiti ispitivanja u vodenim rastvorima. Zbog navedenih razloga vrednost za energiju adsorpcije CO na Pt elektrode se ne može izmeriti. Međutim, podaci dobijeni korišćenjem UHV tehnike se mogu uzeti i primeniti na elektrohemijske sisteme. Na osnovu UHV merenja mogu se izvući neka pravila. Energija adsorpcije CO na Pt monokristalima u velikoj meri zavisi od stepena pokrivenosti površine [55]. Ova zavisnost kod monokristala Pt potiče uglavnom od adsorbat-adsorbat repulzija a ne od površinske heterogenosti [55]. Energije adsorpcije CO su relativno nezavisne od površinske strukture substrata.

U elektrohemijskom sistemu mogu se razlikovati dve forme CO_{ad} na površini Pt(111) [56]. CO_{ad} sa malom energijom adsorpcije se naziva „slabo adsorbovano stanje“, dok se CO_{ad} koji karakteriše viša energija adsorpcije naziva „jako adsorbovano stanje“. Treba napomenuti da u ravnotežnim uslovima slabo i jako adsorbovano stanje ne postoje istovremeno na površini. Iz tih razloga pri visokim stepenima pokrivenosti ($\theta_{\text{CO}}=0.65$) usled repulzivnih interakcija kompletan CO_{ad} na površini je u formi slabo adsorbovanog stanja. Prilikom smanjivanja θ_{CO} oksidacijom, dolazi do relaksacije preostalih CO_{ad} molekula u sloj koji se sastoji od CO_{ad} u formi jako adsorbovanog stanja. Koncept ove dve forme CO_{ad} su ključ za razumevanje elektrohemije CO i struktura CO_{ad} na površini Pt(hkl).

Na slici 1.13 su prikazane polarizacione krive za oksidaciju CO u rastvoru $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na monokristalima platine.



Slika 1.13 Polarizacione krive za CO oksidaciju na (a) Pt(111)-(1x1), (b) Pt(100)-(1x1) i (c) Pt(110)-(1x2) u 0,5M H₂SO₄, v=20mV/s [57]

Na slici 1.13 mogu se uočiti dve potencijalne oblasti u kojima se oksiduje CO. Oblast potencijala u kom se oksidacija odvija preko slabo adsorbovanog stanja CO - predoksidaciona oblast [58, 59] i oblast potencijala u kojoj se elektrooksidacija odvija preko jako adsorbovanog stanja CO - glavna oksidaciona oblast. U glavnoj oksidacionoj oblasti brzina oksidacije CO postaje potpuno kontrolisana difuzijom CO do površine elektrode. Makroskopska karakterizacija slabo adsorbovanog stanja se na mikroskopskom nivou može povezati sa p(2x2)-3CO strukturom CO_{ad} sloja. U predoksidacionoj oblasti brzina oksidacije CO zavisi od strukture površine i raste u sledećem nizu Pt(111) < Pt(110) < Pt(100). Treba napomenuti da sa smanjenjem parcijalnog pritiska dolazi do smanjenja brzine Oksidacije CO u ovoj oblasti, što se manifestuje pozitivnim redom reakcije u odnosu na parcijalni pritisak

CO (slika 1.13). U slučaju da se parcijalni pritisak CO smanji potencijal glavne oksidacione oblasti se pomera negativno što se manifestuje negativnim redom reakcije. Iako se priroda CO_{ad} menja u funkciji potencijala, predloženo je da se na svim potencijalima reakcija odigrava prema Langmuir-Hinshelwood (L-H) mehanizmu [56].

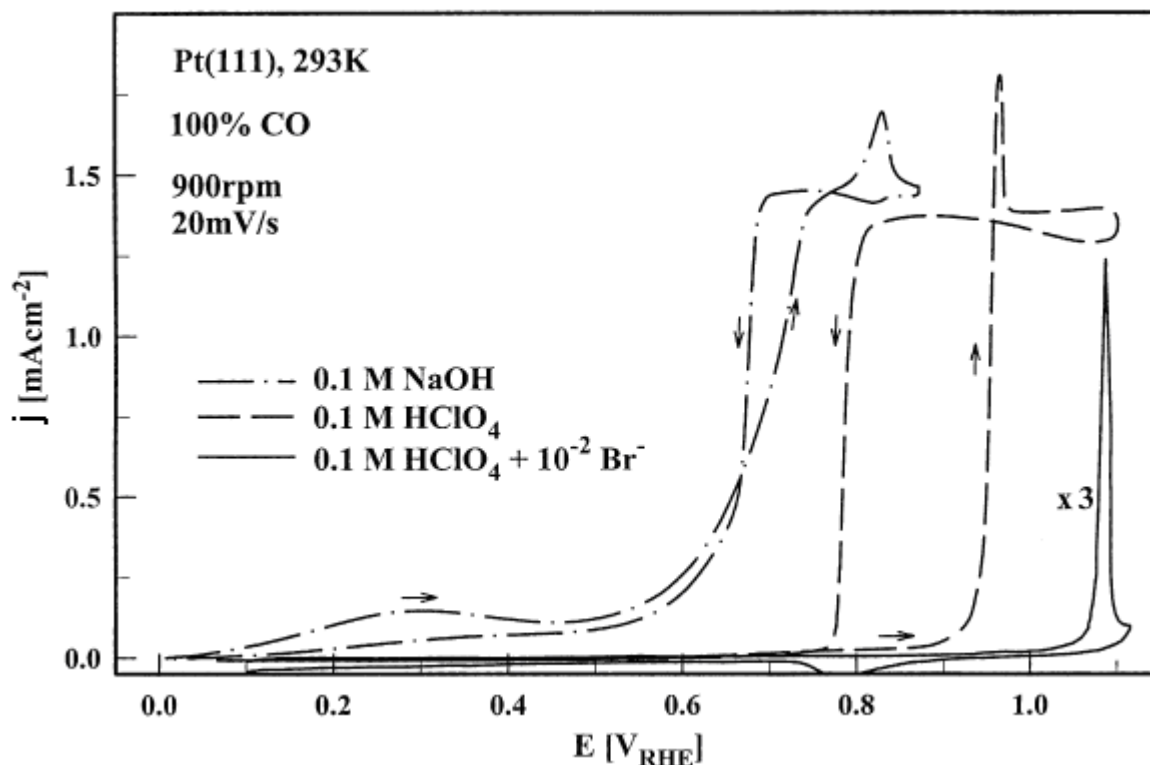


Kompetitivna adsorpcija CO_{ad} i OH_{ad} na istim adsorpciona mestima dovode do negativnog reda reakcije dok nekompetitivna adsorpcija odnosno adsorpcija CO i OH na različitim aktivnim mestima dovodi do pozitivnog reda reakcije. U preoksidacionoj oblasti pozitivan red reakcije je indikacija nekompetitivne adsorpcije CO i OH, dok je u glavnoj oksidacionoj oblasti negativan red reakcije indikacija kompetitivne adsorpcije CO i OH. U oblasti glavne oksidacije stepen pokrivenosti OH_{ad} i CO_{ad} se drastično menja sa promenom potencijala i obrnuto je proporcionalan potencijalu sto je indikacija kompetitivne adsorpcije.

Bergelin i saradnici [60, 61] su predložili drugačiji model za oksidaciju CO. Prema njihovoj pretpostavci, u predoksidacionoj oblasti oksidacija CO se ne može odvijati prema L-H mehanizmu već prema Eley-Rideal-ovom (E-R), odnosno reakcijom CO_{ad} i „aktiviranim“ molekulima vode u oblasti dvojnog sloja.

Uticao anjona iz elektrolita na kinetiku oksidacije CO se može videti poređenjem polarizacionih krivih za oksidaciju CO na Pt(111) u različitim elektrolitima. Slika 1.14 pokazuje da aktivnost Pt(111) raste u sledećem nizu HClO₄+Br⁻ << HClO₄ << NaOH [54].

Početak predoksidacione oblasti se smatra da predstavlja oblast H_{upd}. Ako važi L-H mehanizam katalitička aktivnost u H_{upd} oblasti podrazumeva da je u alkalnoj sredini OH_{ad} prisutan na potencijalima ispod 0,2 V (RHE), a što bi se manifestovalo porastom Pt-OH_{ad} veze za oko 70-80 kJ/mol. Predloženo je da se adsorpcija OH sa većom jačinom veze odvija na defektnim mestima na površini Pt(111). Na osnovu ove pretpostavke relativno mala brzina reakcije u predoksidacionom oblasti se može objasniti malim brojem defekata na Pt(111) površini. Sa druge strane, na Pt(100) površini broj defekata je veći tako da je aktivnost u istoj oblasti mnogo veća nego u slučaju Pt(111) [62].



Slika 1.14 Polarizacione krive za oksidaciju CO na Pt(111) u 0.1M HClO₄+10⁻³ M Br⁻, 0,1M HClO₄ i 0,1M NaOH [53]

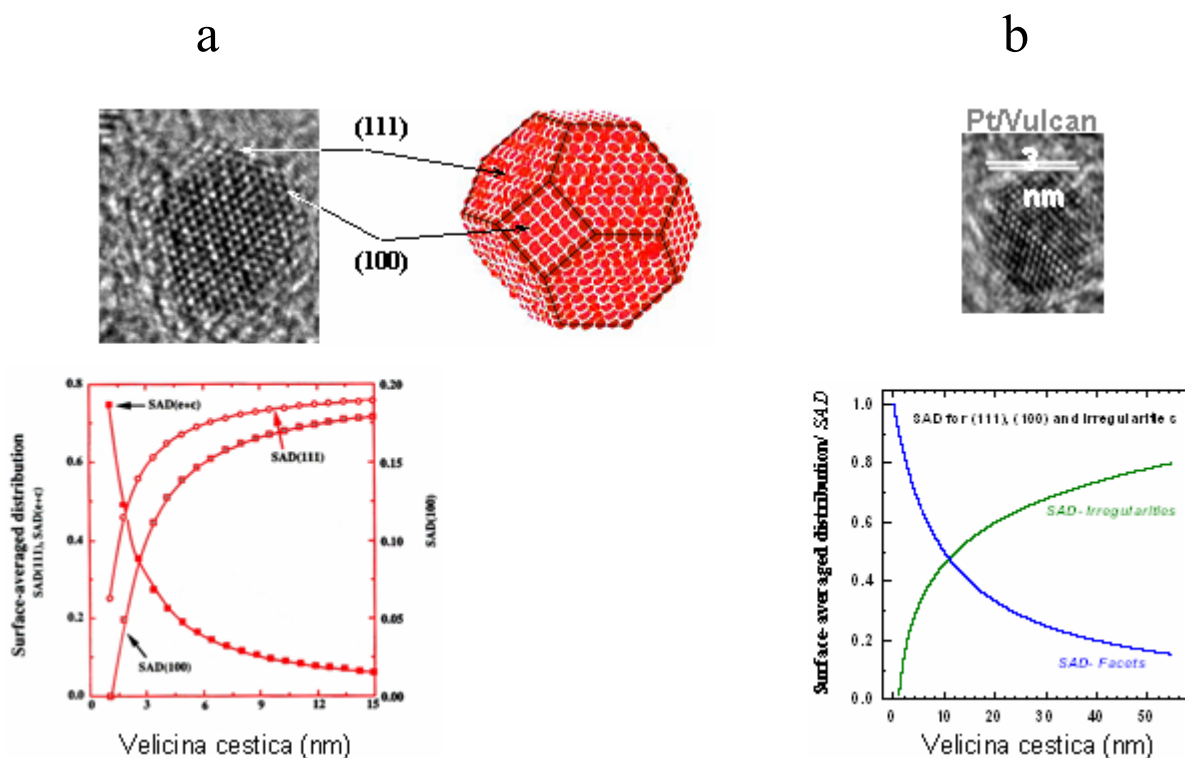
Efekat pH na brzinu oksidacije CO proizilazi iz pH zavisne adsorpcije OH na defektima na površini. Studije o oksidaciji CO u UHV sistemima su pokazala da se uklanjanje CO_{ad} oksidacijom odvija između kiseonika preferencijalno adsorbovanog na stepenicama i CO adsorbovanog na terasama [63]. U kiseloj sredini anjoni blokiraju aktivna mesta za adsorpciju OH. Lebedeva i saradnici [64] su pokazali ispitivanjem oksidacije CO na monokristalnim elektrodama sa stepenicama da početni potencijal reakcije raste u nizu Pt(553)<Pt(554)<Pt(111) i da reakcija počinje oksidacijom CO adsorbovanim na terasama u blizini stepenica sa OH adsorbovanim na stepenicama.

1.2.2 Reakcije na nanokatalizatorima Pt

Zavisnost katalitičkih osobina metalnih nanočestica od njihove veličine (efekat veličine čestica) ima važnu ulogu u izboru katalizatora u gorivim spregovima. Pošto se elektronske osobine metalnih čestica u rasponu veličina od 1-10 nm, koje se koriste za nanokatalizatore u gorivim spregovima, ne razlikuju od osobina mase metala [65, 66] istraživanja su fokusirana

na varijacije površinske strukture nanočestica tj. odnosa faseta i defekata od njihove veličine. Nema idealnog modela koji bi odgovarao tačnoj konfiguraciji nanočestica. Danas se koriste dva modela [67, 68]. Prvi model podrazumeva idealnu nanočesticu, a drugi realnu. Oba ova modela podrazumevaju da je za PCK metalnu rešetku platine oblik nanočestica kuboektaedralan. Strukturu nanočestice čine fasete orijentacije (111) i (100) sa ivicama i uglovima orijentacije (110).

Razlika između ovih modela je što idealna nanočestica ima ravne fasete (slika 1.15 a), dok defektna mesta predstavljaju ivice i stepenice. Realna čestica pored ivica i stepenica poseduje i defekte na fasetama (slika 1.15 b).



Slika 1.15 (a) idealna i (b) realna nanočestica

1.2.2.1 Oksidacija CO nanokatalizatorima Pt

Oksidacija CO na Pt nanokatalizatorima je intezivno ispitivana poslednjih godina korišćenjem elektro hemijskih i spektroskopskih tehnika. Za nanokatalizatore najčešće je korišćena platina nanosena na uglj razvijene površine [69-71] ili elektrohemijski deponovana na podlogu od zlata [72, 73] ili staklastog ugljenika [74- 77]. Rezultati su pokazali da su

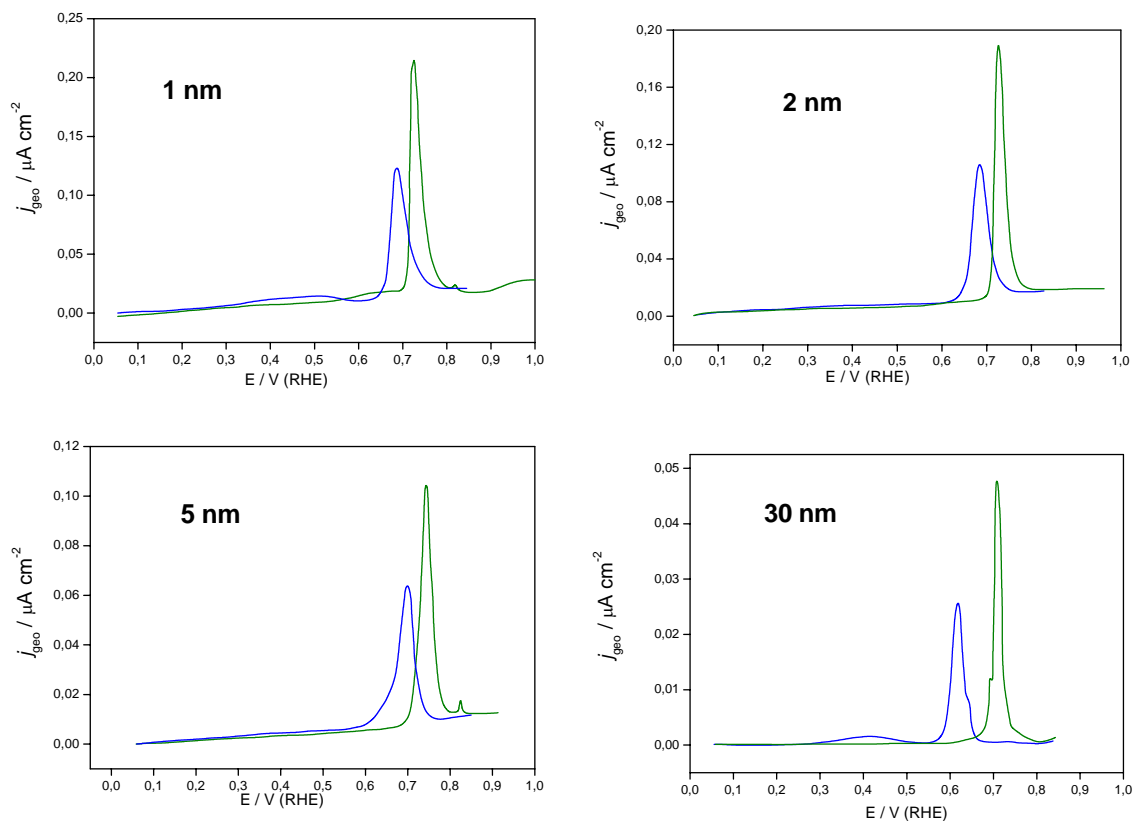
nanokatalizatori manje aktivni od monokristalnih platinskih elektroda. Pretpostavlja se da je razlog tome veći udeo uglova i stepenica koje adsorbuju CO i OH, oba reakciona intermedijera, i jača veza CO i OH sa Pt [65, 78, 79]. Takođe je pokazano da su aglomerati Pt znatno aktivniji od izolovanih nanočestica [75]. I distribucija veličine čestica tj udeo čestica različite veličine od prosečne utiče na efektivnu aktivnost nanokatalizatora [76].

Istraživanja pokazuju da aktivnost Pt nanokatalizatora opada sa smanjenjem veličine čestica. Ovi zaključci su doneti u ispitivanju oksidacije monosloja CO i nisu u saglasnosti sa predloženim L-H mehanizmom reakcije [80] kao ni sa zavisnošću jacine veze kiseoničnih čestica sa platinom od veličine Pt čestica [81, 82]. Zbog toga je predložen drugi reakcioni mehanizam i to Eley-Rideal [72]. Međutim, DFT kalkulacije (density functional theory) su pokazale da početak reakcije može da bude iniciran disocijativnom adsorpcijom vode u „šupljinama“ koje se nalaze u blizini adsorbovanog CO i pod uslovima velike pokrivenosti površine sa CO_{ad} [83]. Efekat uticaja veličine Pt čestica na katalitička svojstva je ispitivan i hronoamperometrijski pri čemu je oblik krive oksidacije monosloja CO modelovan korišćenjem takozvanog modela aktivnih mesta [77]. Ovaj model podrazumeva da aktivnost Pt čestica zavisi od mobilnost adsorbovanog CO i da su male čestice manje aktivne zbog manje mobilnosti CO_{ad}. Ovaj model ne podrazumeva kompetitivnu adsorpciju anjona sa OH česticama [84], niti postojanje defekata koji mogu po analogiji sa monokristalnim Pt elektrodama da budu aktivni centri za OH adsorpciju [85].

Na postojanje defekata i njihovu ulogu u elektrohemijским reakcijama na Pt nanokatalizatorima su ukazali Satler i Ross [86]. Oni su pokazali da Pt nanočestice nisu idealno kuboektaedralne i da imaju hrapavu površinu sa mnoštvom različitih defekata. Arenc i saradnici [69] su ispitivali promenu aktivnosti Pt nanokatalizatora u zavisnosti od eksperimentalnih uslova koji određuju postojanje ili uklanjanje defekata sa površine. Oni su koristili dve eksperimentalne procedure za formiranje i oksidaciju monosloja CO na Pt nanočesticama dimenzija 1, 2, 5 i 30 nm. Prva tri katalizatora su katalizatori dobijeni deponovanjem Pt na ugalj razvijene površine, Pt-C (proizvođač Tanaka), dok je drugi tip katalizatora dobijen nanošenjem platine na organski nosač (proizvođač 3M). Efektivna veličina čestice ovog katalizatora je procenjena na 30 nm na osnovu količine naelektrisana potrebne za formiranje monosloja adsorbovanog vodonika.

Prva procedura pripreme je podrazumevala cikliziranje katalizatora u kiselom rastvoru pre adsorpcije CO na 0,05 V (metoda I), a druga cikliziranje u kiselom rastvoru zasićenom sa CO pre adsorpcije CO na 0,05 V (metoda II)

Na slici 1.16 su prikazani voltamogrami dobijeni pri oksidaciji monosloja CO na elektrodama pripremljenim na pomenute načine.



Slika 1.16 Poređenje polarizacionih krivih za oksidaciju monosloja CO snimljenih na Pt nanokatalizatorima različite prosečne veličine čestica nakon: cikliziranja u čistom kiselom rastvoru (plava liniji) i cikliziranja u kiselom rastvoru zasićenom sa CO -(zeleno kriva)

Pik za oksidaciju monosloja CO u slučaju kada su elektrode pripremljene metodom II je pomećen ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na pik za elektrode pripremljene korišćenjem metode pripreme I. Manja aktivnost elektroda pripremljenim po metodi II je objašnjena uklanjanjem defekata sa površine cikliziranjem u CO zasićenom rastvoru. Pozicija pikova na voltamogramima za elektrodu pripremljenu metodom I se ne menja na česticama od 1 i 2 nm ali se pomera ka pozitivnijim potencijalima na česticama sa prosečnom veličinom od 5 nm. Najaktivniji je katalizator sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm uz napomenu da je proizveden na drugačiji način od katalizatora sa prosečnom veličinom čestica od 1, 2-3 i 5 nm. Primena in situ IRAS tehnike je pokazala da aktivnost katalizatora zavisi od veličine čestica. Treba napomenuti da iako je ukazano na postojanje defekata, njihova priroda nije utvrđena.

1.2.2.2 Oksidacija i izdvajanje vodonika na nokatalizatorima Pt

Oksidacija i izdvajanje vodonika su veoma brze reakcije i zbog toga je teško eksperimentalno utvrditi zavisnost od veličine čestica Pt, našta ukazuje i nedostatak literaturnih podataka.

Durand [87] tvrdi da efekat difuzije koji je značajan u ovoj reakciji onemogućava ispitivanje uticaja veličine čestica na reakcije oksidacije i izdvajanja vodonika.

1.2.2.3 Redukcija kiseonika nanokatalizatorima Pt

Pregled eksperimentalnih rezultata dobijenih u istraživanju efekta veličine Pt čestica na kinetiku redukcije kiseonika prezentirao je Kinoshita [67] u svom revijalnom radu. Njegov zaključak je da takav efekat postoji i da se bazira na strukturnoj osetljivosti tj. na zavisnosti od geometrije površine. Koristeći model Pt nanočestica on je ukazao da se relativna koncentracija površinskih atoma na fasetama ili na uglovima i ivicama menja značajno sa smanjenjem veličine čestica od 10 nm do 1 nm . Međutim ovakav čisto geometrijski pristup se pokazao neprihvatljiv za objašnjenje zašto su fasete (111) najaktivnije za redukciju kiseonika u KOH, a najmanje aktivne za isti proces u H_2SO_4 , iako je u oba elektrolita zapažen isti trend opadanja aktivnosti katalizatora sa opadanjem veličine čestica.

Watanabe [88] tvrdi da međusobno rastojanje Pt čestica a ne veličina čestica određuje aktivnost katalizatora. Sa ovakvim stavom se ne slaže Giordano [89].

Takasu [81] predlaže da je poreklo efekta veličine čestica jača interakcija kiseonika sa manjim česticama. Do sličnog zaključka je došao Mukerjee [82]. On tvrdi da jača adsorpcija OH na manjim česticama u znatnoj meri inhibira reakciju.

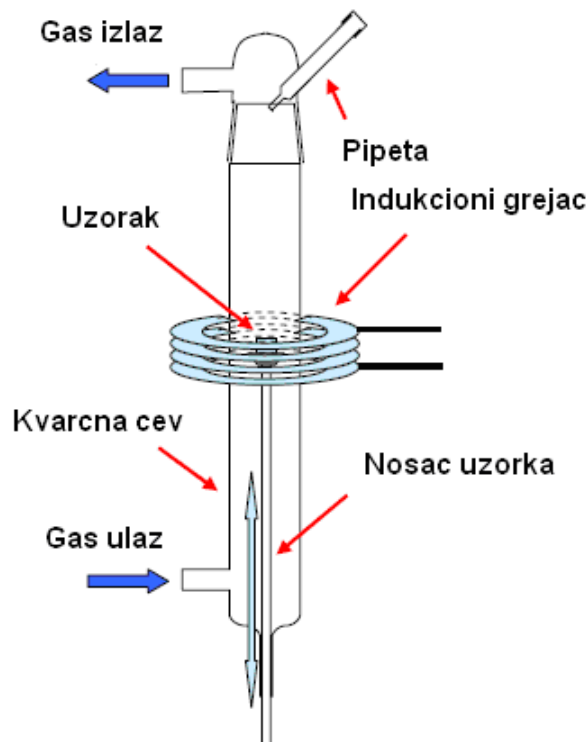
Mayhofer [71] je povezao povećanje oksofilnosti manjih Pt čestica sa smanjenjem aktivnosti zbog blokiranja aktivnih mesta sa OH_{ad} što dovodi do inhibiranja adsorpcije O_2 u kiselim elektrolitima.

2 Eksperimentalni deo

2.1 Priprema monokristalnih Pt elektroda

Najčešće korišćena metoda pripreme površine Pt monokristala, pored UHV-a, je žarenje u plamenu vodonika, koju je razvio Clavilier [90]. Zagrevanjem kristala korišćenjem smeše H_2 /vazduh ili H_2/O_2 , sa površine se uklanjaju adsorbovane organske i neorganske nečistoce i omogućava se atomima da nađu svoje ravnotežne pozicije. Međutim, postoji nekoliko nedostataka ove metode. Naime, korišćenjem tehnike žarenja u plamenu vodonika ne može se precizno kontrolisati ni temperatura do koje se kristal zagreva ni atmosfera u kojoj se kristal nalazi prilikom zagrevanja. Kako upravo ova dva parametra imaju presudan uticaj na morfologiju površine, rezultat će biti slabija reproduktivnost.

Kako bi se prevazišli ovi nedostaci sastavljena je aparatura prikazana na slici 2.1 za metodu pripreme uzoraka indukcijom zagrevanjem



Slika 2.1 Aparatura za indukciono zagrevanje

Uzorak se postavlja u držač u obliku čašice, izrađen takođe od platine, koji se nalazi u kvarcnoj cevi kroz koju se produvava gas. Propuštanjem promenljivih struja kroz bakarni namotaj formira se magnetno polje koje indukuje Eddy-jeve struje u uzorku. Indukovane

struje zagrevaju uzorak bez direktnog kontakta između bakarnog namotaja i kristala. Tokom zagrevanja kroz cev se propusta smeša H₂/Ar, dok se tokom hlađenja koristi čist H₂. Nakon hlađenja kristal se pomera naviše do pipete kojom se nanosi kap vode zasićene vodonikom. Na ovaj način kristal je zaštićen od nečistoca koje se mogu adsorbovati na površinu prilikom transfera za dalje analize.

Prednost ove tehnike u odnosu na do sada korišćenu tehniku žarenja u plamenu vodonika je visoka reproduktivnost usled strogo kontrolisanih uslova u toku žarenja (atmosfera i temperatura) i naknadnog hlađenja (atmosfera).

2.2 Eksperimentalne tehnike

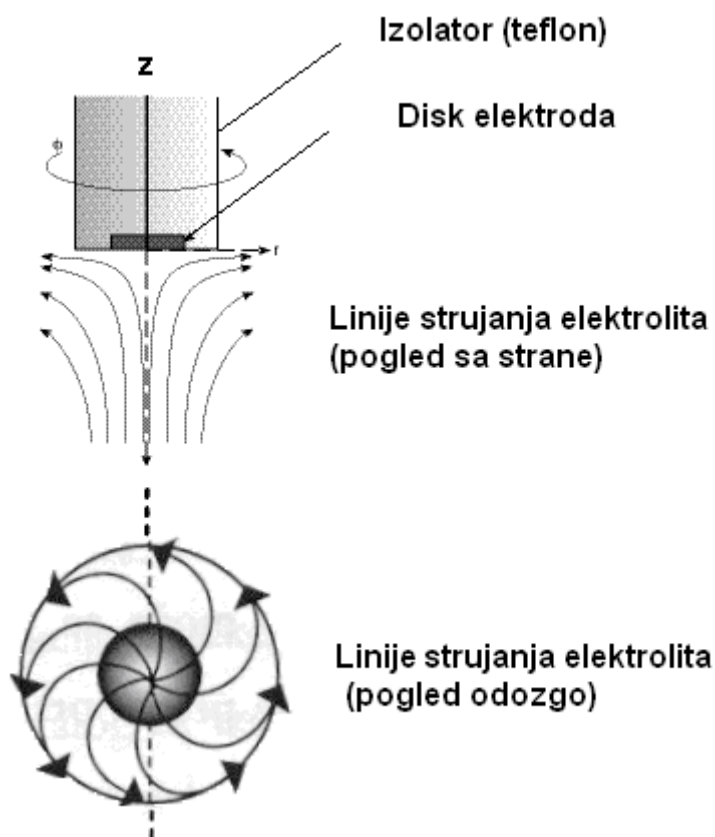
Korišćene su sledeće tehnike: ciklična voltometrija, skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM), infracrvena adsorpciona spektroskopija sa Fourie-ovim transformacijama (IRAS), površinska difrakcija X-zraka (SXS), transmisiona elektronska mikroskopija i transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (TEM i HRTEM) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

2.2.1 Elektrohemijske metode

Za karakterizaciju površine katalizatora i praćenje katalitičke aktivnosti korišćena je metoda ciklične voltetrije. Elektrohemijska merenja su urađena korišćenjem rotirajuće disk elektrode (RDE). Ove metode spadaju u tzv. hidrodinamičke metode tj metode koje uključuju konvektivan transport mase od i prema elektrodi. Jedna od najvažnijih prednosti hidrodinamičkih metoda je ta da brzina konvektivnog transfera mase ka elektrodi po veličini prevazilazi kinetiku prostog procesa difuzije, što dovodi do toga da je relativni doprinos transfera mase, u odnosu na transfer naelektrisanja, ukupnoj kinetici procesa mnogo manji nego u slučaju proste difuzije kod stacionarnih elektroda. Ovo je od posebnog značaja kod ispitivanja elektrohemijskih reakcija kao što su reakcije oksidacije vodonika, oksidacije ugljen monoksida i reakcije redukcije kiseonika, s obzirom na jako malu rastvorljivost ovih gasova u vodenim rastvorima na sobnoj temperaturi ($10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$).

Rotirajuća disk elektroda (RDE) sastoji se iz glatke kružne cilindrične elektrode čije su ivice obavijene izolacionim materijalom, pri čemu je samo čeona površina izložena elektrolitu

i predstavlja radnu površinu elektrode. Normala na radnu površinu, na slici 2.2 označena sa z, predstavlja osu rotacije.



Slika 2.2 Šematski prikaz konstrukcije rotirajuće disk elektrode (RDE)

Za vreme rotacije, elektroda deluje kao pumpa, usisavajući elektrolit na površinu i radijalno ga vraćajući u rastvor. Linije strujanja elektrolita u blizini površine elektrode imaju oblik predstavljen na slici 2.2.

Granična difuziona struja na RDE elektrodi zavisi od ugaone brzine rotacije elektrode (ω) prema Levich-evoj jednačini

$$I_d = 0.620 \cdot n \cdot A \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} = B \cdot c_0 \cdot \omega^{1/2} \quad (2.1)$$

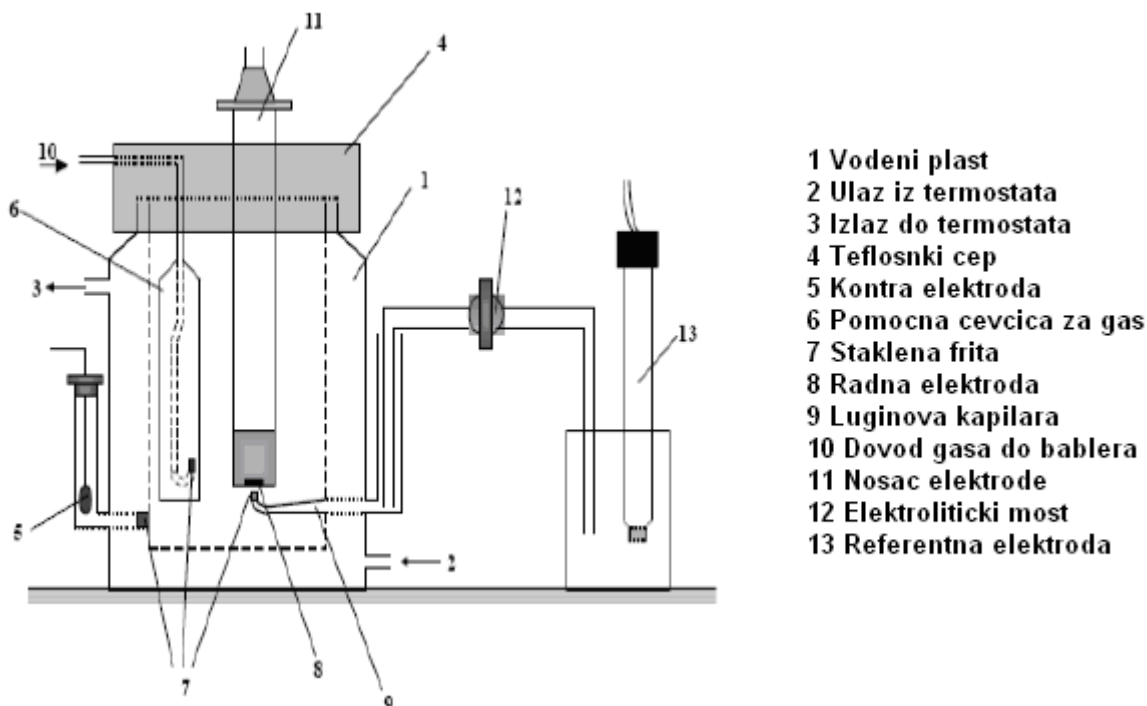
koja za razliku od jednačine koja opisuje graničnu difuzionu struju na stacionarnim elektrodama, ne sadrži vremensku promenjivu i koja je određena samo brzinom rotacije elektrode. U poslednjem izrazu B označava tzv. Levich-evu konstantu.

Kada se radi o veoma niskim koncentracijama reaktanata, vremenski nezavisna mala debljina difuzionog sloja na RDE rezultuje većim vrednostima, konstantnih gustina struja u poređenju sa stacionarnim elektrodama.

Nedostatak metode rotirajuće disk elektrode je taj što reverzibilan tok reakcije na istoj elektrodi nije moguć, s obzirom da se proizvod elektrodne reakcije konstantno uklanja sa površine diska. Kod RDE obrnuti smer polarizacija elektrode, pod uslovom da je brzina polarizacije dovoljno mala, daje istu polarizacionu krivu.

2.2.1.1 Elektrohemijska aparatura

Sva elektrohemijska merenja su urađena u elektrohemijskoj ćeliji sa tri odvojene komore prikazanoj na slici 2.4.



Slika 2.4 Šematski prikaz elektrohemijske ćelije sa tri komore

Potencijal je meren između radne elektrode i referentne elektrode dok je struja tekla između radne i pomoćne elektrode. Zahvaljujući visokoj ulaznoj impedansi korišćenog uređaja tj potenciostata (Autolab PGSTST30) gotovo nikakva struja nije proticala kroz referentnu elektrodu čime je potencijal održavan na konstantnoj vrednosti tokom eksperimenta. Potencijal koji je meren između radne i referentne elektrode se sastoji od dve komponente.

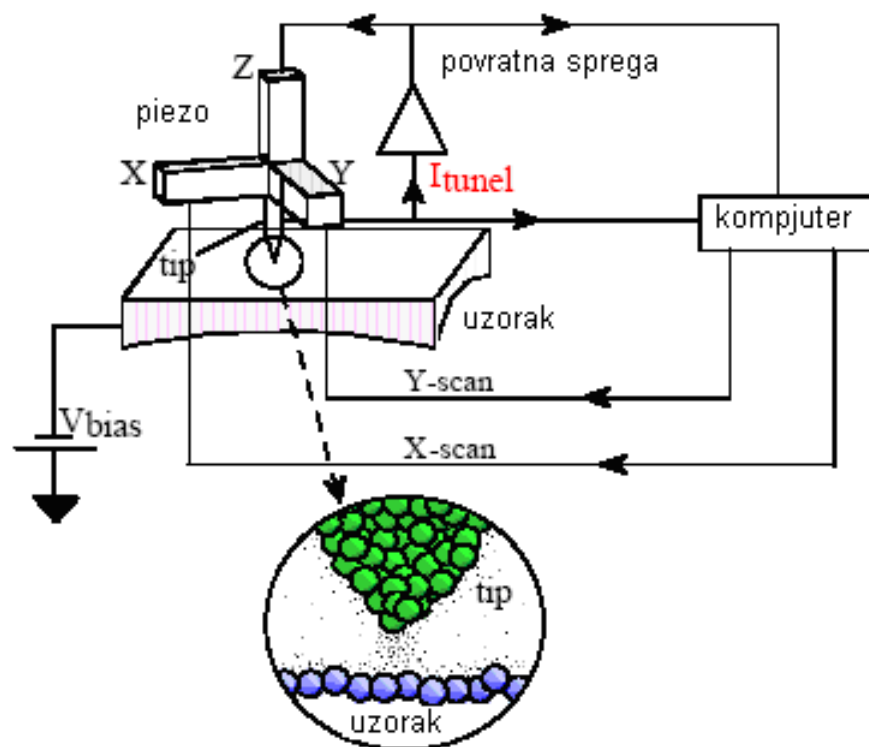
Prva predstavlja potencijalnu razliku između dve elektrode ΔE dok druga predstavlja pad potencijala usled otpora rastvora između referentne i radne elektrode (IR drop). Kao referentna elektroda korišćena je Ag/AgCl elektroda. Međutim, u radu potencijal je dat u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (RHE). Referentna elektroda je dovedena u kontakt sa elektrolitom korišćenjem elektrolitičkog mosta. Na ovaj način je izbegnuta kontaminacija Cl^- jonima. Most se završava Luginovom kapilaram na način na koji je prikazan na slici 2.4. Uprkos korišćenju Luginove kapilare, otpor koji je izmeren je iznosio 10-40 Ω u zavisnosti od temperature i korišćenog rastvora. Iz ovih razloga korišćena je IR kompenzacija tokom merenja koja efikasno rešava ovaj problem. Kao kontra elektroda korišćena je Pt u obliku mrežice koja je postavljena u zasebnu komoru. Radna elektroda je montirana u RDE konfiguraciji (Pine instruments) i povezana za rotator osovinom.

Korišćeni elektroliti su bili *research grade* kvaliteta HClO_4 , H_2SO_4 i NaBr. Destilovana (18.2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, Milli-Q) voda je korišćena tokom eksperimenata. Gasovi korišćeni tokom eksperimenata (H_2 , CO, Ar) su takođe bili *research grade* kvaliteta.

2.2.2 Skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM)

Jedan od glavnih pristupa pri proučavanju kontakta tečno-čvrsto je karakterizacija površine na atomskom nivou. Sve do 1982. ovakve analize su bile praktično nemoguće osim u specifičnim slučajevima. Sa razvojem skenirajućeg tunelirajućeg mikroskopa (STM) od strane Binniga i saradnika 1982. [93] stvorene su nove mogućnosti analize površine na nanometarskoj skali. STM tehnika ima prednosti u odnosu na druge mikroskopske tehnike u vertikalnoj i lateralnoj rezoluciji. Primena ovog uređaja na širok spektar materijala i razvijanje srodnih tehnika se odigrao u veoma kratkom roku.

Osnovni princip rada STM- a je prikazan na slici 2.5

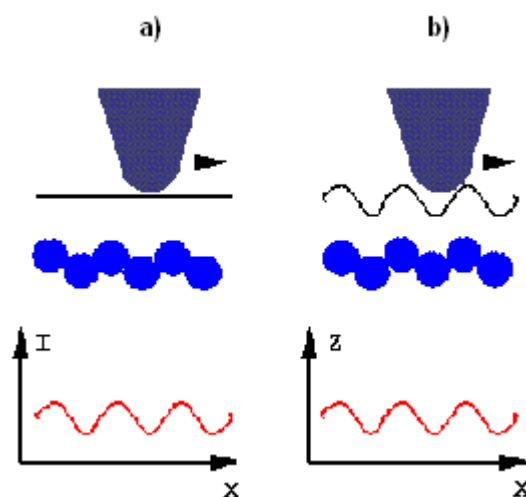


Slika 2.5 Šematski prikaz rada STM uređaja

Tip je postavljen na rastojanju od $\sim 1 \text{ nm}$ od površine uzorka. Nakon pozicioniranja primenjuje se napon između tipa i uzorka tako da dolazi do protoka struje (reda veličine nA) usled pojave tuneliranja elektrona. U slučaju kada su i tip i uzorak od istog materijala, struja tuneliranja je proporcionalna gustini stanja na površini tipa ($|\psi_t^0|^2$) i na površini uzorka ($|\psi_s^0|^2$) i opada eksponencijalno sa povećanjem rastojanja d

Korišćenjem STM tehnike mogu se dobiti slike na kojima se mogu uočiti elementi veličine međuatomskog rastojanja.

STM može da radi u dva režima, sa konstantnom strujom i sa konstantnom visinom, slika 2.6



Slika 2.6 Osnovni režimi rada STM-a

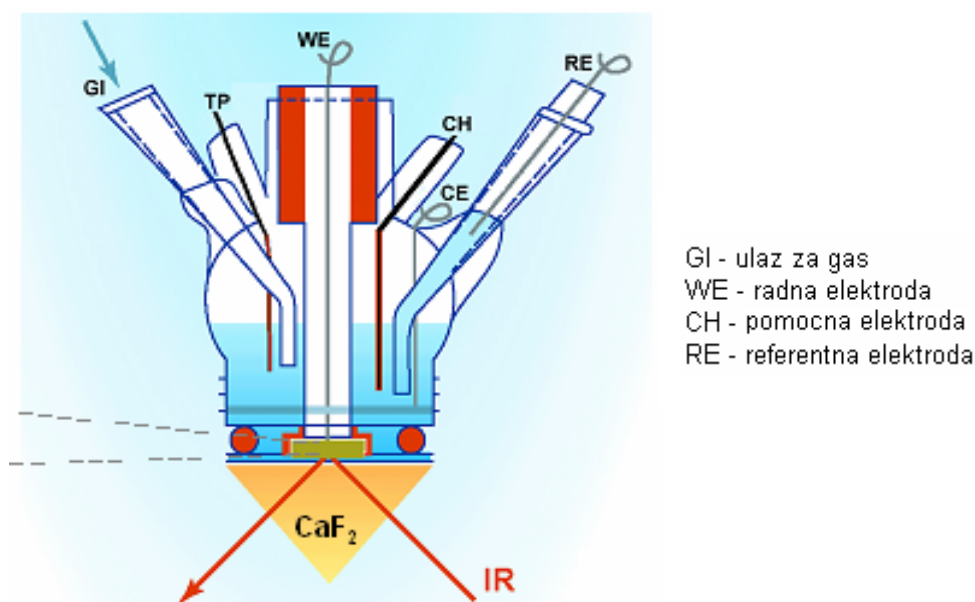
Prilikom rada uređaja u režimu sa konstantnom visinom, tip skenira po površini paralelnoj površini uzorka pri čemu se beleži struja tuneliranja. Ova struja ima eksponencijalnu zavisnost od rastojanja (tip-površina uzorka) tako da se ovaj režim može primenjivati samo u slučaju veoma ravnih uzoraka [94]. Na slici 2.6b prikazan je princip rada uređaja u režimu označenom kao režim konstantne struje. Prilikom rada uređaja u ovom režimu povratna sprega prilagođava udaljenost tipa od površine uzorka kako bi se struja tuneliranja održala na konstantnoj vrednosti. Napon kojim se kontroliše povratna sprega je proporcionalan vertikalnoj poziciji tipa i na ovaj način se dobija topografska slika površine uzorka [94].

2.2.3 Infracrvena adsorpciona spektroskopija (IRAS)

U konvencionalnoj transmisionoj infracrvenoj spektroskopiji se porede spektri pre i posle prolaza infracrvene svetlosti kroz uzorak. Ovakav pristup daje set adsorpcionih traka pri frekvencijama koje su karakteristične za materijal od kojeg je uzorak napravljen. Promene u adsorpcionom spektru su posledice reakcije na površini i na osnovu njih se dobijaju informacije o produktima reakcije. Međutim, primena je ograničena jer materijal od koga je substrat mora biti veoma tanak ($<200 \mu\text{m}$) i transparentan za infracrveno zračenje. Kako se većina površinskih istraživanja vrši na metalnim površinama prekrivenim tankim slojem adsorbata, konvencionalne transmisione tehnike se ne mogu primeniti. Umesto njih koristi se tehnika refleksije [95]. Infracrveno zračenje se reflektuje od površine kroz tanki sloj adsorbata pri čemu dolazi do gubitka intenziteta usled adsorpcije. Gubitak intenziteta ulaznog zraka se događa na onim frekvencijama na kojim frekvencija zraka odgovara vibracionim

karakteristikama adsorbovanog sloja ili samog supstrata. Furijeove transformacije omogućavaju da se prilikom eksperimenata koristi svetlost širokog opsega frekvenci nakon čega se dobijeni rezultati obrađuju korišćenjem matematičkih transformacija kako bi se dobio konačni odnos frekvencija/intenzitet. Kao posledica ovoga vreme za dobijanje jednog spektra je veoma smanjeno što pruža mogućnost da se odnos signal/šum poboljša usrednjavanjem više spektara.

U ovom radu IRAS je korišćen prilikom proučavanja adsorbovanog CO na površini Pt. Jedna od najvećih prepreka primene IRAS-a za proučavanja granice faza tečno/čvrsto je jaka adsorpcija infracrvenih zraka od strane vode. Ovaj problem se donekle može prevazići korišćenjem ćelije sa tankim slojem elektrolita [96] prikazane na slici 2.7



Slika 2.7 Šematski prikaz IRAS ćelije

U ovakvoj konfiguraciji, putanja IR zračenja kroz elektrolit je minimizirana pritiskanjem elektrode na prizmu. Nedostatak ove konfiguracije je, međutim, taj da ne dolazi do difuzije elektrolita u tanak sloj (odnosni difuzija je znatno otežana). Tanak sloj elektrolita između površine uzorka i prizme se ponaša manje više kao zatvoreni sistem. Pored toga, veoma bitno je napomenuti da se debljina tankog sloja ne može kalibrisati na kontrolisan način koji bi omogućio kontrolu intenziteta infracrvenog zračenja koje pada na uzorak. Zbog toga se spektri uzorka i pozadine, koji se oduzimaju, moraju snimiti pri identičnim eksperimentalnim uslovima, tj. korišćenjem istog tankog sloja elektrolita. Podizanje elektrode sa prizme u toku

jednog merenja nije dozvoljeno. Iz tih razloga, spektar pozadine se obično snima na potencijalima na kojima još uvek nije došlo do adsorpcije ispitivanih vrsta ili na potencijalima na kojima su adsorbovane vrste potpuno uklonjene (u nekom od redoks procesa).

Dva su faktora koja utiču na frekvenciju zračenja apsorbovanu od strane molekula: električno polje koje potiče od primenjenog elektrodnog potencijala, tzv. elektrohemijski Stark-ov efekat [97, 98] i stepen pokrivenosti površine adsorbovanim molekulima kao posledice sprezanja dipol-dipol. Postoje dva ekvivalentna objašnjenja ovih efekata. Sa hemijskog aspekta, električno polje na faznoj granici (površini elektrode) pomera Fermi-jev nivo metala i na taj način utiče na molekulske orbitale adsorbata i hemijsku vezu adsorbata sa substratom. Sa aspekta fizike, interakcija energije dipola sa električnim poljem (kao posledice primenjenog potencijala elektrode) mora se uzeti u razmatranje. Nezavisno od načina na koji se fenomen tretira, razlog pojave ovog efekta je izrazita lokalizovanost električnog polja koje postoji na veoma malim rastojanjima od fazne granice (u oblasti dvojnog električnog sloja) i koje dovodi do ogromnih jačina električnog polja, i do 10^7 V/cm [99].

2.2.4 Površinsko rasejanje X-zraka (SXS)

Površinsko rasejanje X-zraka je in-situ tehnika koja dobija sve više na značaju jer omogućava određivanje strukture kako substrata na kome se odigrava elektrohemijski proces tako i samu strukturu adsorbata.

Jedna od najznačajnijih poteškoća vezana za in-situ eksperimentalne tehnike koje tretiraju realne elektrohemijske sisteme posledica su specifičnosti međufazne granice elektroda / elektrolit. Zbog toga, svaka in-situ tehnika se mora bazirati na probnom zračenju koje je u stanju da prođe kroz jednu od dve faze. Iz ovoga proizilaze određene osobine koje ovo probno zračenje mora da zadovolji: (1) intenzitet (fluks) zračenja mora biti dovoljno veliki kako bi bio površinski osetljiv (površinska gustina 10^{15} atoma/cm² u poređenju sa 10^{22} atoma/cm³) i (ii) interakcija probnog zračenja sa jednom od faza kroz koju zračenje prolazi mora biti dovoljno slaba kako zračenje na svom putu do međufazne granice i od međufazne granice do detektora ne bi trpelo značajne gubitke. U konkurenciji razlikih tipova zračenja koje se koriste za određivanja struktura na atomskom nivou - elektroni, neutroni, X-zračenje - samo sinhrotronsko X-zračenje zadovoljava oba kriterijuma za in-situ osetljiva određivanja struktura elektrodnih površina.

X-zračenje rasejano sa kristala reflektuje se od površine poput svakog drugog zračenja (npr. svetlosti). Ova ogledalska (spekularna) refleksija je veoma izražena pri veoma malim

upadnim uglovima zračenja (u odnosu na ravan površine), dok joj se intenzitet drastično smanjuje za uglove refleksije veće od neke kritične vrednosti (obično reda $<1^\circ$). Nakon toga, intenzitet reflektovanog zračenja ponovo raste kako se upadni ugao približava Bragovim uslovima refleksije, s obzirom da u tom slučaju dolazi do konstruktivne interferencije reflektovanog zračenja sa svake od kristalografskih ravni uzorka (zračenje reflektovano od svih ravni se nalazi u fazi). U ovom međuintervalu uglova (između vrednosti kritičnog ugla refleksije i ugla koji zadovoljava Bragove uslove maksimalne, konstruktivne interferencije) x-zračenje rasejano sa kristalografskih ravni unutrašnjosti kristala (balk kristala) nalaze se van faze i dolazi do destruktivne interferencije. Međutim, čak i pri ovim uslovima moguće je detektovati, iako vrlo slabo, rasejano zračenje od površinskih slojeva uzorka. Rasejanje x-zračenja od površine je različito od rasejanja iz unutrašnjosti zbog konačnih dimenzija kristala- ne postoje slojevi atoma iznad površinske ravni kristala, što za posledicu ima različite uslove rasejanja x-zračenja od površine u odnosu na dubinu kristala. S obzirom da je interakcija x-zračenja sa materijom veoma slaba i pod uslovom da Bragovi uslovi za idealan kristal nisu zadovoljeni, interakcija x-zračenja sa kristalom može se tretirati u uslovima važenja kinematičke aproksimacije, po kojoj se rasejanje tretira kao pojedinačan događaj i gde se višestruka rasejanja zanemaruju. Ako sa a_1 , a_2 i a_3 označimo vektore jedinične ćelije kristala, tada se zapremina kristala može definisati brojevima N_1 , N_2 i N_3 kojima je definisan broj jedinичnih ćelija duž svake od osa kristala definisanih ort vektorima a_1 , a_2 i a_3 . U tom slučaju se intenzitet rasejnog zračenja od kristala može pisati kao proizvod dve amplitude rasejanja, jedne od jedinične ćelije kristala i druge, od rešetke jediničnih ćelija;

$$I(Q) \propto F(Q)F^*(Q) \frac{\sin^2(N_1 Q a_1)}{\sin^2(Q a_1)} x \frac{\sin^2(N_2 Q a_2)}{\sin^2(Q a_2)} x \frac{\sin^2(N_3 Q a_3)}{\sin^2(Q a_3)} \quad 2.2$$

gde je Q moment transfera ($Q=k_f-k_i$ gde su k_f i k_i izlazni u upadni talasni vektor, respektivno), definisan uglom rasejanja 2θ i strukturnim faktorom F , jedinичne ćelije, definisanim izrazom:

$$F(Q) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(iQr_j) \quad 2.3$$

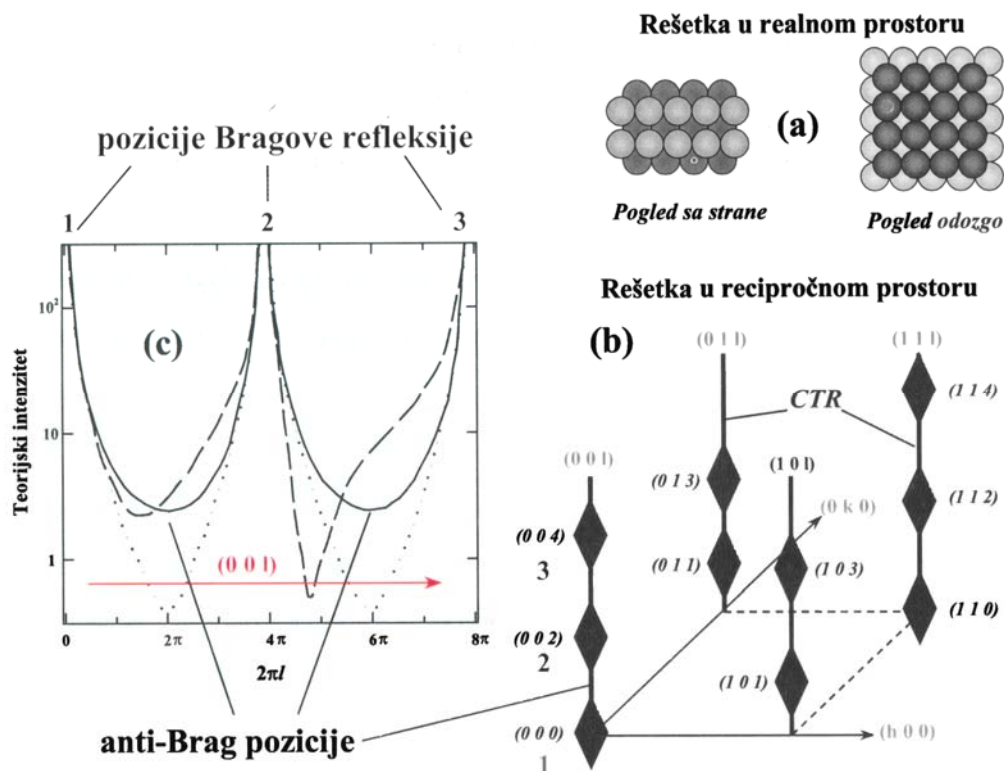
U poslednjem izrazu je r_j vektor relativnog položaja atoma j unutar jedinичne ćelije, f_j je faktor rasejanja od (pojedinačnog) j atoma (f_j je veličina zavisna od Q i proporcionalna atomskom

broju), a sumiranje se vrši po ukupnom broju atoma unutar jedinične ćelije. Kada su dimenzije kristala velike, jednačina (1) rezultuje funkcijom sa serijom veoma oštih pikova definisanih sa $Qa_1 = \pi$. Ukoliko se radi o rasejanju od monosloja (MS), tj. za slučaj $N_3 = 1$ (vektor a_3 je definisan normalom na površinu kristala), rasejanje normalno na površinu kristala postaje potpuno difuzno.

Uzimajući da su Bragovi uslovi zadovoljeni u ravni kristala (tj. $Q_x a_1 = Q_y a_2 = n\pi$) za semi-beskonačan kristal, nastao idealnim završetkom, jednačina 2.2 se redukuje do oblika:

$$I(Q) \propto \frac{N_1^2 N_2^2 F(Q) F^*(Q)}{2} \sin^2\left(\frac{Q_z a_3}{2}\right) \quad 2.4$$

U recipročnom prostoru, tačke koje odgovaraju Bragovoj refleksiji povezane su trakama (šipkama pošto se radi o 3D prostoru) u kojima intenzitet rasejanja nije jednak nuli i koje se prostiru duž normale na površinu (ove trake potiču od rasejanja sa površinskog sloja atoma). Na polovini rastojanja između tačaka koje odgovaraju Bragovim uslovima refleksije (ujedno minimum intenziteta zračenja), intenzitet rasejanog zračenja odgovara intenzitetu rasejanja koje bismo očekivali od monosloja atoma sa površine. Ove trake intenziteta poznate su pod imenom “crystal truncation rods – CTR“ (slika 2.8(b)), s obzirom da su posledica konačnih dimenzija (završetka) kristala. Slika 2.8(c) ilustruje neke od informacija do kojih se može doći analizom CTR podataka. Promena intenziteta duž CTR kao funkcija feznog pomeraja duž normale na površinu kristala, $Qa_3 = 2\pi l$ prikazana je za slučaj kristalne površine nastale idealnim završetkom (puna linija), površine sa smanjenom (površinskom) gustinom atoma (tačkasta kriva) i za slučaj ekspanzije površinskog sloja atoma u odnosu na slojeve atoma u balk fazi kristala (isprekidana kriva). Kada je l ceo broj zadovoljeni su Bragovi uslovi i kinematička aproksimacija više ne važi. Minimum intenziteta rasejanog zračenja registruje se na tzv. «anti-Bragovim» pozicijama kada parametar l ima polubrojne vrednosti. Hrapavljenje površine dovodi do smanjenja intenziteta zračenja u anti-Bragovoj poziciji, kako je to prikazano na slici 2.8(c) tačkastom krivom koja se odnosi na slučaj površine sa smo polovinom prvobitno prisutnih površinskih atoma. Sličan efekat se zapaža u prisustvu adsorbovanog sloja na površini kristala, kao posledice razlike u faktoru rasejanja između atoma substrata i adsorbata. Iz tog bi se razloga npr. u slučaju monosloja adsorbovanih atoma na površini, sa faktorom rasejanja jednakom polovini faktora rasejanja atoma površine, dobio veoma sličan rezultat onome prikazanom na slici 2.8(c) tačkastom linijom.



Slika 2.8 Struktura pck(100) površine u (a) realnom i (b) recipročnom prostoru; (c) promena intenziteta rasejanog x-zračenja duž CTR kao funkcija faznog pomeraja duž normale na površinu, izračunata za površinu nastalu idealnim završetkom kristala (puna linija), površinu sa manjom površinskom gustinom atoma (tačkasta kriva) i za površinu kod koje je došlo do ekspanzije površinskog sloja atoma za 10% u odnosu na slojeve a dubini kristalne faze (isprekidana linija)

Analogno, u slučaju adsorpcije vrsta sa većom površinskom gustinom dobilo bi se povećanje intenziteta rasejanog zračenja na anti-Bragovoj poziciji. U slučaju CTR merenja kod kojih moment prelaza, pored komponente normalne na površinu, poseduje i komponentu u ravni površine, promene u CTR profilu postaju zavisne od relativne faze rasejanja od substrata i adsorbata, sto može dovesti ill do povećanja ili smanjenja intenziteta zračenja na anti-Bragovoj poziciji. Konačno, promene u međuravanskom rastojanju na površini dovodi do asimetrije intenziteta u okolini Bragovih refleksija, kako je to prikazano na slid 2.8(c) isprekidanom linijom za slučaj 10% ekspanzije površinskog sloja atoma u odnosu na slojeve u balk fazi kristala. Ponovo, sličan efekat izaziva adsorpcija vrsta na površini, s obzitom da je međuravansko rastojanje adsorbat-substrat veoma često različito od međuravanskog rastojanja substrata (balk kristala). Pađljivim modeleranjem CTR rezukata, moguće je izvud struktume

informacije poput površinskog stepena pokrivenosti, površinske hrapavopsti, međuravanskog rastojanja (kako adsorbat-substrat, tako i ekspanzije/kontrakcije površinskog sloja atoma substrata u odnosu na balk). Kombinovanjem CTR rezultata dobijenih ogledaskom refleksijom (u ovom slučaju je Q u potpunosti duž pravca normalnog na površinu) sa neogledaskom (nonspecular) (kod koje pored normalne komponente Q postoji i komponenta paralelna na ravan površine), moguće je doći do trodimenzionalnog modela strukture atoma na elektrodoj površini. U slučaju da površinski sloj atoma ima simetriju različitu od simetrije u balk fazi kristala, rasejanje od površine postaje razdvojeno od rasejanja od balk faze, u recipročnom prostoru u kom slučaju je moguće meriti rasejanje od površine nezavisno. Ovo nezavisno strukturno određivanje može se kombinovati sa CTR analizom u cilju određivanja registra površine u odnosu na balk kristalnu rešetku.

2.2.5 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Ova tehnika se u katalizi može primeniti pri proučavanju veličine, oblika i raspodele veličina čestica. Iz dobijenih slika se može dati procena o stepenu uredenosti i broju defekata na nanometarskoj skali.

Transmisioni elektronski mikroskop se sastoji od izvora elektrona visoke energije ($100-400\text{ keV}$). Snop elektrona se fokusira i pomoću magnetnih sočiva prevodi u monohromatski zrak. Kada ovakav zrak pogodi površinu uzorka dolazi do njegove transmisije, difrakcije ili pozadinskog rasipanja. Ovakav zrak može izazvati i emisiju fotoelektrona, fluorescencije X-zraka ili emisiju Auger elektrona. Transmitovani elektroni formiraju dvodimenzionalnu projekciju površine uzorka koja se pomoću elektronske optike uvećava pri čemu se dobija takozvana slika svetlog polja. Pri analizi difraktovanih zraka dobija se takozvana slika tamnog polja koja sadrži dodatne informacije o kristalografskoj strukturi uzorka, dok nam indukovani X-zraci mogu pružiti informaciju o sastavu uzorka.

U ovom radu TEM je korišćen kako bi se dobila informacija o veličini i strukturi Pt nanočestica realnih katalizatora.

2.3 Teorijske simulacije

Dacapo [100] program je korišćen za sve energetske proračune u ovom radu. Za proračune na idealnoj Pt(111) terasi i na terasama sa prisutnim adatomima, model sistem koji je korišćen se sastojao od tri sloja atoma Pt, periodično ponovljenih u "super cell" geometriji sa sedam jednakih slojeva vakuuma između svake dve uzastupne slike. Da bi se opazile blage relaksacije kod pojave defekata u slučaju velike pokrivenosti površine CO vrstama, korišćena je (4x4) jedinična ćelija.

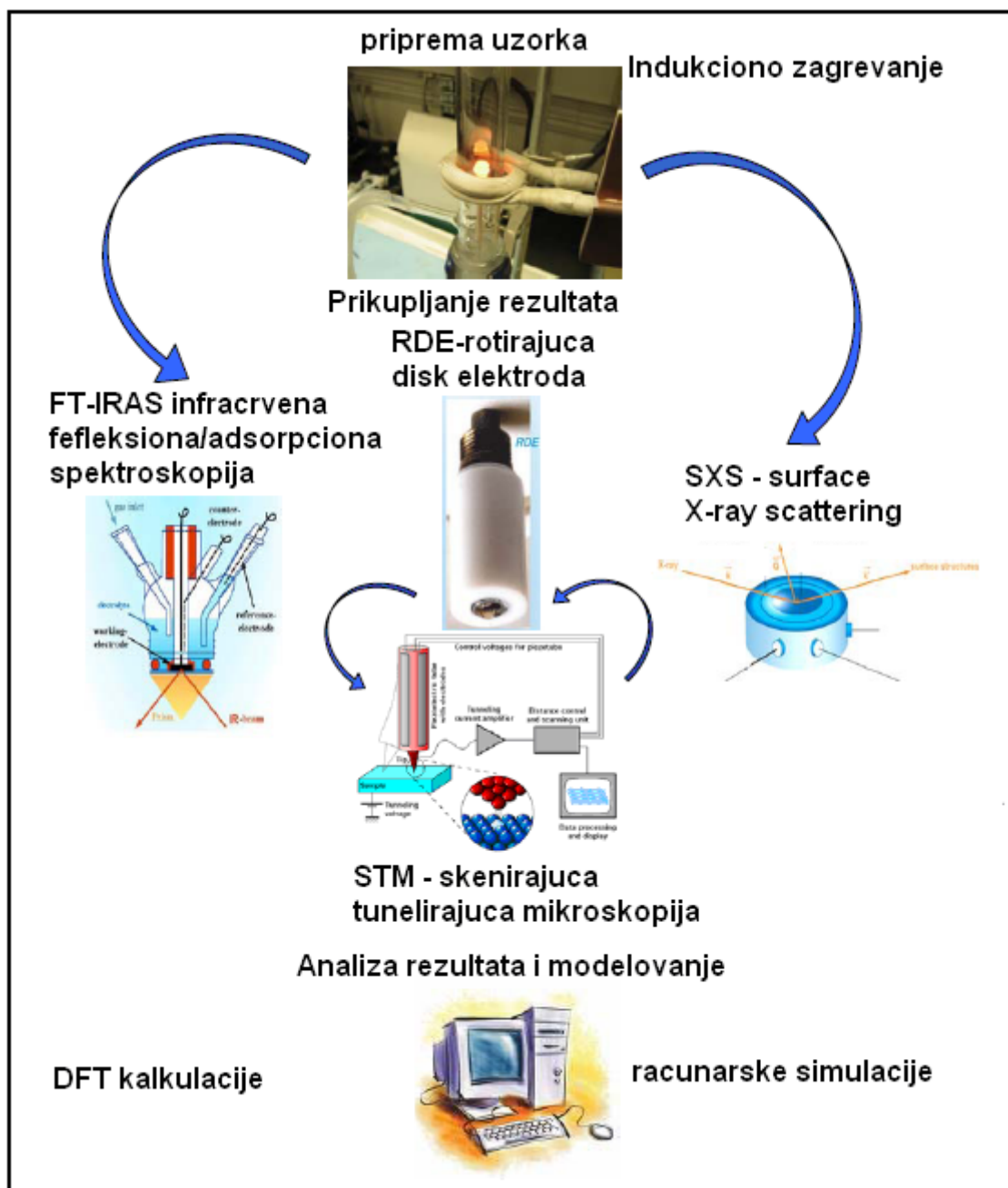
U svim proračunima visok stepen pokrivenosti CO na površini je modelovan pomoću (2x2)-3CO strukture, modifikovanoj u blizini adatomske i ivice stepenice.

Da bi se odredio stabilizacioni uticaj monosloja vode na adatomu sa CO molekulom korišćena je manja jedinična ćelija (3x2) – koja u potpunosti reprodukuje prirodnu periodičnost slojeva vode sa dva CO molekula na terasama između adatomske i ivice stepenice. Sličan pristup je korišćen da se pokaže da se ne očekuje stabilizacija u prisustvu vode na CO prekrivenim Pt(211) površinama. Za Pt(211) proračune na površini sa i bez adatomske korišćena je (3x4) jedinična ćelija sa devet slojeva atoma. Površinskom sloju je dozvoljena relaksacija sve dok sile na svim atomima nisu bile manje od $0,04 \text{ eV/\AA}$ u bilo kom koordinatnom pravcu. Na Pt(211) površini relaksirana su četiri sloja. U svim slučajevima, adsorpcija je bila dozvoljena na jednoj od dve površine metala i elektrohemijski potencijal je shodno tome korigovan [101]. Atomska jezgra atoma su opisana pomoću ultraglatkih pseudopotencijala [102], dok su Kohn-Sham jednovalentna stanja razvijena u osnovu sačinjenu od ravanskih talasa čija je kinetička energija bila ispod odsečka od 340 eV . Za gustinu je korišćen odsečak od 500 eV . Površina Brillouin zone (4x4) jedinične ćelije je merena (2x2x1) Monkhorst-Pack mrežom, dok je za (3x2) ćeliju korišćena (3x4x1) mreža k tačkaka. Proverena je konvergencija ukupnih energija prema visini odsečka za kinetičku energiju ravanskih talasa i elektronske gustine i gustine k mreže. Energija razmene i korelacije i potencijal su opisani pomoću GGA-RPBE (Generalized Gradient Approximation of Revised Perdew-Burke-Ernzerhof funkcionala) [100].

Iterativnim postupkom dijagonalizacije Kohn-Sham Hamiltonijana je određena RPBE elektronska gustina. Fermi okupiranost Kohn-Sham stanja je iznosila ($kBT=0.1 \text{ eV}$) i primenjeno je Pulay mešanje krajnje elektronske gustine. Sve energije su na kraju ekstrapolisane na $kBT = 0 \text{ eV}$.

2.4 Eksperimentalne procedure

Na slici 2.9 prikazana je eksperimentalna procedura pri radu sa monokristalima platine

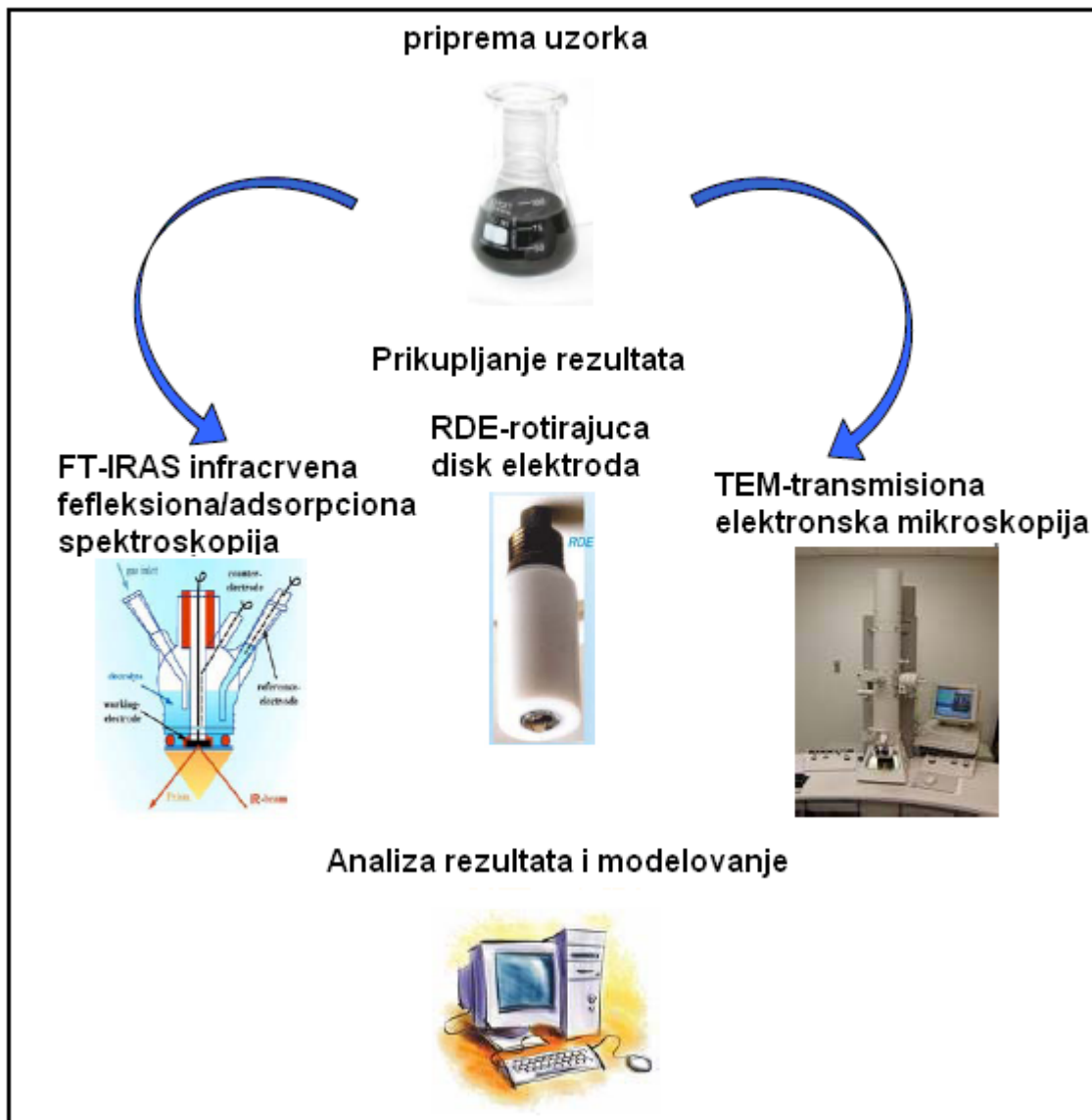


Slika 2.9 Eksperimentalni pristup pri radu sa monokristalima

Monokristali platine su pripremani korišćenjem indukcionog grejača zagrevanjem do temperature od 1300 K u trajanju od 7 minuta u atmosferi koja se sastojala od $\text{Ar } 95\%$ i H_2

5%. Posle zagrevanja uzorci su hlađeni u čistom vodoniku do sobne temperature nakon čega su prekriveni sa kapljicom vode zasićenom vodonikom i montirani u RDE konfiguraciju.

Na slici 2.10 prikazana je experimentalna procedura pri radu sa nanokatalizatorima Pt



Slika 2.10 Eksperimentalni pristup pri radu sa katalizatorima sa razvijenim površinama

U našim istraživanjima korišćena su četiri različita Pt katalizatora razvijene površine. Tri uzorka (Pt/C) (Tanaka, Tokyo, Japan) su se sastojala od Pt nanočestica deponovanih na uglj razvijene površine sa prosečnim veličinama čestica od 1, 2-3 i 5 nm, dok je četvrti uzorak (3M), (St. Paul M.N. USA) dobijen nanošenjem platine na kristalne organske viskere. Radi poredjenja sa Pt/C katalizatorima čestice ovog katalizatora su aproksimirane sferama i njihova prosečna veličina je procenjena na 30 nm na osnovu količine naelektrisanja potrebne za formiranje monosloja adsorbovanog vodonika.

Katalizatori su dispergovani u mili-Q vodi korišćenjem ultrazvučnog kupatila, nakon čega je suspenzija mikropipetom naneta na površinu staklastog ugljenika (GC). Težinski udeli Pt u Pt/C katalizatorima su isnosile $w_t = 20\%$. Geometrijska površina GC supstrata je iznosila $0,283 \text{ cm}^2$ dok je količina naneta pipetom bila $20 \mu\text{l}$. Na ovaj način količine Pt u adsorbatu iznosile su $14 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ za uzorke sa prosečnom veličinom čestica od $1, 2\text{-}3$ i 5 nm i $42 \mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ za uzorak sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm .

Ovako pripremljeni uzorci sušeni su u struji čistog argona na temperaturi od $\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$. Nakon sušenja uzorci su zaštićeni kapljicom vode zasićenom vodonikom i montirani u RDE konfiguraciju.

2.4.1 Oksidacija CO

2.4.1.1 Elektrohemijska priprema elektroda

Elektrode su uronjene u elektrolit na potencijalu od $0,05 \text{ V}$, nakon čega su elektrohemijski tretirane na tri različita načina. Kod prve procedure CO je uveden u elektrolit i adsorbovan na površinu Pt u trajanju od 10 min . Ovako tretirana površina u daljem tekstu biće označena kao „inicijalna“. Kod druge procedure označene kao „cikliziranje u čistom rastvoru“, pre adsorbovanja CO na potencijalu od $0,05 \text{ V}$ katalizator je cikliziran u argonu u granicama potencijala od $0,05 < E < 0,75 \text{ V}$ odnosno $0,05 < E < 0,95 \text{ V}$ (20 ciklusa), nakon čega je CO uveden u rastvor i adsorbovan na površinu na $0,05 \text{ V}$. Kod treće procedure, označene kao „cikliziranje u rastvoru zasićenom CO“, pre adsorbovanja CO na potencijalu od $0,05 \text{ V}$ katalizator je cikliziran u CO zasićenom rastvoru u granicama potencijala od $0,05 < E < 0,75 \text{ V}$ odnosno $0,05 < E < 0,95 \text{ V}$ (20 ciklusa).

Ovakav protokol je izabran iz razloga što je utvrđeno da je 20 ciklusa dovoljno da dovede do promene morfologije površine i katalitičke aktivnosti koje se mogu detektovati korišćenim tehnikama. Treba napomenuti i da je proces pripreme elektroda ponavljan posle svakog pojedinačnog merenja.

Urađena su dva različita tipa oksidacije CO: oksidacija iz mase rastvora i oksidacija monosloja. U prvom slučaju polarizacione krive za oksidaciju CO su snimljene neposredno nakon formiranja monosloja CO na potencijalu od $0,05 \text{ V}$ u rastvoru zasićenom sa CO. Osnovni voltamogrami snimljeni su u čistim rastvorima.

Za razliku od oksidacije CO iz mase rastvora, kod oksidacije monosloja CO polarizacione krive snimljene su nakon uklanjanja CO iz rastvora. Posle oksidacije monosloja CO snimljeni su voltamogrami tokom drugog ciklusa promene potencijala.

2.4.1.3 IRAS merenja

Posle pripreme (indukcionim zagrevanjem u slučaju monokristala Pt, odnosno dispregovanjem u ultrazvučnom kupatilu i nanošenja pipetom na supstrat od zlata u slučaju nanokatalizatora Pt) urađen je odgovarajući elektrohemijski tretman u IRAS elektrohemijskoj ćeliji. Elektroda je pritisnuta na prizmu, snimljen je jedan ciklični voltamogram ($0,05 - 1,0 V$) brzinom $1 mV/s$ i istovremeno zabeleženi IR spektri.

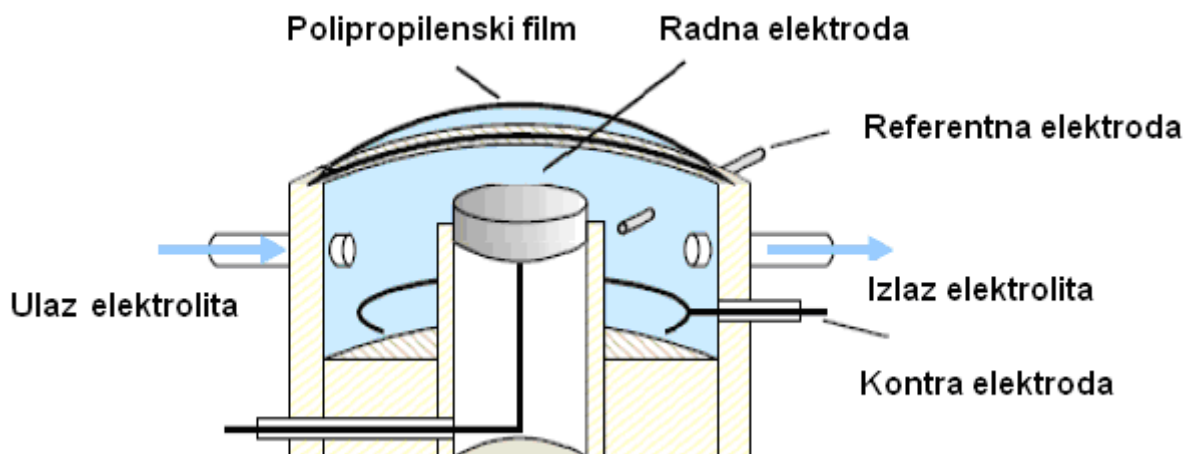
U slučaju Pt monokristala CO oksidacija je rađena iz mase rastvora dok je u slučaju Pt nanokatalizatora rađena oksidacija monosloja CO.

Za merenja je korišćen Nicolet Nexus 670 spektrometar. Za dobijanje jednog spektra korišćeno je četiri interferograma. Vreme potrebno za dobijanje jednog spektra je $\sim 2.5 s$, dok je rezolucija kojom su spektri beleženi bila $4 cm^{-1}$. Korišćena je p-polarizovana svetlost. Apsorpcioni spektri su izračunati kao odnos $-\log(R/R_0)$, gde su R i R_0 vrednosti za refleksiju koji odgovaraju uzorku i referentnom spektru, redom. Referentni spektri su zabeleženi na $0,95 V$ gde je adsorbovani CO kompletno oksidovan i na $0,05 V$ gde oksidacija još nije počela.

2.4.1.4 SXS merenja

U istraživanjima proučavana je promena strukture CO filma pri promeni potencijala. Nakon pripreme površine indukcionim zagrevanjem, elektroda je prebačena u elektrohemijsku ćeliju sa X-zracima. Ćelija je pozicionirana pomoću četvorokružnog Huber-ovog goniometra. Monohromatsko X-zračenje je na površinu uzorka usmereno zarezima koji su definisali veličinu ozračene površine dimenzija $1 \times 1 mm$. Difraktovano zračenje je detektovano pomoću detektora od germanijumskog kristala, nakon prolaska kroz Soller-ov prorez preko koga je definisana rezolucija u recipročnom prostoru od $0,0005 nm^{-1}$. Sva indeksacija se odnosi na konvencionalnu PCK ćeliju. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena Ag/AgCl elektroda, dok je pomoćna elektroda bila platinska žica.

U ovom radu je korišćena specijalno dizajnirana elektrohemijska ćelija sa X-zracima koja je prikazana na slici 2.12



Slika 2.12 Šematski prikaz elektrohemijske ćelije sa X-zracima

Ovakav dizajn omogućava lak pristup X-zracima površini uzorka jer baš ona predstavlja najviši deo ćelije. Gornji deo ćelije zatvoren je polipropilenskim filmom debljine $\sim 10 \mu\text{m}$ koji je za ćeliju pričvršćen tzv. O-ringom. Tokom merenja moguće je, regulisanjem količine elektrolita u ćeliji, podešavati visinu filma u odnosu na površinu uzorka. Za vreme eksperimenta iz ćelije se izvuče određena količina elektrolita što dovodi do priljublivanja filma za površinu uzorka. Debljina sloja elektrolita između kristala i filma tada iznosi $\sim 10 \mu\text{m}$. Posledica ovakve konfiguracije je veoma kratak difuzioni put do površine elektrode čija je debljina veoma slična onoj kod RDE pri rotaciji od 1600 obrtaja/min tako da se mogu očekivati i slične karakteristike.

2.4.2 Oksidacija vodonika

Nakon pripreme i uranjanja elektrode u elektrolit zasićen vodonikom snimljene su polarizacione krive za oksidaciju vodonika pri različitoj brzini promene potencijala. Urađena je i oksidacija vodonika na Pt monokristalnim površinama koje su prekrivene sa monoslojem COad. U ovim eksperimentima nakon adsorpcije CO (5 min na $0,05 \text{ V}$ u rastvoru zasićenom CO) rastvor je zasićen H_2 i zabeležene su polarizacione krive za oksidaciju H_2 na površinama prekrivenim sa CO.

2.4.3 Redukcija kiseonika

Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika urađeno je korišćenjem RDE metode. Nakon odgovarajuće pripreme elektrode su uronjene u elektrolit zasićen sa kiseonikom odnosno rastvor koji je sadržao vodonik-peroksid i zabeležene su polarizacione krive za redukciju kiseonika i redukciju vodonik-peroksida.

2.4.4 Karakterizacija površine STM tehnikom

Ekperimentalna procedura za karakterizaciju morfologije Pt monokristalnih površina metodom STM se sastoji od nekoliko koraka: nakon odgovarajućeg elektrohemijskog tretman na već ranije opisan način, elektroda prekrivena monoslojem CO, izvučena iz elektrolita na potencijalu od $0,05\text{ V}$ i prenesena u komoru čija je atmosfera zasićena CO.

Uzorak je postavljen na STM nosač koji se nalazio u cilindru (slika 2.11) u kome je takođe bila atmosfera CO. Tokom eksperimenata parcijalni pritisak CO je variran dodavanjem određene količine argona i CO.



Slika 2.11 Cilindar sa CO atmosferom korišćen u STM merenjima

Za merenja korišćen je Digital Instruments Multi mode STM kontrolisan sa Nanoscope III kontrolorom. Slike su dobijene korišćenjem režima konstantne struje. Postavna tačka (set point) je bila između 400 i 1200 pA dok je razlika potencijala između uzorka i tipa (bias) iznosila 100 do 300 mV. STM tip korišćen prilikom eksperimenata je bio napravljen od Pt-Ir zice. Sve slike su dobijene na površinama prekrivenim CO. Razlog ovome je to što se CO izuzetno jako adsorbuje za površinu Pt formirajući film koji štiti površinu od kontaminacije. Sa druge strane, film je veoma tanak tako da u potpunosti prati sve morfološke elemente površine uzorka koji se nalazi ispod njega.

Nakon STM karakterizacije, elektrode prekrivene monoslojem CO su prenesene nazad u elektrohemijску ćeliju. Posle oksidacije monosloja CO snimljeni su voltamogrami tokom drugog ciklusa promene potencijala. Za sve rezultate prikazane u ovoj tezi voltamogrami pre i posle STM merenja su bili identični, što ukazuje da tokom transfera i samog eksperimenta ne dolazi do kontaminacije površine.

3 Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju su prikazani rezultati ispitivanja uticaja morfologije površine monokristalnih Pt katalizatora i nanokatalizatora Pt na oksidaciju CO, oksidaciju i izdvajanje H₂ i redukciju O₂. Analizom rezultata dobijenih korišćenjem elektrohemijske, mikroskopske i spektroskopske tehnike određena su aktivna mesta na površini monokristalnih Pt elektroda. Prikazani su i rezultati istraživanja uticaja anjona i neaktivnih intermedijera na katalitička svojstva elektroda. Posebna pažnja je posvećena oksidaciji CO. Kombinacija eksperimentalnih i teorijskih metoda je korišćena da bi se odredila aktivna mesta i njihova uloga u oksidaciji CO u predoksidacionoj oblasti i u oblasti glavne oksidacije. Uspostavljena je korelacija između aktivnih mesta na monokristalnim Pt elektrodama i Pt nanaokatalizatorima.

3.1 Karakterizacija površine niskoindeksnih kristala platine

Niskoindeksni monokristali platine imaju uređene površinske strukture i kao takvi su pogodni za ispitivanje elektrohemijskih reakcija. Međutim, njihove površine podležu rekonstrukciji pa je neophodno odrediti uslove pod kojima one imaju stabilnu strukturu [66].

Za karakterizaciju morfologije monokristala Pt korišćene su tri vrste metoda: elektrohemijska (ciklična voltametrija), mikroskopska (ex-situ STM) i spektroskopska (SXS) prema eksperimentalnoj proceduri datoj u poglavlju 2

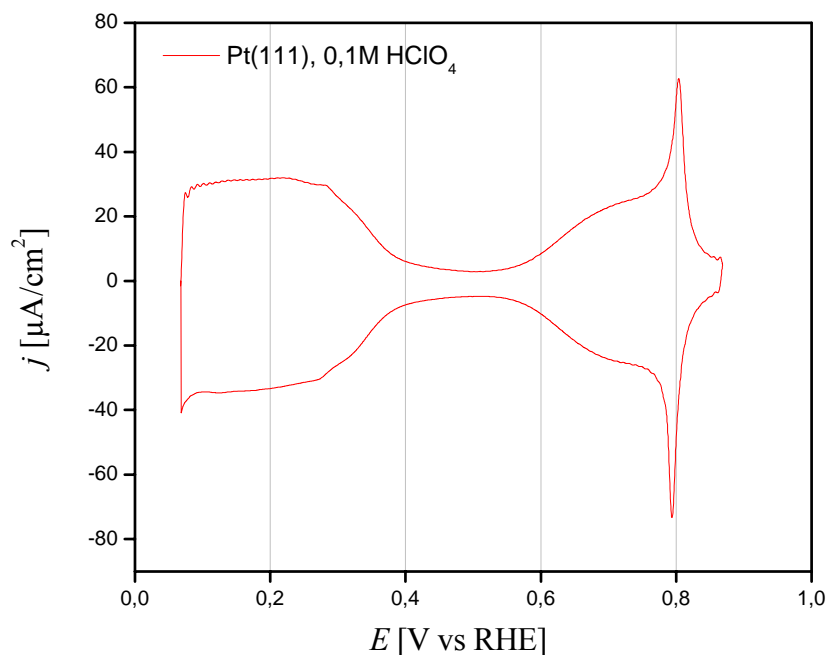
Ispitivan je i objašnjen efekat elektrohemijskog tretmana na morfologiju površine u prisustvu i odsustvu CO u elektrolitu.

3.1.1 Elektrohemijska karakterizacija površine niskoindeksnih kristala platine

Ispitivanje stabilnosti Pt(111)(1x1) površine pripremljene u vakuumu u kontaktu sa elektrolitom je bila tema velikog broja ex-situ eksperimenata urađenih proslednjih dekada prošlog veka. Pokazano je da (1x1) struktura ostaje nepromenjena u kontaktu sa elektrolitom [103, 104]. Novija in-situ SXS i STM merenja su pokazala da je visoko uređena Pt(111)(1x1) struktura prisutna i u rastvoru nakon pripreme žarenjem u plamenu vodonika i naknadnim hlađenjem u različitim atmosferama [105]. Osim potvrde da se žarenjem u plamenu vodonika dobija visoko

uređena (1x1) struktura, SXS merenja su pokazala da je u vodenima rastvorima ova struktura stabilna u opsegu potencijala od izdvajanja vodonika do formiranja oksida [106].

Na slici 3.1 prikazan je voltamogram za Pt(111)(1x1) u perhlornoj kiselini.



Slika 3.1 Voltamogram za Pt(111) u 0,1M HClO₄
v=50 mV/s, t=20°C

Na voltamogramima se pojavljuje širok ravan talas u oblasti potencijala $0,05 V < E < 0,375 V$ koji nastaje usled adsorpcije/desorpcije vodonika na potencijalima pozitivnijim od Nernst-ovog potencijala. Ovaj fenomen se naziva depozicija vodonika na potpotencijalima i u kiseloj sredini se može predstaviti sledećom jednačinom.



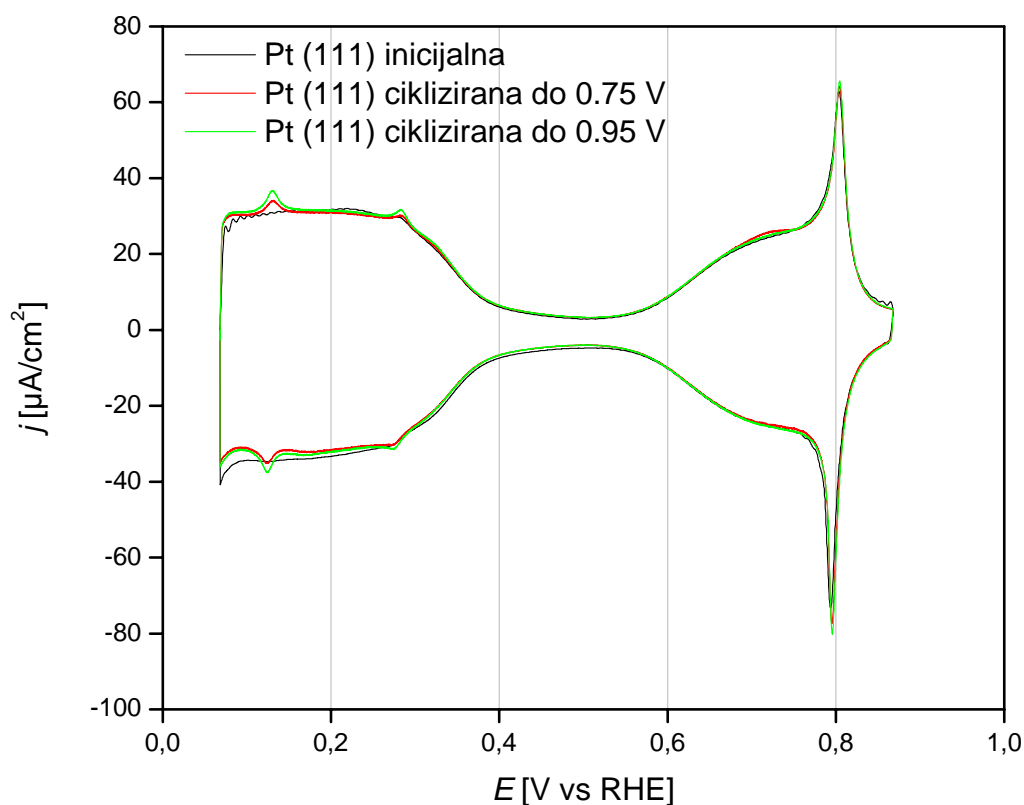
U oblasti potencijala $\sim 0,6 - 0,9 V$ mogu se uočiti pikovi koji predstavljaju adsorpciju/desorpciju dominantno hidroksilnih jona (OH_{ad}). Proces adsorpcije OH se može predstaviti sledećom jednačinom.



U granicama potencijala $0,05 < E < 0,9$ V, tj u oblasti potencijala reverzibilne adsorpcije/desorpcije vodonika i reverzibilne adsorpcije/desorpcije anjona Pt(111) ima uređenu (1x1) strukturu.

Korišćena su tri različita elektrohemijaska tretmana u rasvoru HClO₄ zasićenom CO: (a) CO je adsorbovan na $0,05$ V (b) elektroda je ciklizirana do $0,75$ V nakon čega je CO adsorbovan na $0,05$ V i (c) elektroda je ciklizirana do $0,95$ V nakon čega je CO adsorbovan na $0,05$ V.

Voltamogrami dobijeni posle elektrohemijskih tretmana u HClO₄ zasićenoj CO i ukljanjanja monosloja CO sa površine dati su na slici 3.2.



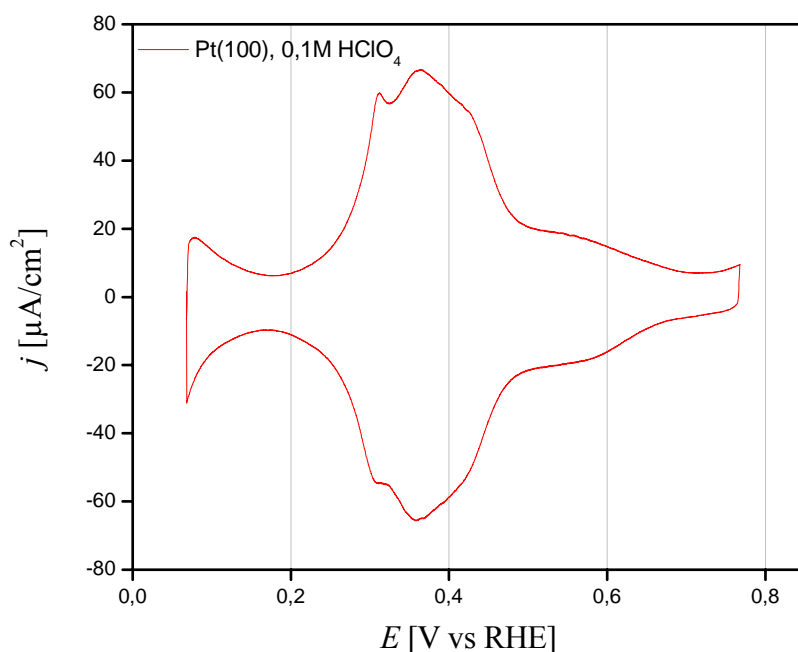
*Slika 3.2 Voltamogrami za Pt(111) u 0,1M HClO₄ (drugi ciklus), posle elektrohemijskog tretmana površine i oksidacije monosloja CO
 $v=50$ mV/s, $t=20^{\circ}$ C*

Elektrohemijasko tretiranje površine u rastvoru zasićenom CO ne dovodi do bitnih promena u izgledu cikličnih voltamograma. Oštar leptir pik na $0,8$ V koji odgovara procesu adsorpcije/desorpcije anjona na terasama ostaje nepromenjen. U vodoničnoj oblasti pojavljuju se

mali pikovi na površinama cikliziranim do $0,75 V$ i $0,95 V$ koji ukazuju na pojavu stepenica [107].

Stabilnost Pt (100)(hex) strukture dobijene nakon pripreme u vakumu u kontaktu sa elektrolitom predstavljalo je temu mnogih diskusija [108, 109]. Prihvaćeno je da se (hex) rekonstruisana površina ireverzibilno transformiše u (1x1) nakon adsorpcije jona iz elektrolita. SXS i STM merenja su potvrdila stabilnost ove faze u opsegu potencijala od $0,0 V - 0,95 V$ [105, 110].

Na slici 3.3 je prikazan voltamogram za Pt(100) u perhlornoj kiselini kiselinu.

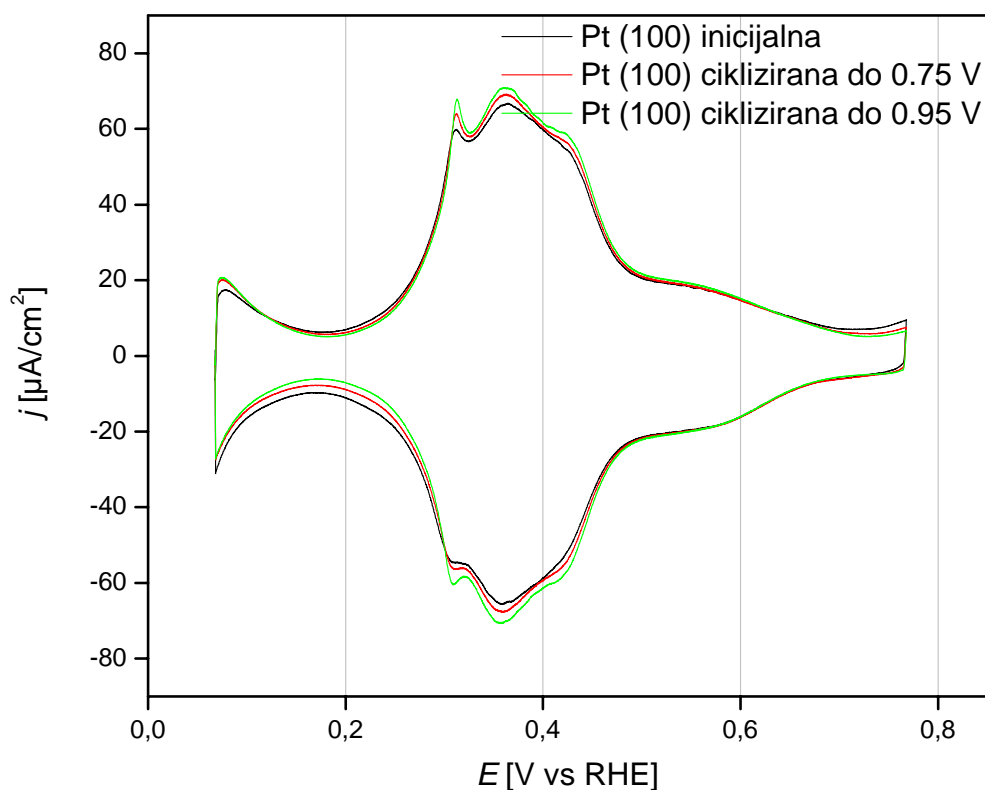


Slika 3.3 Voltamogram za Pt(100) u $0,1 M HClO_4$

$v=50 mV/s$, $t=20^{\circ}C$

Dva pika koja se pojavljuju u vodoničnoj oblasti nisu tako dobro izražena, jer ne dolazi do jake adsorpcije anjona. Širok talas koji sledi ove pikove ($E > \sim 0,5V$) se pripisuje adsorpciji OH.

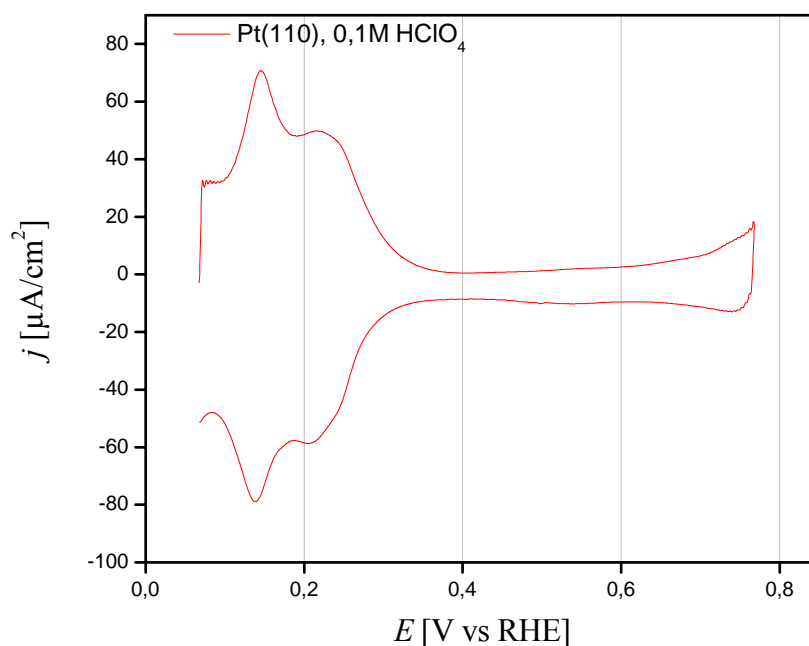
Voltamogrami za Pt(100) dobijeni u perhlornoj kiselini posle elektrohemijskih tretmana u rastvoru zasićenom CO i uklanjanja monosloja CO sa površine dati su na slici 3.4.



*Slika 3.4 Voltamogrami za Pt(100) u 0,1M HClO₄ (drugi ciklus), posle elektrohemijskog tretmana površine i oksidacije monosloja CO
v=50 mV/s, t=20°C*

Voltamogram ne pokazuje bitne promene nastale cikliziranjem u CO osim što su pikovi u vodoničnoj oblasti na površinama cikliziranim do 0,75 V i 0,95 V malo izraženiji. Oni su indikacija povećanog broja stepenica, što će biti pokazano u poglavlju 3.1.2.1.

Površina Pt (110) se rekonstruise prilikom pripreme u vakumu formirajući strukturu koja se naziva „struktura sa redom koji nedostaje“ (missing row structure) koja se označava kao Pt(110)(1x2) Ovako dobijena struktura ostaje stabilna prilikom kontakta sa različitim elektrolitima pod uslovom da je granica cikliziranja ograničena do potencijala oksidacije površine [111,112]. Na slici 3.5 je prikazan voltamogram za površinu Pt (110) u perhlornoj kiselini.



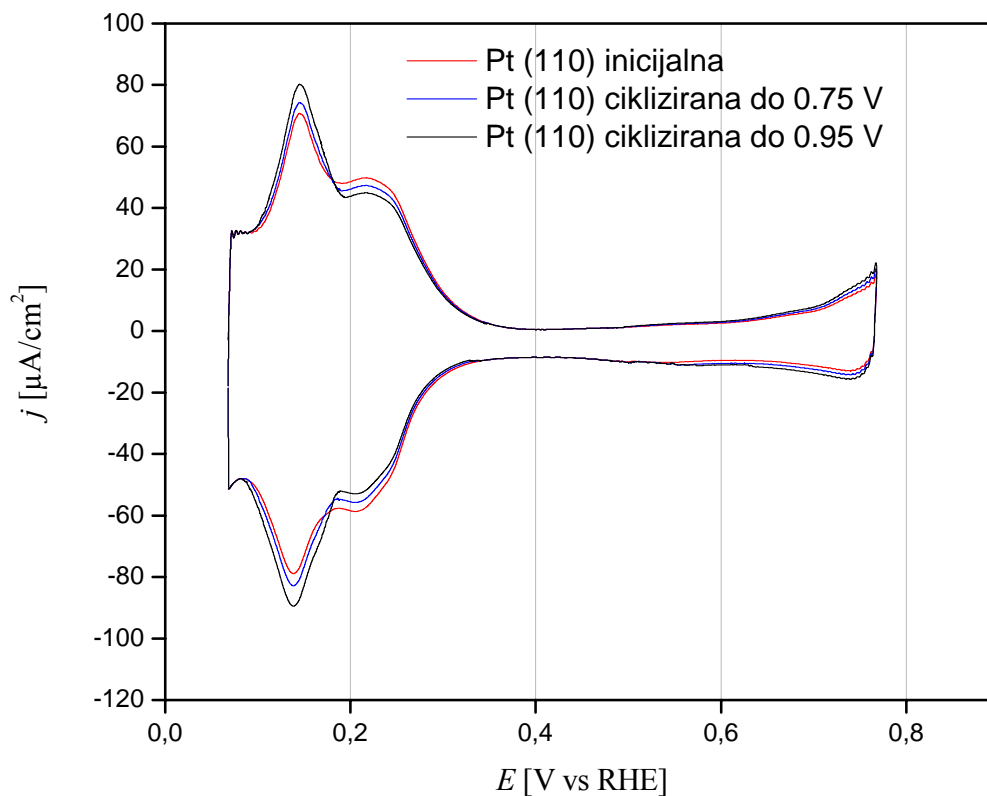
Slika 3.5 Voltamogram za Pt(110) u 0,1 M HClO₄

$v=50 \text{ mV/s}$, $t=20^\circ\text{C}$

Oblast potencijala od $0,05 \text{ V}$ do $0,35 \text{ V}$ odgovara procesima adsorpcije/desorpcije vodonika i adsorpcije/desorpcije anjona. Na ovu oblast se nastavlja dvoslojna oblast, posle koje dolazi do oksidacije površine.

Voltamogrami dobijeni u perhlornoj kiselini posle elektrohemijskih tretmana u rastvoru zasićenom CO i uklanjanja monosloja CO sa površine dati su na slici 3.6.

Voltamogrami ne pokazuju bitne promene nastale cikliziranjem u CO. Pik na $\sim 0,15 \text{ V}$ raste a pik na $\sim 0,22 \text{ V}$ opada cikliziranjem do $0,75 \text{ V}$ i $0,95 \text{ V}$. Može se reći da je Pt(110) najviše osetljiva na elektrohemijski tretman u rastvoru zasićenom CO. Ovo je posledica njene stepenaste strukture.



*Slika 3.6 Voltamogrami za Pt(110) u 0,1 M HClO₄ (drugi ciklus), posle elektrohemijskog tretmana površine i oksidacije monosloja CO
v=50 mV/s, t=20°C*

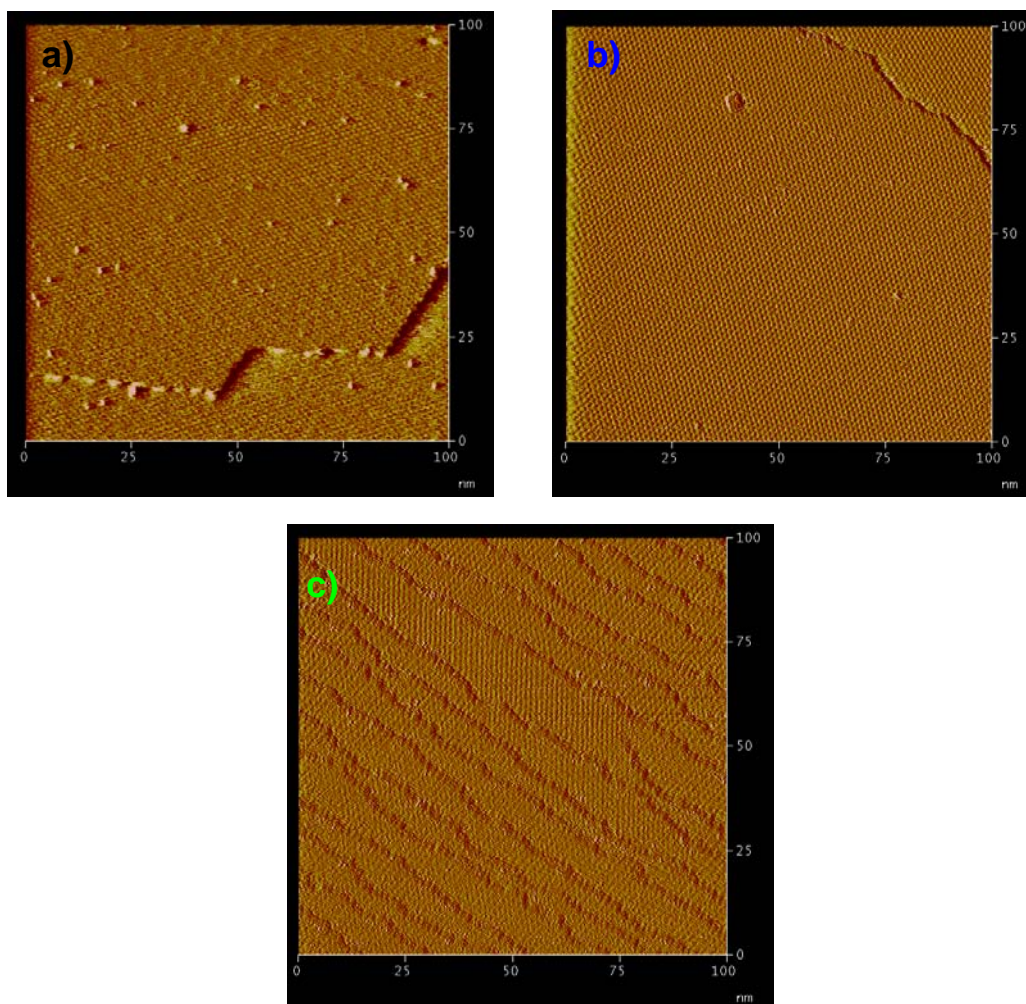
Važno je napomenuti da su voltamogrami koji se dobijaju nakon STM merenja identični osnovnim voltamogramima za Pt monokristale (slike 3.2, 3.4, 3.6), što ukazuje da tokom prenosa iz elektrohemijske ćelije u komoru za STM i tokom samog merenja ne dolazi do kontaminacije površine.

3.1.2 Karakterizacija monokristalnih površina metodom STM

Uzorci su pripremljeni adsorpcijom CO na 0,05 V-inicijalne elektrode, dok je kod uzoraka označenih kao ciklizirane elektrode adsorpciji CO prethodilo cikliziranje do 0,75 V i 0,95 V u 0,1 M HClO₄ zasićenoj ugljen-monoksidom, u čistoj 0,1 M HClO₄, i u prisustvu anjona (HClO₄+Br⁻)

3.1.2.1 STM karakterizacija površine monokristala pripremljenih cikliziranjem u rastvoru HClO₄ zasićenom ugljen-monoksidom

STM slike površine Pt(111) su prikazane na slici 3.7

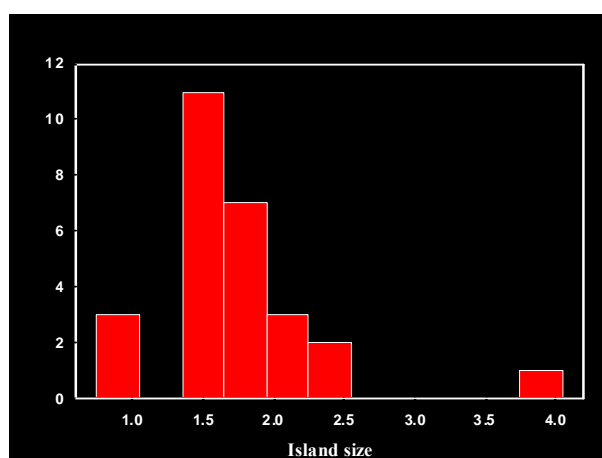


Slika 3.7 STM slike površine Pt (111) (100x100 nm).

(a) Inicijalna, (b) ciklizirana u prisustvu CO do 0,75 V, (c) ciklizirana u prisustvu CO do 0,95 V

Inicijalna površina Pt (111) (slika 3.7a) je uređena sa velikim terasama širine od oko 100 nm. Širina terase zavisi od vremena trajanja indukcionog zagrevanja, pri čemu se dobijaju šire terase pri dužem vremenu zagrevanja.

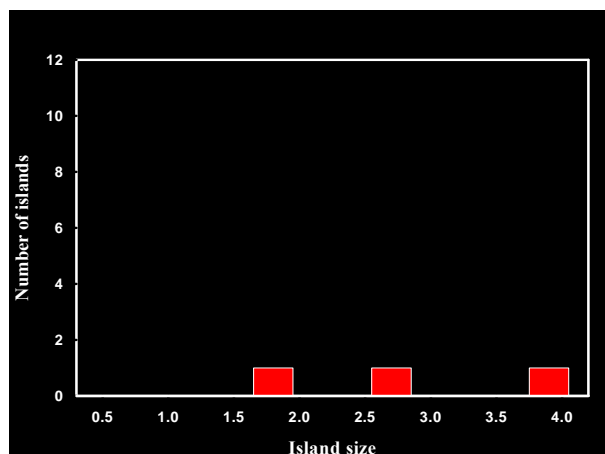
Na slici 3.7a se takođe može uočiti (111) i (110) stepenica pod uglom od približno 120° . Ivice stepenice nisu idealne nego su blago talasaste. Terasa takođe nisu idealne i na njima se mogu zapaziti sitni defekti koji će u daljem tekstu biti označeni kao „površinska ostrva“. Površinska ostrva su monoatomske visine i raspodela njihove veličine data je histogramom na slici 3.8.



Slika 3.8 Raspodela veličine površinskih ostrva na inicijalnoj Pt(111)

Sa histograma se vidi da je najveći broj ostrva veličine 1.5 nm , što približno odgovara radijusu pet atoma platine. Međutim, veličina ostrva se mora uzeti sa određenom rezervom jer STM može pogresno da proceni njihovu veličinu pri uslovima rada u režimu sa konstantnom strujom. Može se reći da veličina od 1.5 nm predstavlja gornju granicu prosečne veličine ostrva.

Slika 3.7b prikazuje površinu koja se dobija cikliziranjem Pt (111) do $0,75 \text{ V}$. Na slici se takođe mogu uočiti široke terase. Stepenice nisu pravilne kao one na inicijalnoj Pt (111). Najveća razlika u odnosu na inicijalnu površinu je gotovo potpun nestanak površinskih ostrva, što se može videti sa histograma na slici 3.9



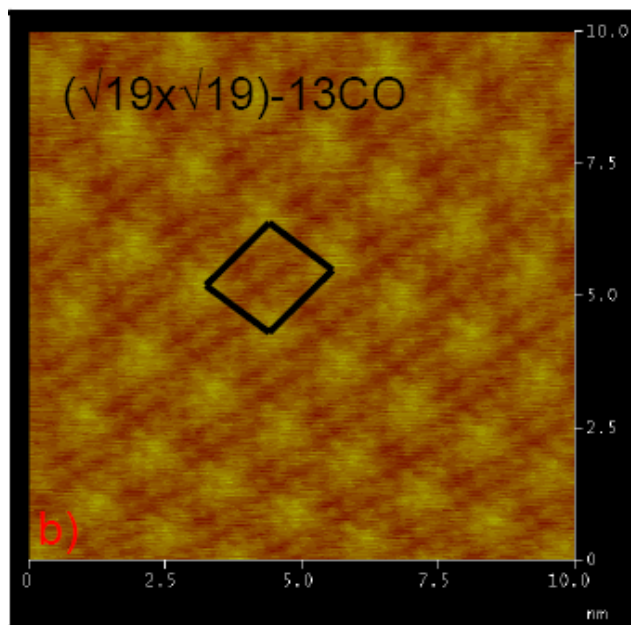
Slika 3.9 Raspodela veličine površinskih ostrva na Pt(111) cikliziranoj do 0.75V

Ovo je prvi eksperimentalni dokaz pretpostavke Arenz-a i saradnika [69] da cikliziranjem elektrode u rastvoru koji je zasićen CO dolazi do nestanka određenih tipova defekata sa površine. Treba napomenuti da do sada nije detektovana vrsta defekata koji se uklanjaju na ovaj način.

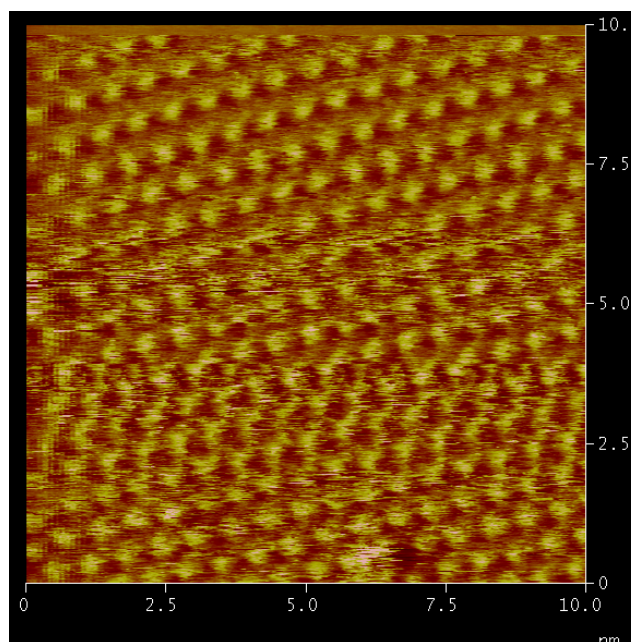
Mehanizam uklanjanja površinskih ostrva za sada nije u potpunosti objašnjen. Razmartaju se dve mogućnosti a) absorbovanjem CO na površini dolazi do povećanja mobilnosti površinskih ostrva na višim potencijalima. Posledica migracije površinskih ostrva je njihovo ugrađivanje u stepenice, b) površinska ostrva se rastvaraju pri višim potencijalima sa mogućnošću redepozicije na stepenicama. Za sada nema eksperimentalnih dokaza u prilog jedne ili druge hipoteze.

Pri cikliziranju elektrode do pozitivnijih potencijala (slika 3.7c) dolazi do smanjenja širine terasa. Pojavljuje se veći broj užih, ravnih terasa, prosečne veličine od oko 10 nm. Na taj način formira se struktura koju definišu terase i stepenice. Stepenice su monoatomske visine i uzajamno su paralelne ili formiraju ugao od 120°. Na površini nema udubljenja, a površinska ostrva sasvim nestaju.

Struktura CO koja se formira na terasama se može videti uvećanjem slika 3.7 (a-c) CO. To je $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -13 CO struktura filma ugljen monoksida, sa 13 atoma u jediničnoj ćeliji i stranicom $\sqrt{19}$ puta dužom od radijusa atoma Pt (slika 3.10). Uslovi pod kojima je ona dobijena je razblažena atmosfera CO sa argonom. Korišćenjem čistog CO dobija se (2×2) -3CO struktura, čija se jedinična ćelija sastoji od dva CO atoma i stranicom koja je 2 puta duža od atoma Pt (slika 3.11).

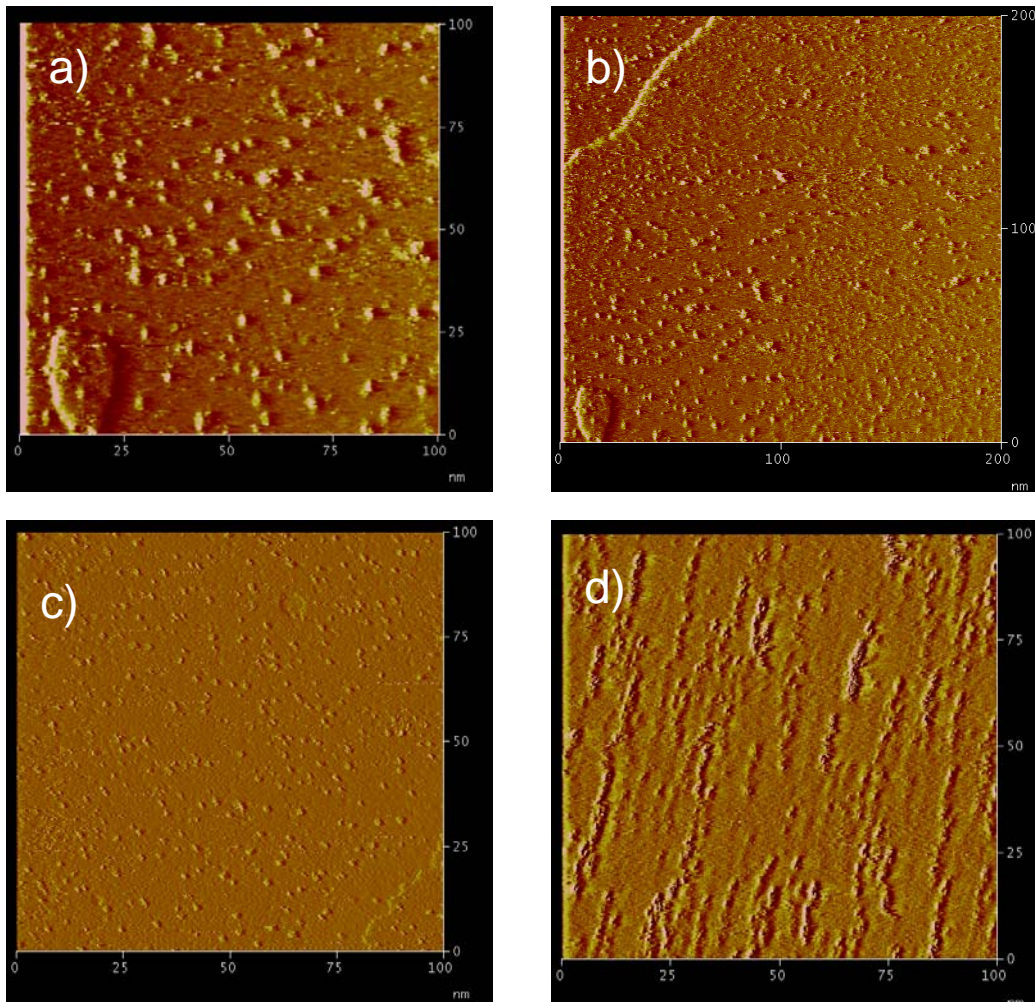


*Slika 3.10 STM slika Pt(111) (10x10 nm)
 $(\sqrt{19}\times\sqrt{19})$ -13 CO struktura CO na površini*



*Slika 3.11 STM slika Pt(111) (10x10 nm)
 (2×2) -3 CO struktura CO na površini*

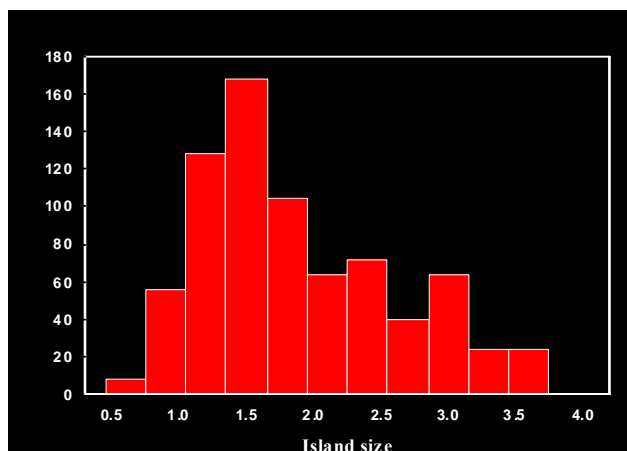
STM karakterizacija Pt(100) površina prikazana je na slici 3.12 (a-c)



Slika 3.12 STM slike površine Pt (100).

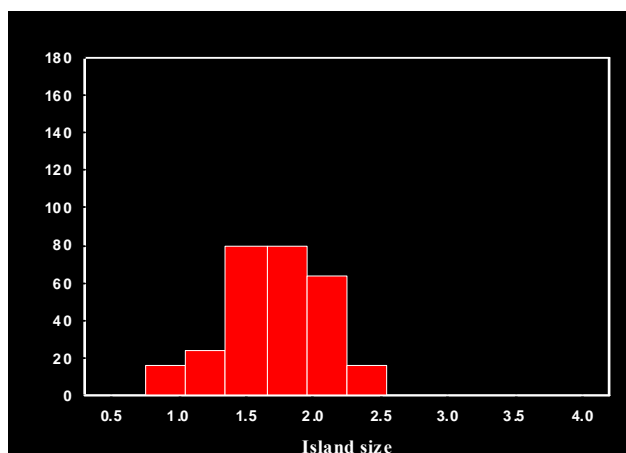
(a) inicijalna (100x100 nm), (b) inicijalna (200x200 nm) (c) ciklizirana u prisustvu CO do 0,75 V (100x100 nm) i (d) ciklizirana u prisustvu CO do 0,95 V (100x100 nm)

Na inicijalnoj Pt(100) površini (slika 3.12a) može se uočiti terasa pokrivena velikim brojem površinskih ostrva. Broj površinskih ostrva je daleko veći (~15 puta) u odnosu na Pt (111), što potvrđuje i odgovarajući histogram (slika 3.13).



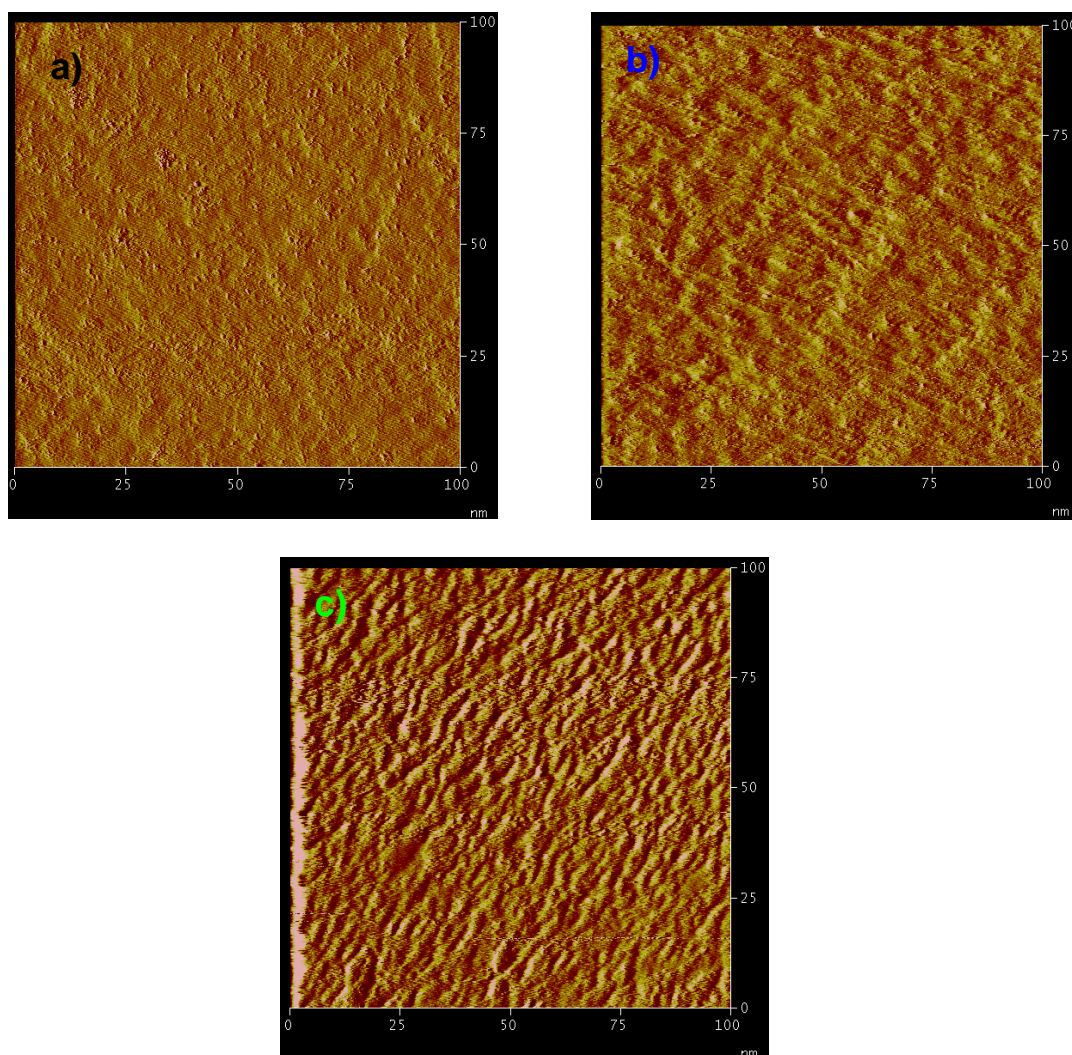
Slika 3.13 Raspodela veličine površinskih ostrva na inicijalnoj Pt(100)

Površinska ostrva se nalaze na velikim terasama ($\sim 150\text{ nm}$) koje su ravne na atomskom nivou (slika 3.12 b). Veliki broj površinskih ostrva je najverovatnije posledica rekonstrukcije Pt (100) površine. Naime, kada se Pt (100) kristal zagreje i ohladi površina zauzima (hex) konfiguraciju koja je najstabilnija faza. Nakon kontakta sa elektrolitom dolazi do nestajanja (hex) konfiguracije i formiranja (1x1) faze. Kako (hex) faza ima oko 25% veću atomsku gustinu pakovanja od (1x1), ova transformacija faza predstavlja uzrok stvaranja površinskih ostrva koja se mogu uočiti na STM slikama. Pretpostavlja se da se ceo površinski (hex) sloj transformiše u površinska ostrva. Prilikom cikliziranja elektrode do $0,75\text{ V}$ u rastvoru zasićenom CO dolazi do smanjivanja broja i veličine površinskih ostrva (slika 3.12 c), što se jasno može videti sa histograma datog na slici 3.14.



Slika 3.14 Raspodela veličine površinskih ostrva na Pt(100) cikliziranoj do $0,75\text{ V}$

Duže cikliziranje do ovog potencijala ne može u potpunosti da ukloni sva površinska ostrva. Međutim, cikliziranjem elektrode do pozitivnijeg potencijala, $0,95\text{ V}$, slika 3.12d, dolazi do nestanka površinskih ostrva i formirajnja klastera i strukture koja podseća na stepenice. Količina stepenica se povećava ugrađivanjem postojećih klastera u ivice stepenica. Stepenasta struktura ima izdužen oblik, što pokazuje da difuzija klastera ide u određenom pravcu. STM karakterizacija Pt(110) površina prikazana je na slici 3.15 (a-c)



Slika 3.15 STM slike površine Pt (110) (100x100 nm).

Inicijalna (a), ciklizirana uprisustvu CO do $0,75\text{ V}$ (b), ciklizirana uprisustvu CO do $0,95\text{ V}$ (c)

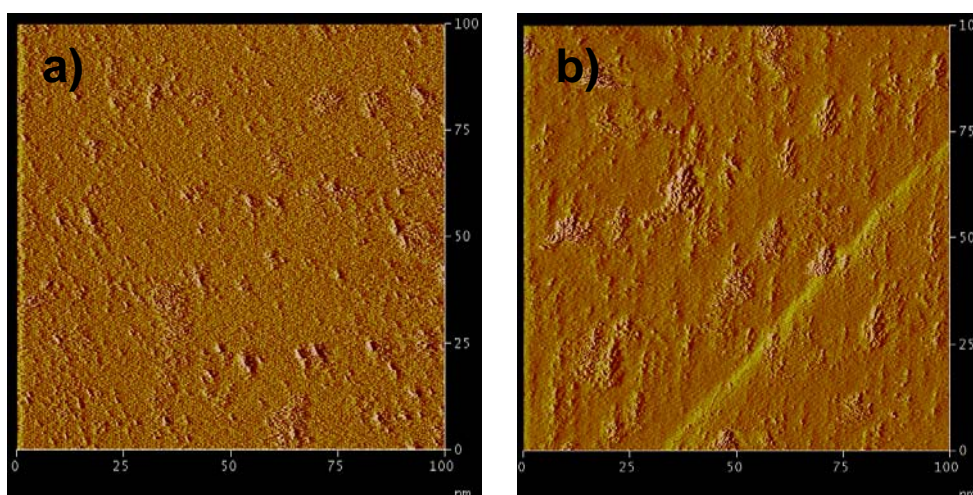
STM karakterizacija Pt(110) pokazuje da inicijalna površina ima manji broj površinskih ostrva u odnosu na Pt(100), a veću u odnosu na Pt(111). Posle cikliziranja do $0,75 V$ dobija se površina koja ima neznatni broj površinskih ostrva. Cikliziranjem do $0,95 V$ ima za posledicu stvaranje stepenaste strukture. U ovoj oblasti potencijala počinje i formiranje ireverzibilnog oksida koji mogu da utiču na morfologiju površine.

Osnovni voltamogrami koji su snimljeni posle STM merenja su identični sa voltamogramima prikazanim na slikama 3.2, 3.4, 3.6, što je jasan dokaz da tokom transfera i merenja ne dolazi do kontaminacije površine.

Posebno treba istaći da elektrohemijaska karakterizacija površine cikličnom voltametrijom za razliku od STM karakterizacije nije dovoljno osetljiva za detekciju svih morfoloških promena na površini elektrode. Ciklična voltometrija može da detektuje stepenice ali ne i prisustvo površinskih ostrva

3.1.2.2 STM karakterizacija površine monokristala pripremljenih cikliziranjem čistoj $HClO_4$

Monokristalne površine Pt(111) i Pt(100) su ciklizirane u granicama potencijala od $0,05 V$ do $0,95 V$ u čistoj $HClO_4$, a zatim je CO adsorbovan na $0,05 V$ iz rastvora zasićenog CO kao što pokazuje slika 3.16.



Slika 3.16 STM slike površine Pt (111)(a) i Pt(100)(b) (100x100 nm) ciklizirana u $HClO_4$ do $0,95 V$

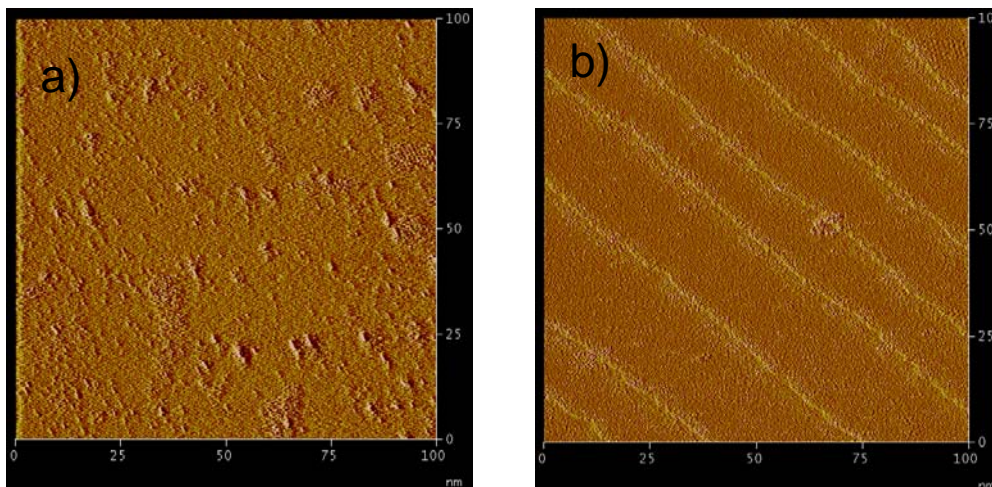
ovakav tretman dovodi do formiranja velikih klastera (velikih površinskih ostrva) koji su prozvoljno raspoređeni po celoj površini terasa [113]. Pretpostavlja se da su adsorbovane kiseonične čestice odgovorne za morfologiju površina dobijenih ovakvim tretmanom. Činjenica da nije doslo do formiranja udubljenja na površinama ukazuje da je pod ovakvim eksperimentalnim uslovima anodno rastvaranje platine zanemarljivo. Pored toga odsustvo stepenica ukazuje da je COad neophodan za prenos ad-atoma sa terasa na ivice stepenica.

Poređenjem STM slika 3.16 a i b sa STM slikama 3.7c i 3.12c primećuje se odsustvo stepenica pri cikliziranju u odsustvu CO u elektrolitu. Ovakvi rezultati idu u prilog pretpostavci da COad olakšava difuziju atoma platine po površini i njihovo ugrađivanje u ivice stepenica

3.1.2.3 STM karakterizacija površine monokristala pripremljenih cikliziranjem HClO₄ u prisustvu anjona

Da bi se ispitaio uticaj adsorpcije anjona na morfologiju površine monokristala Pt, elektroda Pt(111) je ciklizirana u rastvoru HClO₄ koji je sadržao Br⁻ jone. Na slici 3.17 prikazane su STM slike površine Pt(111) nakon adsorpcije CO 0,05 V, koja je predhodno ciklizirana u granicama potencijala 0,05 - 0,95V u HClO₄ bez dodatka Br⁻ (slika 3.17a, odnosno 3.16a koja je ovde ponovljena radi preglednosti) i u rastvoru kome su dodati joni Br⁻ (slika 3.17b).

Očigledno je da prilikom cikliziranja u prisustvu Br⁻ jona prvobitno prisutna površinska ostrva (slika 3.7 a) nestaju, a formiraju se nizovi terasa i stepenica. Slično restuktuiranje površine se postiže i cikliziranjem u prisustvu rastvorenog CO (slika 3.7 c), sa tim sto je gustina nastalih stepenica u tom slučaju veća. To pokazuje da je uticaj adsorbovanog CO na formiranje stepenica izraženija od uticaja Br.



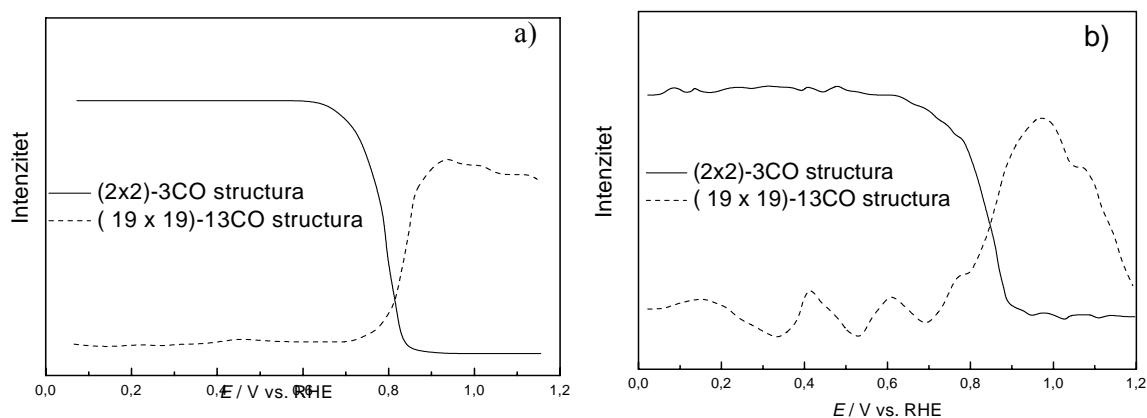
Slika 3.17 STM slike površine Pt (111) (100x100 nm) ciklizirane do 0.95V
(a) u čistoj HClO_4 i (b) u $\text{HClO}_4 + 10^{-2} \text{ M Br}$

Na osnovu analize STM slika može se zaključiti da je formiranje stepenica posledica ravnoteže između tendencije adsorbovanih kiseoničnih čestica da indukuju formiranje klastera i suprotne težnje anjona (Br^-) da olakšaju difuziju ovih klastera do ivica stepenica.

3.1.3 Spektroskopska karakterizacija strukture filma CO na Pt(111)

Strukturalni podaci o $\text{Pt}(111)\text{-CO}_{\text{ad}}$ sistemu su dobijeni i korišćenjem tehnike površinskog rasejanja X-zraka (SXS). Pt(111) je odabrana za supstrat jer na ostalim monokristalima Pt do sada nisu detektovane uredjene strukture CO_{ad} .

Na slici 3.18 su prikazani rezultati dobijeni korišćenjem in-situ SXS tehnike na Pt(111) cikliziranoj do 0,95 V u 0,1 M HClO_4 zasićenim CO (slika 3.18 a) i u prisustvu 10^{-2} M Br (slika 3.18 b)



Slika 3.18 In-situ površinska difrakcija X-zraka na Pt(111) u

(a) čistoj HClO_4 i (b) $\text{HClO}_4 + 10^{-2} \text{ M Br}^-$

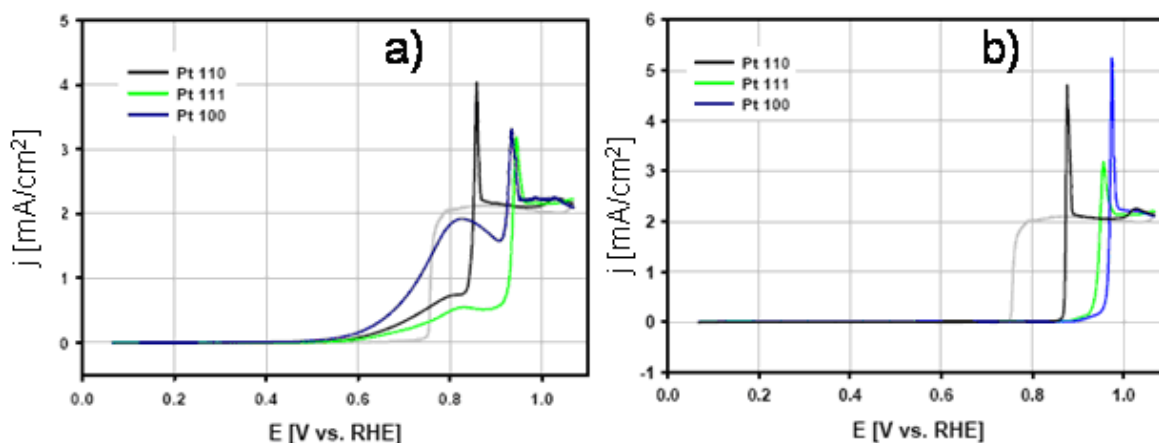
Prilikom držanja potencijala na $0,05 \text{ V}$ i kontinualnog dotoka CO u SXS ćeliju dobijena je (2×2) -3CO struktura u prisustvu i odsustvu Br^- jona u rastvoru, koja je stabilna do $\sim 0,6 \text{ V}$. Stepenn pokrivenosti adsorbovanim CO veliki. U odsustvu CO u rastvoru HClO_4 na ovim potencijalima dolazi do adsorpcije jona Br^- sa maksimalnim stepenom pokrivenosti $\theta = 0,44$ na $\sim 0,6 \text{ V}$ [114, 115]. Nema indikacija da do adsorpcije Br^- dolazi u prisustvu CO, što znači da se CO preferencijalno adsorbuje na površini. Do transformacije u $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -13CO strukturu dolazi na višim potencijalima od $0,6 \text{ V}$. Stepenn pokrivenosti CO ostaje i dalje veoma veliki ($\theta = 0,68$) [115]. Ovo stanje CO_{ad} se definiše kao čvrsto vezani CO [56]. Smatra se da do početka oksidacije CO dolazi pri transformaciji (2×2) -3CO u $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -13CO strukturu. U čistoj HClO_4 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -13CO struktura ostaje stabilna i na potencijalima $E > 1,0 \text{ V}$ (slika 3.18a) dok u rastvoru koji sadrži Br^- jone ona počinje da nestaje najverovatnije zbog adsorpcije bromida.

Treba napomenuti da su ove strukture detektovane STM tehnikom (slike 3.10 i 3.11).

3.2 Oksidacija CO na monokristalima Pt

3.2.1 Polarizacione krive za oksidaciju CO na monokristalima Pt

Na slici 3.19 su prikazane polarizacione krive za oksidaciju CO na monokristalnim platinskim elektrodama iz rastvora HClO_4 zasićenog CO.



Slika 3.19 Polarizacione krive za oksidaciju CO iz rastvora na Pt monokristalima 0,1 M HClO_4
a) prvi pozitivni ciklus do 1,1 V na inicijalnim elektrodama, b) drugi kontinualni ciklus

Na voltamogramima datim na slici 3.19a mogu se uočiti dve oblasti potencijala, oblast na nižim potencijalima i oblast na višim potencijalima koje su Marković i saradnici označili kao predoksidaciona oblast i oblast glavne oksidacije, respektivno [68].

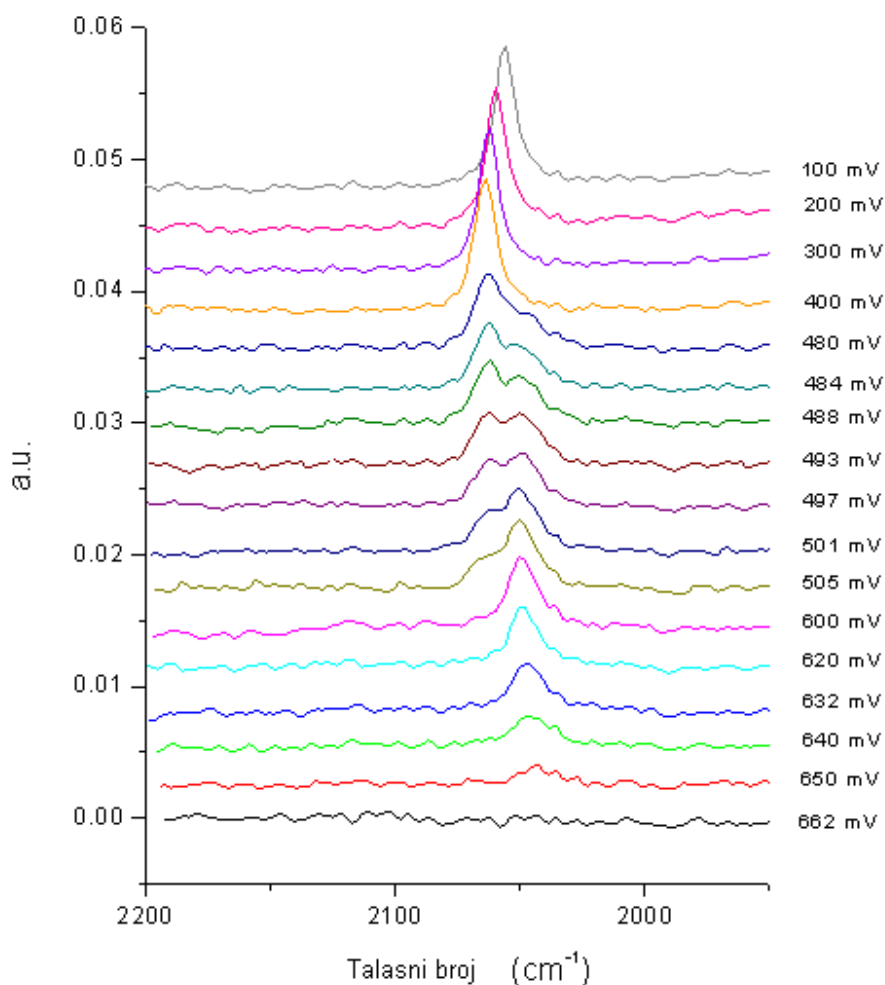
Aktivnost u predoksidacionoj oblasti raste u nizu $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(110) < \text{Pt}(100)$, a u glavnoj oksidacionoj oblasti (slika 3.19b) raste u nizu $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$. Najveća aktivnost $\text{Pt}(110)$ u glavnoj oksidacionoj oblasti je u skladu sa rezultatima dobijenim u ispitivanju oksidacije CO na monokristalima platine sa stepenicama koja su pokazala da su stepenice aktivna mesta za OH adsorpciju [85, 116]. Međutim, sa aspekta upotrebe u gorivim spregovim mnogo važnije je određivanje aktivnih mesta u predoksidacionoj oblasti. Kako u ovoj oblasti $\text{Pt}(110)$ kao potpuno stepenasta površina ne pokazuje najveću aktivnost, postavlja se pitanje šta su aktivna mesta u oksidaciji CO na niskim potencijalima. Odgovor na ovo pitanje, kao i objašnjenje zašto nestaje predoksidaciona oblast u drugom ciklusu može se dobiti iz rezultata ispitivanja

morfologije površine (STM merenja), i ponašanja adsorbovanog CO (IRAS merenja). Ovakav pristup će obuhvatiti najmanje aktivnu Pt(111) i najviše aktivnu Pt(100) površinu.

3.2.2 IRAS spektri za oksidaciju CO na monokristalima Pt

In situ IRAS tehnika je korišćena za ispitivanje oksidacije CO jer je ona kombinacija spektroskopskih i elektrohemijskih merenja i kao takva omogućava praćenje uticaja potencijala na vibracione osobine adsorbovanog CO. Pored toga, preko intenziteta signala za formirani CO₂ ona omogućava praćenje aktivnosti katalizatora za oksidaciju CO.

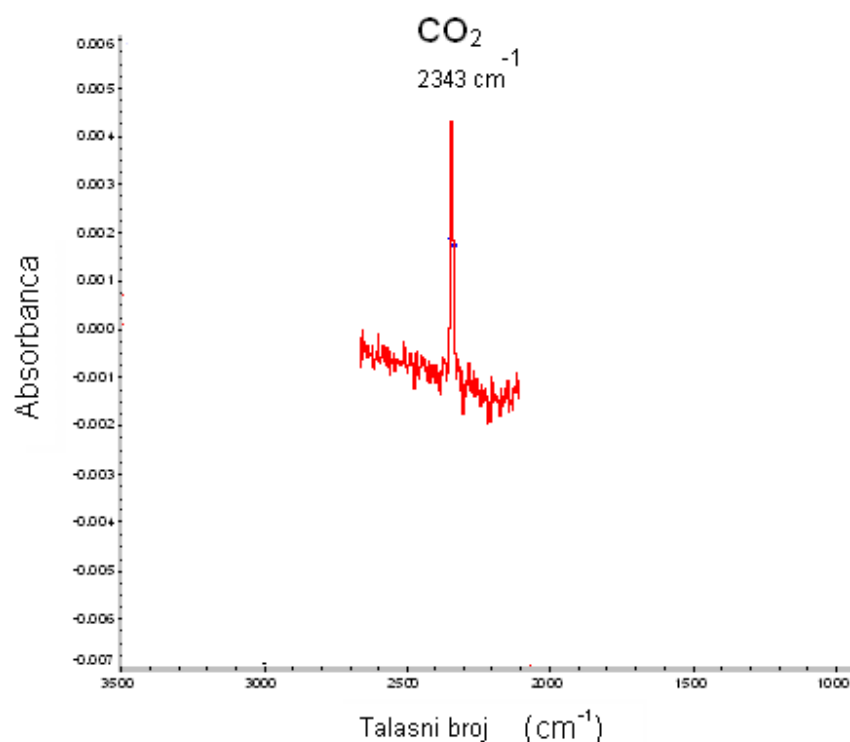
Na slici 3.20 prikazane su pojedinačne spektralne linje za CO_{ad} na određenim potencijalima dobijene na inicijalnoj Pt(100).



Slika 3.20 Set IRAS spektara adsorbovanog CO za inicijalnu Pt(100) na različitim potencijalima

Položaj pika za CO se menja sa promenom potencijala usled promene vibracionih osobina adsorbovanih molekula. Prikazivanjem ove promene u funkciji potencijala nam daje uvid o ponašanju adsorbovanog CO. Oštra traka za linerano vezan CO na niskim potencijalima se transformiše prvo u par traka na 2060 cm^{-1} i 2050 cm^{-1} a zatim u relativno širok pik na 2050 cm^{-1} na višim potencijalima. Ovakvo ponašanje jasno ukazuje na promenu konfiguracije adsorbovanog CO sa promenom potencijala.

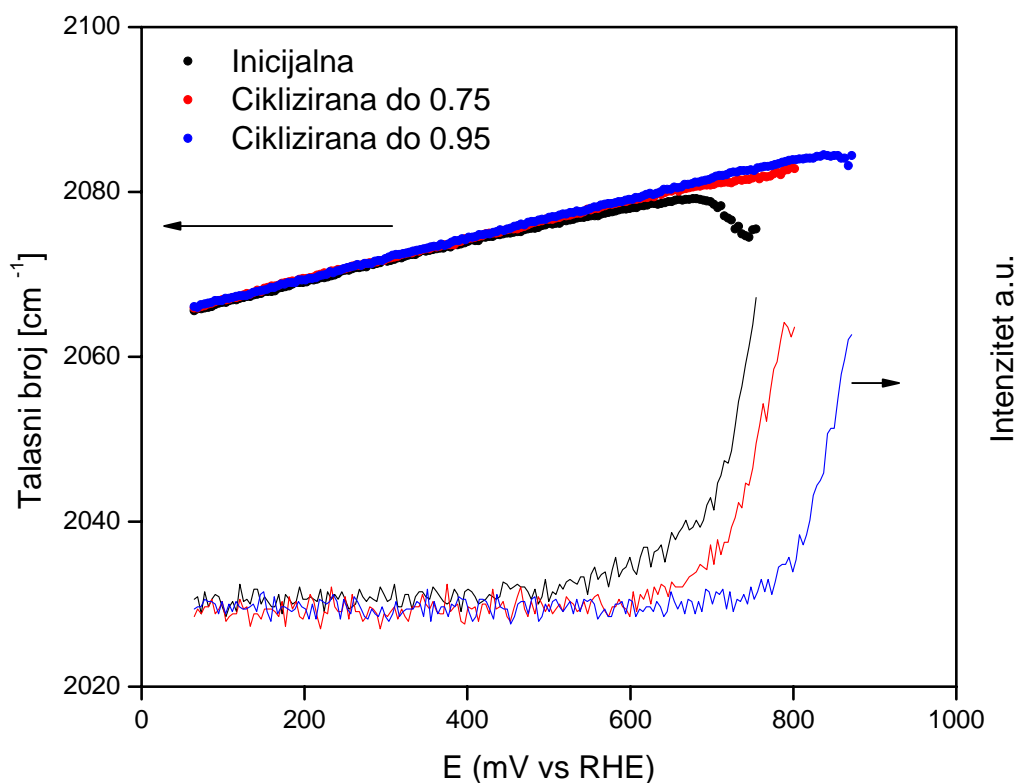
Signal za CO_2 se detektuje na talasnom broju od 2343 cm^{-1} , slika 3.21. Prikazivanjem maksimuma pika za CO_2 u funkciji potencijala nam daje uvid u intenzitet izdvojenog CO_2 .



Slika 3. 21 Signal za CO_2

Zbog načina na koji se eksperimenti izvode (videti poglavlje 2) oksidacija CO će se ponašati kao reakcija iz mase rastvora samo u početku, tj dok je CO prisutan u filmu između elektrode i prizme, a nakon toga reakcija će se ponašati kao oksidacija monosloja CO. Iz ovih razloga razmatraće se sam početak procesa oksidacije, odnosno oksidacija CO u predoksidacionoj oblasti.

Na slici 3.22 je prikazana zavisnost talasnog broja adsorbovanog CO i intenziteta signala izdvojenog CO₂ u funkciji potencijala za tri različito pripremljene površine Pt (111) .

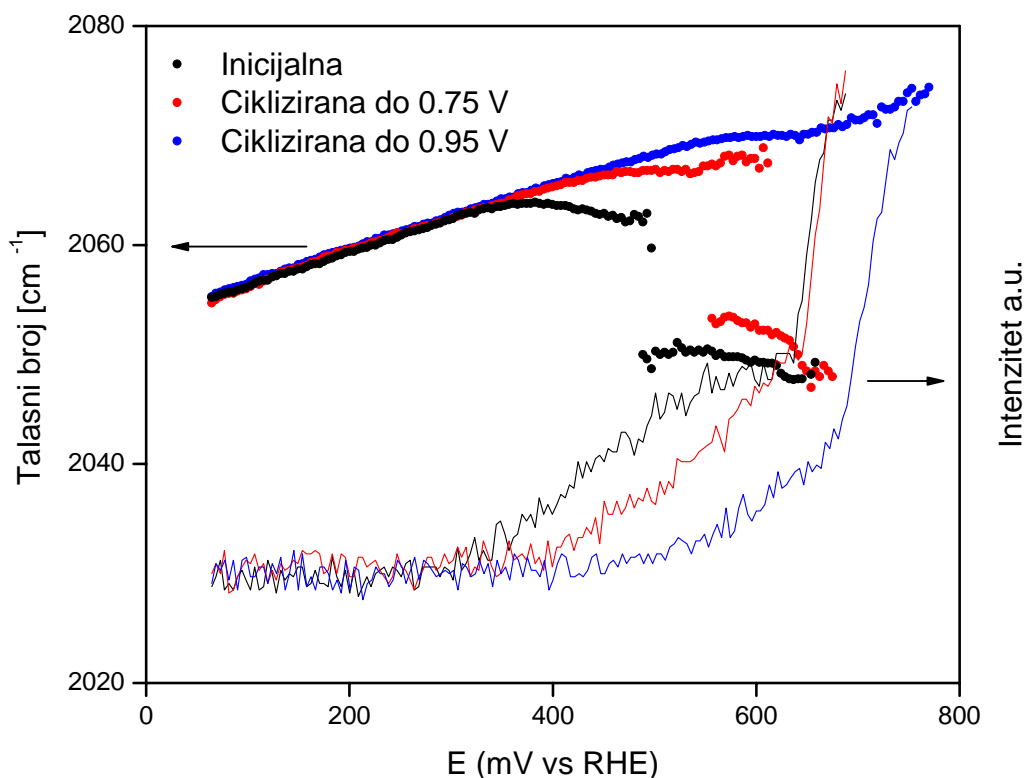


Slika 3.22 Zavisnost vibracionih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i odgovarajućih intenziteta signala CO₂ (donja kriva) na Pt(111) u 0,1 M HClO₄, $v=1\text{mV/s}$

Frekvencije osilovanja (ν) su iskazane kao talasni broj, koji predstavlja odnos ν/c pa su zato frekvencija oscilovanja i talasni broj srazmerni jedan drugom.

Na inicijalnoj Pt(111) linearno povećanje frekvencije oscilovanja CO (ν_{CO}) se može uočiti do granice od $\sim 0,5\text{ V}$ posle koga dolazi do odstupanja. Ovo smanjenje nagiba $d\nu_{\text{CO}}/dE$ se podudara sa pojavom signala za CO₂ i može se smatrati početkom oksidacije CO. Nagli pad ν_{CO} tj negativni nagib $d\nu_{\text{CO}}/dE$ je posledica intenzivne oksidacije CO na višim potencijalima. Do odstupanja od linearnosti ν_{CO} dolazi i na cikliziranim elektrodama, ali na višim potencijalima sto ima za posledicu i pomeranje početka reakcije ka višim potencijalima.

Na slici 3.23 je prikazana zavisnost frekvence oscilovanja CO_{ad} i signala za formirani CO₂ od potencijala za tri različito pripremljene površine Pt (100)

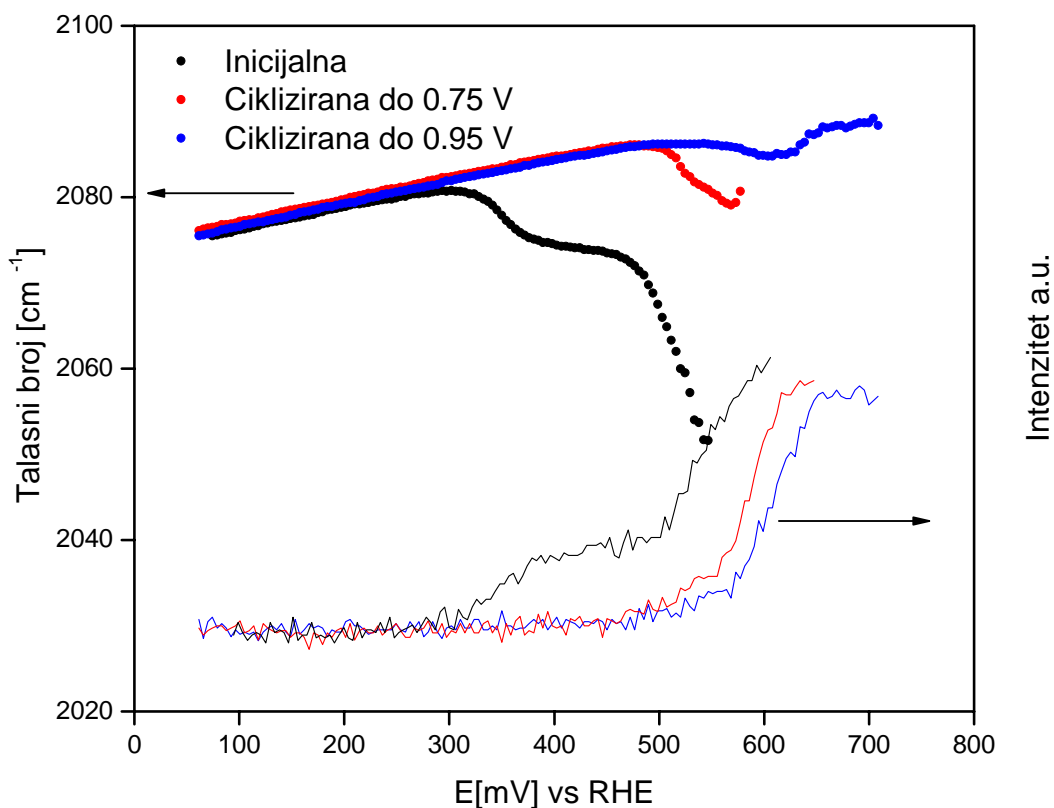


Slika 3.23 Zavisnost vibracionih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i odgovarajućih intenziteta signala CO₂ (donja kriva) na Pt(100) u 0,1 M HClO₄, $v=1$ mV/s

Kao i u slučaju Pt(111), odstupanje od linearnosti ν_{CO} se prvo primećuje kod inicijalne Pt(100) i to već na $\sim 0,25$ V, a zatim i kod ostale dve površine i praćeno je pojavom signala za CO₂. Najzanimljivija pojava je cepanje trake na inicijalnoj Pt(100) i Pt(100) cikliziranoj do 0,75 V. Ova pojava nije uočena za površinu koja je ciklizirana do 0,95 V. Kako su STM merenja pokazala da površinska ostrva postoje na inicijalnoj Pt(100) i Pt(100) cikliziranoj do 0,75 V, a nestaju cikliziranjem do potencijala od 0,95 V, pretpostavlja se da je cepanje trake direktno vezano za prisustvo površinskih ostrva.

Odsustvo cepanja trake za Pt(111) površinu (slika 3.22) je verovatno posledica manjeg broja površinskih ostrva na ovoj površini u odnosu na površinu Pt(100), (slike 3.7 i 3.12).

Na slici 3.24 je prikazana zavisnost frekvence oscilovanja CO u zavisnosti od potencijala za tri različito pripremljene površine Pt (110)



Slika 3.24 Zavisnost vibracionih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i odgovarajućih intenziteta signala CO₂ (donja kriva) na Pt(110) u 0,1 M HClO₄, v=1mV/s

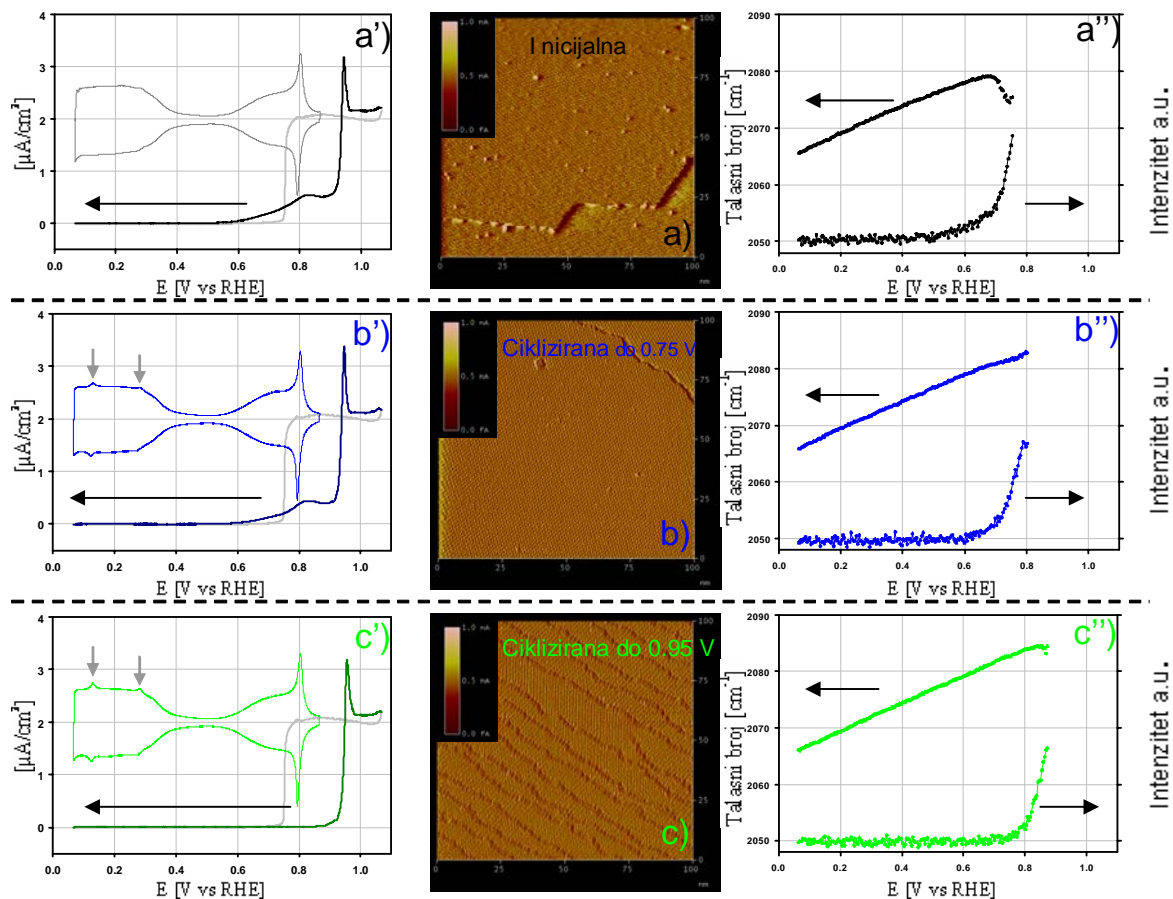
Na inicijalnoj Pt(110) frekvencija oscilovanja adsorbovanog CO linerano raste do potencijala od 0,3 V, nakon čega počinje da opada. Do pada dolazi i kod ostale dve površine ali na višim potencijalima. Kao i u slučaju sa Pt(111) do cepanja trake na površinama Pt(110) ne dolazi. Ova pojava nije uočena najverovatnije zbog nedovoljnog broja površinskih ostrva. U odnosu na Pt(111) i Pt(100), početak oksidacije CO je mnogo više pomeren ka pozitivnijim potencijalima na cikliziranim Pt(110) elektrodama što je posledica i najveće promene morfologije površine u odnosu na druge dve niskoindeksne ravni, a to su pokazala i STM merenja slika 3.14.

In-situ IRAS merenja su pružila mogućnost da se odredi početak Oksidacije CO i u tom smislu se može reći da reakcija prvo počinje na Pt(100), zatim na Pt(110) i na kraju na Pt(111).

Na osnovu prikazanih rezultata može se reći da je IRAS tehnika u stanju da detektuje CO koji je adsorbovan u različitim konfiguracijama, pa se na osnovu STM slika može zaključiti da je ovaj fenomen posledica prisustva površinskih ostrva.

3.2.3 Aktivna mesta za oksidaciju CO na monokristalima Pt

Na slikama 3.25 i 3.26 su dati komparativni prikazi rezultata dobijenih u oksidaciji CO na Pt(111), slika 3.25 i Pt (100), slika 3.26, korišćenjem elektrohemijskih, mikroskopskih i spektroskopskih tehnika.



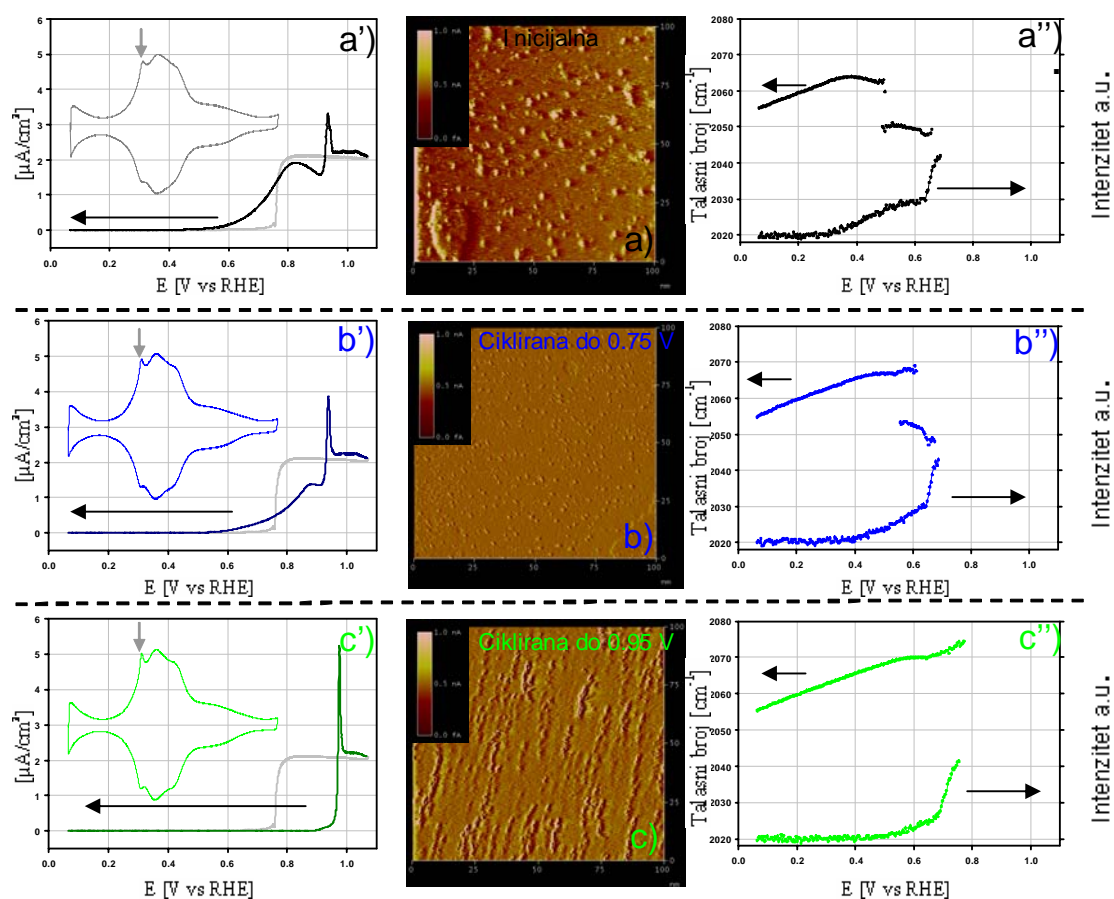
Slika 3.25 Sredina - STM slike Pt(111) pokrivene adsorbovanim CO: a) inicijalna površina, b) ciklizirana u prisustvu CO do 0,75 V i c) ciklizirana u prisustvu CO do 0,95 V.

Levo - osnovni voltamogrami i polarizacione krive oksidacije CO na različito pripremljenim Pt(111) površinama (a'-c')

Desno – zavisnost talasnog broja CO i intenzitete formiranog CO₂ od potencijala različito pripremljenih površina Pt(111) (a''-c'')

Polarizaciona kriva za oksidaciju CO (prvi ciklus) na inicijalnoj Pt(111) i odgovarajući osnovni voltamogram dati su na slici 3.25 a'. Pred pik se može uočiti u opsegu od 0,5 – 0,9 V nakon koga

sledi glavni pik koji počinje na $0,9\text{ V}$. Pred pik se smanjuje cikliziranjem do $0,75\text{ V}$ (slika 3.25b') i nestaje na Pt (111) koja je ciklizirana do potencijala od $0,95\text{ V}$ (slika 3.25c'). In situ IRAS merenja, (slika 3.25a''), pokazuju da oksidacija CO na inicijalnoj Pt(111) počinje $\sim 100\text{ mV}$ ranije u odnosu na površinu dobijenu cikliziranjem do $0,75\text{ V}$ (slika 3.25b'') i $\sim 200\text{ mV}$ ranije u odnosu na površinu cikliziranu do $0,95\text{ V}$ (slika 3.25c''). Uprkos činjenici da površina Pt(111) ciklizirana do $0,95\text{ V}$ ima stepenastu strukturu (slika 3.25c), ona nije aktivna u predoksidacionoj oblasti. To je podatak koji nedvosmisleno ukazuje na činjenicu da stepenice nisu aktivna mesta za oksidaciju CO u ovoj oblasti potencijala. Međutim, inicijalna Pt(111) i Pt(111) ciklizirana do $0,75\text{ V}$ su aktivne u predoksidacionoj oblasti. STM slike (3.25a i 3.25b) pokazuju prisustvo površinskih ostrva na terasama. Da su površinska ostrva aktivna mesta za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti potvrđuju analize rezultata dobijenih na Pt(100) i prikazani na slici 3.26



Slika 3.26 Sredina - STM slike Pt(100) pokrivena adsorbovanim CO: a) inicijalna površina, b) ciklizirana u prisustvu CO do $0,75\text{ V}$ i c) ciklizirana u prisustvu CO do $0,95\text{ V}$.

Levo - osnovni voltamogrami i polarizacione krive oksidacije CO na različito pripremljenim Pt(100) površinama (a'-c')

Desno – zavisnost talasnog broja CO i intenzitete formiranog CO₂ od potencijala različito pripremljenih površina Pt(100) (a''-c'')

Polarizaciona kriva za oksidaciju CO na inicijalnoj Pt(100) pokazuje veliku aktivnost ove ravni u predoksidacionoj oblasti (3.26 a'). Signal za CO₂ u IRAS merenjima se javlja na $\sim 0,25$ V, tj u oblasti potpotencijalne depozicije vodonika. Ovo je izuzetna aktivnost za Pt katalizatore i vrlo je bliska aktivnosti dobijenoj na najboljim bimetalnim katalizatorima (Pt-Ru, Pt-Sn i Pt-Mo) [80]. STM karakterizacija inicijalne Pt(100) (slika 3.26a) je pokazala prisustvo velikog broja ostrva koja su analizom povezana za cepanja traka za CO_{ad} dobijena u IRAS merenjima (slika 3.26a''). Poređenjem STM, elektrohemijskih i IRAS rezultata dobijenih za inicijalnu Pt(100) i cikliziranu do 0,75 V i do 0,95 V može se uočiti jasna veza između opadanja broja površinskih ostrva i deaktivacije površine za reakciju oksidacije CO. Polarizaciona kriva za reakciju oksidacije CO na površini cikliziranoj do 0,75 V pokazuje smanjenje aktivnosti (slika 3.26b') dok polarizaciona kriva za površinu cikliziranu do 0,95 V pokazuje gubitak aktivnosti u predoksidacionoj oblasti (slika 3.26c'). Odgovarajuća IRAS merenja (slike 3.26b'' i 3.26c'') potvrđuju elektrohemijske rezultate. In-situ IRAS je pokazao da dolazi i do cepanja CO trake na inicijalnoj (slika 3.26a'') i površini Pt(100) cikliziranoj do 0,75 V (slika 3.26b''). Ova pojava nije zabeležena na površini koja je ciklizirana do 0,95 V. **Kako se pretpostavlja da je ovo cepanje traka posledica prisustva površinskih ostrva, može se reći da je gubitak aktivnosti direktno vezan za nestanak površinskih ostrva.**

Veća aktivnost u predoksidacionoj oblasti na inicijalnoj Pt(100) (slika 3.25a') u odnosu na inicijalnu Pt(111) (slika 3.25 a'') je posledica većeg broja površinskih ostrva što se može uočiti na odgovarajućim STM slikama (slike 3.25a i 3.26a), ovi rezultati su u skladu sa in-situ IRAS merenjima. To znači da su aktivna mesta za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti površinska ostrva.

Ista serija eksperimenata je urađena i za Pt(110). Dobijene aktivnosti na inicijalnoj Pt(110) se nalaze između onih za inicijalne Pt(111) i Pt(100), kao što se moglo očekivati iz odgovarajućih STM i IRAS analiza (slike 3.17 i 3.19). Međutim, već na Pt(110) cikliziranoj do 0,75 V aktivnost

u predoksidacionoj oblasti nestaje kao posledica stvaranja strukture koja podseća na stepenice i drugih defekata (slika 3.15 b).

Kombinovana STM, elektrohemijaska i IRAS merenja pokazuju da površinska ostrva karakteristična za inicijalne platinske monokristalne površine nestaju cikliziranjem do viših potencijala. Do formiranja stepenica dolazi u prisustvu neke adsorbujuće vrste (CO ili Br⁻), dok u čistom rastvoru HClO₄ površinska ostrva prelaze u velike klastere.

Glavni pik oksidacije CO (slika 3.19 b) se nalazi na nižem potencijalu na Pt(110) u odnosu na druga dva niskoindeksna platinskim kristala. Ako se uzme u obzir da cikliziranjem do 0,95 V površinska ostrva nestaju na sva tri niskoindeksna kristala što ima za posledicu nestanak predoksidacionog pika, ovakvi rezultati ukazuju da se oksidacija CO u oblasti glavne oksidacije odigrava na stepenicama jer je upravo Pt(110) najviše stepenasta površina. Ovo je u skladu sa rezultatima iz literature [80] koji pokazuju da atomi sa nižom kordinacijom imaju niži potencijal nultog naelektrisanja što znači da mogu da adsorbuju OH na nižim potencijalima od atoma na terasama koji poseduju višu kordinaciju.

Do promene morfologije površine je došlo i pri cikliziranju do 0,95 V u rastvoru HClO₄ + Br⁻. To znači da nije neophodna oksidacija CO da bi došlo do promene morfologije već cikliziranje do potencijala gde počinje oksidacija Pt ali u prisustvu adsorbujućih vrsta (CO ili Br⁻)

Važno je napomenuti da se na osnovu svih do sada prikazanih rezultata može reći da je oksidacija CO odgovorna za promenu morfologije površine a ne adsorpcija CO.

Prikazani rezultati pokazuju odnos između morfologije površine i aktivnosti za oksidaciju CO. Pokazano je da su na nižim potencijalima (oblast pred pika) aktivna mesta za ovu reakciju su površinska ostrva, dok se pri višim potencijalima (oblast glavnog pika) reakcija oksidacije CO odvija na stepenicama. To znači da se reakcija oksidacije CO odigrava na različitim aktivnim mestima u zavisnosti od potencijala.

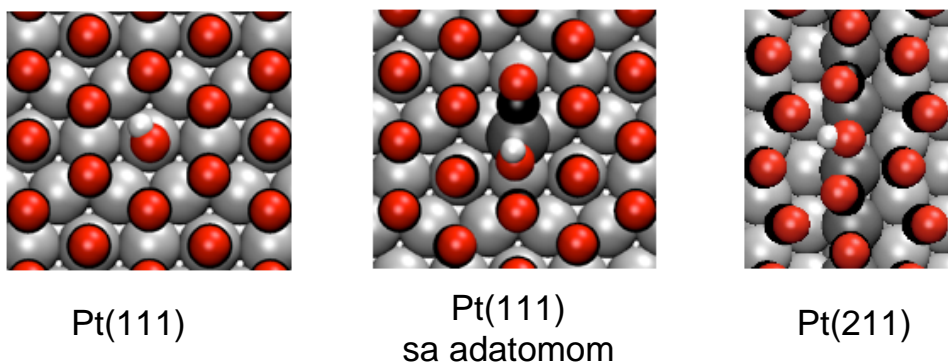
3.2.4 DFT kalkulacije

Uzimajući u obzir da su površinska ostrva aktivna mesta za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti, potrebno je uspostaviti objašnjenje za ovaj fenomen na molekularnom nivou. Površinska ostrva mogu da budu mesta za nukleaciju OH, međutim postavlja se pitanje da li OH može da se

uspešno tamiči CO pri adsorpciji na površinskim ostrvima posto je poznato da se CO jače adsorbuje na defektima nego na terasama [117, 118]. Pored toga utvrđena je velika raznovrsnost površinskih ostrva i stepenica prisutnih na Pt(111) i Pt(100) površinama što ukazuje na različite interakcije CO i OH sa ovim defektima i ima za posledicu širenje pika za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti (slika 3.19). Zbog toga su urađene su DFT kalkulacije (density functional theory) korišćenjem tri model sistema: idealne Pt(111) terase [119-125], idealne Pt(211) stepenice [126, 127] i površinski atomi na površini Pt(111). Ovi modeli odgovaraju eksperimentalnim površinama koje imaju visoko kordinirana mesta na površinskim ostrvima kao i ravne delove na terasama. Na ovim model površinama određena je diferencijalna Gibsova energija CO adsorpcije iz rastvora zasićenog ugljen monoksidom i diferencijalna Gibsova energija adsorpcije OH iz vode pod uslovima velike pokrivenostima CO [128]. Razlike u izračunatim vrednostima na površinskim ostrvima, stepenicama i terasama mogu da posluže za procenu relativne brzine CO elektrooksidacije na ovim mestima.

U proračunima je korišćena (2x2)-3CO struktura [49] koja odgovara najvećem stepenu pokrivenosti u eksperimentalnim istraživanjima. Na idealnim terasama na potencijalu od $0,8 V$ koji se nalazi u predoksidacionoj oblasti (slika 3.19) OH adsorpcija je favorizana na mesta na vrhu sa slobodnom energijom adsorpcije od $\sim 0,79 eV$ u odnosu na vodu. Diferencijalna energija CO adsorpcije na istim mestima je mala $\sim 0,19 eV$ što se moglo i očekivati pod uslovima velike pokrivenosti CO_{ad} . Na Pt(211) stepenicama OH se vezuje preferencijalno u konfiguraciji mosta ($\sim 0,30 eV$) kao i CO ($\sim 0,46 eV$). Ovi rezultati dovode do razlike slobodnih energija OH i CO adsorpcije od $-0,22 eV$ između Pt(211) i Pt(111) ravni, što ukazuje da su stepenice aktivnije za CO elektrooksidaciju nego terase na $0,8 V$.

Međutim, na terasama sa površinskim ostrvima je drugačija situacija. Termodinamički je povoljnije da se dva CO molekula vežu za jedan Pt ad-atom (slika 3.27)



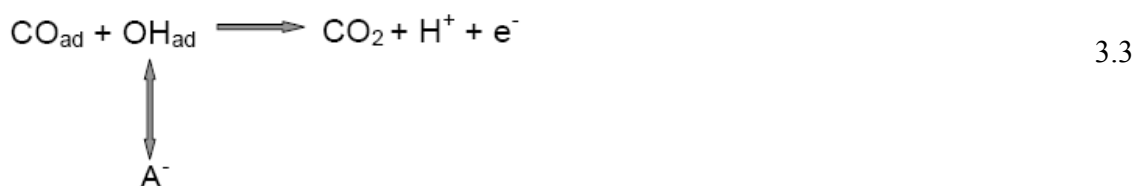
Slika 3.27 OH adsorpcija na površinama platine prekrivenim CO. Atomi kiseonika, ugljenika i vodonika i Pt atomi su označeni crvenim, crnim, belim i sivim krugovima, respektivno. Adatomi platine ili platinski atomi na ivicama Pt(211) stepenica su obeleženi tamno sivim krugovima.

Slabije vezan od ova dva CO molekula je katalitički aktivniji i može biti zamenjen sa OH. U ovom slučaju razlika u diferencijalnoj slobodnoj energiji adsorpcije u odnosu na idealne (111) terase $\sim 0,30$ eV. Za razliku od rezultata dobijenih na (111) i (211) površinama nađeno je da je udeo sloja vode u strabilizaciji je značajan i povećava verovatnocu adsorpcije OH na adatomima.

Ovakvi rezultati ukazuju da termodinamičkog aspekta OH može da se preferencijalno adsorbuje na ad-atomima u rastvoru zasićenim CO u odnosu na idealne terase i stepenice. Ovaj efekat zajedno sa ubrzanom kinetikom aktivacije vode na površinskim ostrvima [130] pruža objašnjenje za povećanu brzinu Oksidacije CO. Razlika između diferencijalnih energija ad-atoma i idealnih terasa je bitna $\sim 0,3$ V jer pokazuje da idealne terase nisu aktivne za CO elektrooksidaciju dok je razlika između ad-atoma i stepenica ($\sim 0,1$ eV) relativno mala. Međutim ovi rezultati ne objašnjavaju zašto su površinska ostrva aktivnija od stepenica, ali omogućava uvid u fundamentalne hemijske i strukturne fenomene koji čine površinska ostrva aktivnim u reakciji. Naime, površinska ostrva mogu da poseduje višestruko vezan CO na jednom Pt atomu koji se lako može ukloniti što nije moguće na stepenicama. Pored toga vodeni sloj stabilizuje OH grupe na Pt atomima u površinskim ostrva što je takođe nemoguće na stepenicama. Ovi rezultati simulacije obezbeđuju uvid u fenomene na atomskom nivou koji podržavaju eksperimentalne rezultate.

3.2.5 Efekat adsorpcije anjona na oksidaciju CO na monokristalima Pt

Pored CO_{ad} i OH_{ad} i anjoni iz elektrolita imaju uticaj na reakciju oksidacije CO [80]. Anjoni i OH su u kompeticiji za slobodna mesta na površini platine koja nisu pokrivena CO_{ad} , što se može napisati u mehanizmu Langmuir-Hinshelwood na sledeći način

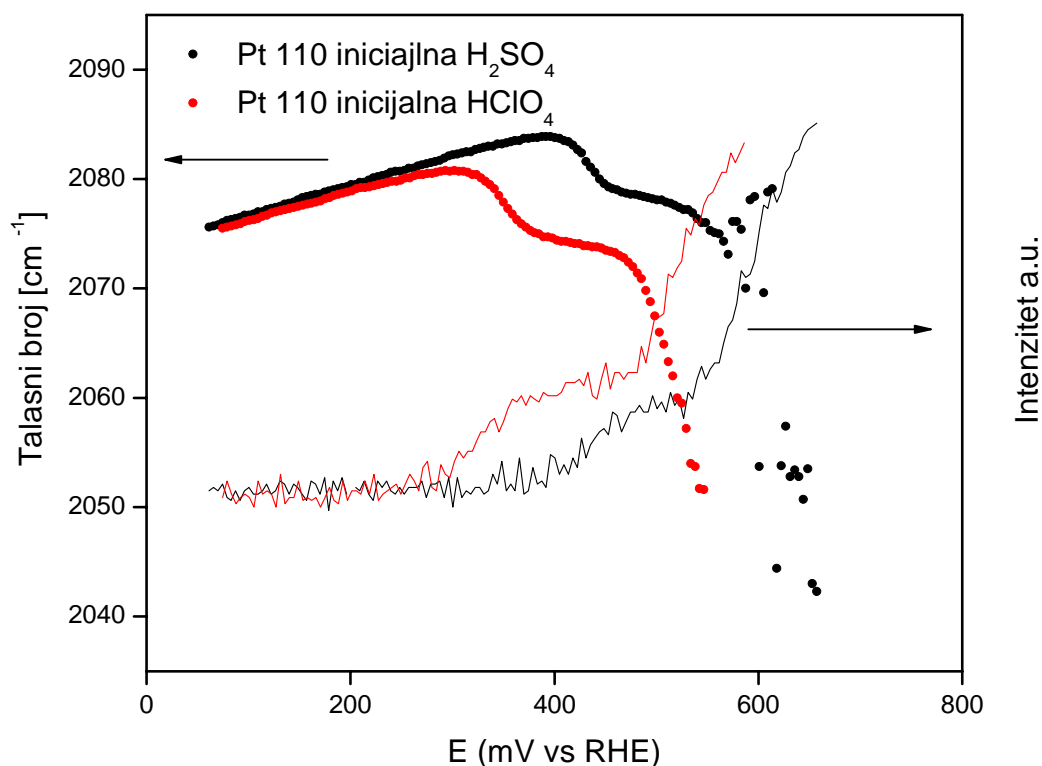


U zavisnosti od jačine veza između anjona i površine, reakcija oksidacije CO će biti u različitom stepenu inhibirana. Aktivnost u kiselim elektrolitima će opadati sledećim redosledom $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$, a što je posledica porasta jačine adsorpcije anjona [80]. Efekat adsorpcije anjona na oksidaciju CO je ispitivan u prisustvu bisulfatnih i bromidnih anjona.

3.2.5.1 Oksidacija CO u rastvoru H_2SO_4 na Pt(100)

Oksidacija CO je ispitivana u $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na Pt(110) površini.

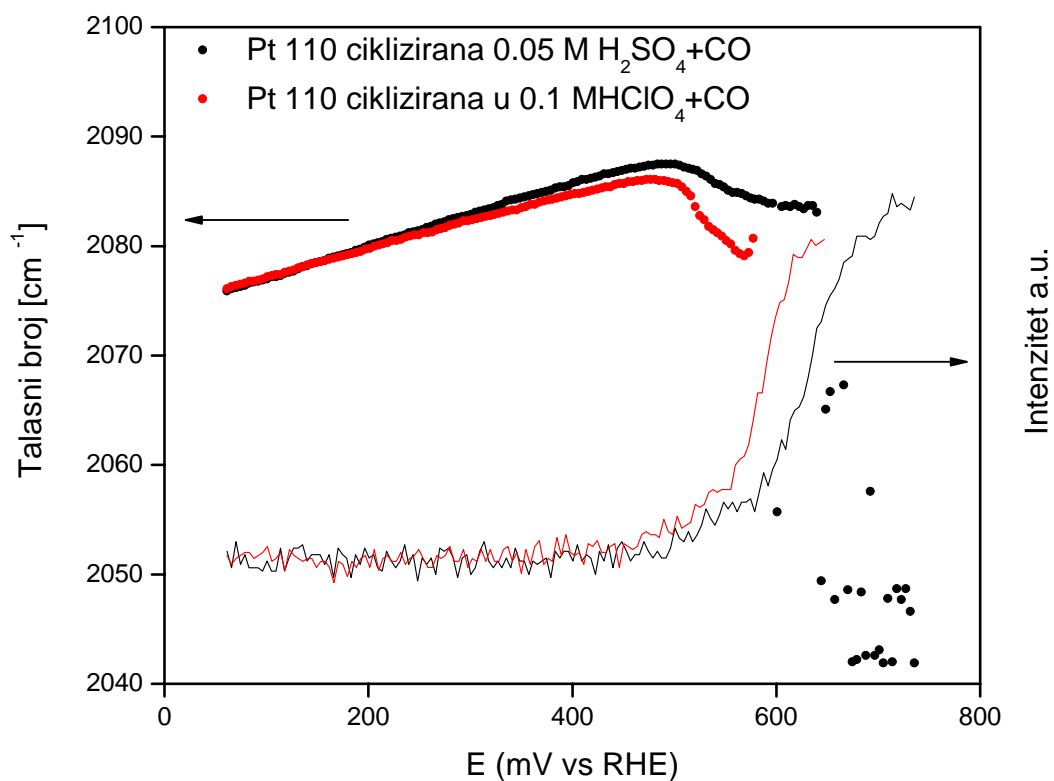
Rezultati dobijeni in-situ IRAS tehnikom na inicijalnoj Pt(110) i na Pt(110) cikliziranoj do $0,75 \text{ V}$ u $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ i $0,1 \text{ M HClO}_4$ su prikazani na slikama 3.28 i 3.29



Slika 3.28 Zavisnost vibracionih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i odgovarajućih intenziteta CO₂ signala (donja kriva) na inicijalnoj Pt(110) u 0,05M H₂SO₄ (crna) i 0,1M HClO₄ (crvena), $v=1\text{mV/s}$

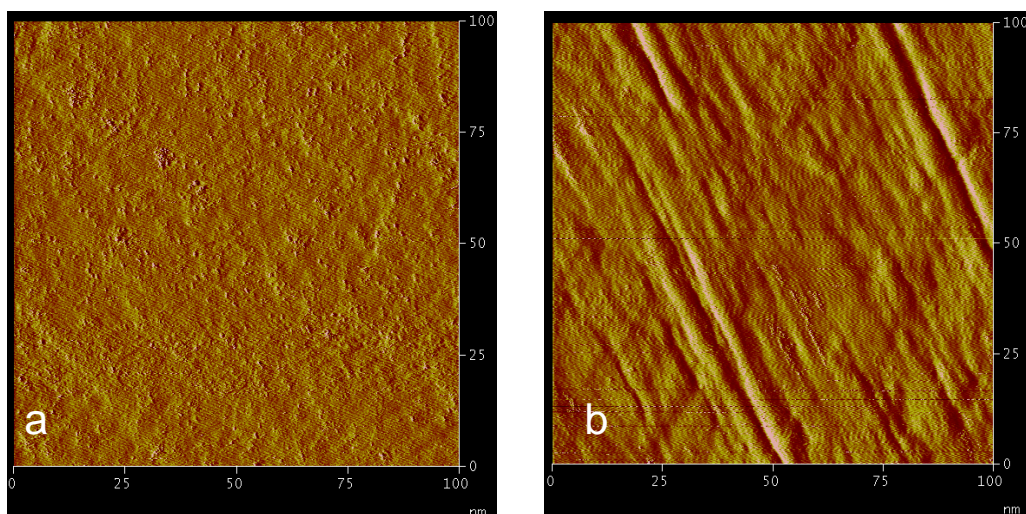
Linerana zavisnost frekvencije CO_{ad} dobijena do $\sim 0,4\text{ V}$ na inicijalnoj Pt(110) u $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ i do $\sim 0,3\text{ V}$ u $0,1\text{ M HClO}_4$ ukazuje na stabilan CO adsorbat na površini. Smanjenje nagiba $d\nu_{\text{CO}}/dE$ uočeno na pozitivnijim potencijalima uz pojavu signala za CO₂, pokazuje da oksidacija CO u predoksidacionoj oblasti počinje oko 100 mV kasnije u $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Povećanje nagiba $d\nu_{\text{CO}}/dE$ praćeno porastom inteziteta signala za CO₂, tj. ubrzanom oksidacijom CO u glavnoj oksidacionoj oblasti je takođe pomereno za oko 100 mV ka pozitivnijim potencijalima. Ovi rezultati pokazuju da prisustvo anjona (HSO₄⁻) smanjuje katalitičku aktivnost Pt(110) površine.

Na cikliziranoj Pt(110) u oba rastvora kiseline (slika 3.29) gubi se gotovo kompletna predoksidaciona oblast dok se redosled aktivnosti i dalje zadržava, tj Pt(110) ciklizirana u $0,1\text{ M HClO}_4$ je aktivnija od Pt(110) ciklizirane u $0,05\text{ M H}_2\text{SO}_4$.



Slika 3.29 Zavisnost vibracinih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i odgovarajućih intenziteta CO_2 signala (donja kriva) na Pt(110) cikliziranoj do 0,75V u rastvorima zasićenim ugljen monoksidom u 0,05 M H_2SO_4 (crna) i 0,1 M HClO_4 (crvena), $v=1\text{mV/s}$

Uzrok za ovako ponašanje Pt(110) je vezan za morfologiju površine. STM karakterizacija inicijalne Pt(110) površine i ciklizirane Pt(110) površine do 0,75 V u 0,05 H_2SO_4 prikazane na slici 3.30



Slika 3.30 STM slike inicijalne Pt(110) površine (100x100 nm) u 0,1 M HClO₄ (a) i ciklizirane Pt(110) površine do 0,75V u 0,05H₂SO₄(b)

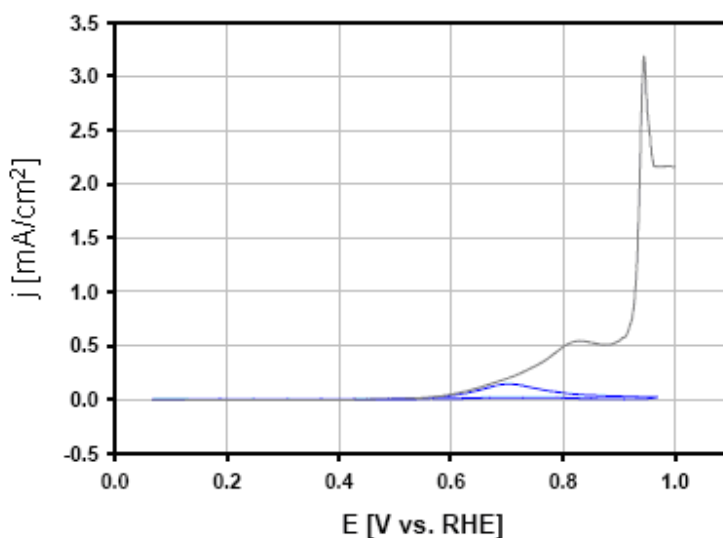
Pošto adsorpcione izoterme za HSO₄⁻ anjone pokazuju da na 0,05 V nema adsorpcije ovih anjona [68]. STM slika 3.30a se može smatrati referentnom za oba elektrolita. Ona pokazuje prisustvo površinskih ostrva na terasama i naznake prisustva stepenica jer se radi o površini koja ima izraženu površinsku strukturu. Cikliziranjem u 0,1 M HClO₄ do 0,75 V pre adsorpcije CO na 0,05 V (slika 3.30a) dobija se prilično neuređena struktura, stepenaste konfiguracije i bez površinskih ostrva. Međutim, cikliziranjem u 0,05 M H₂SO₄ do 0,75 V morfologiju površine određuju uglavnom stepenice.

Prema ponašanju Pt(110) u oksidaciji CO u prisustvu anjona može se reći da su površinska ostrva aktivna mesta za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti, dok je za oksidaciju CO u glavnoj oksidacionoj oblasti potrebno prisustvo stepenica.

3.2.5.2 Oksidacija CO na monokristalima Pt u prisustvu Br⁻

CO oksidacija u prisustvu Br⁻ ispitivana je na inicijalnim Pt(111) i Pt(100) površinama u predoksidacionoj oblasti i na Pt(111) cikliziranoj do 0,95 V u rastvoru HClO₄ zasićenom CO u glavnoj oksidacionoj oblasti.

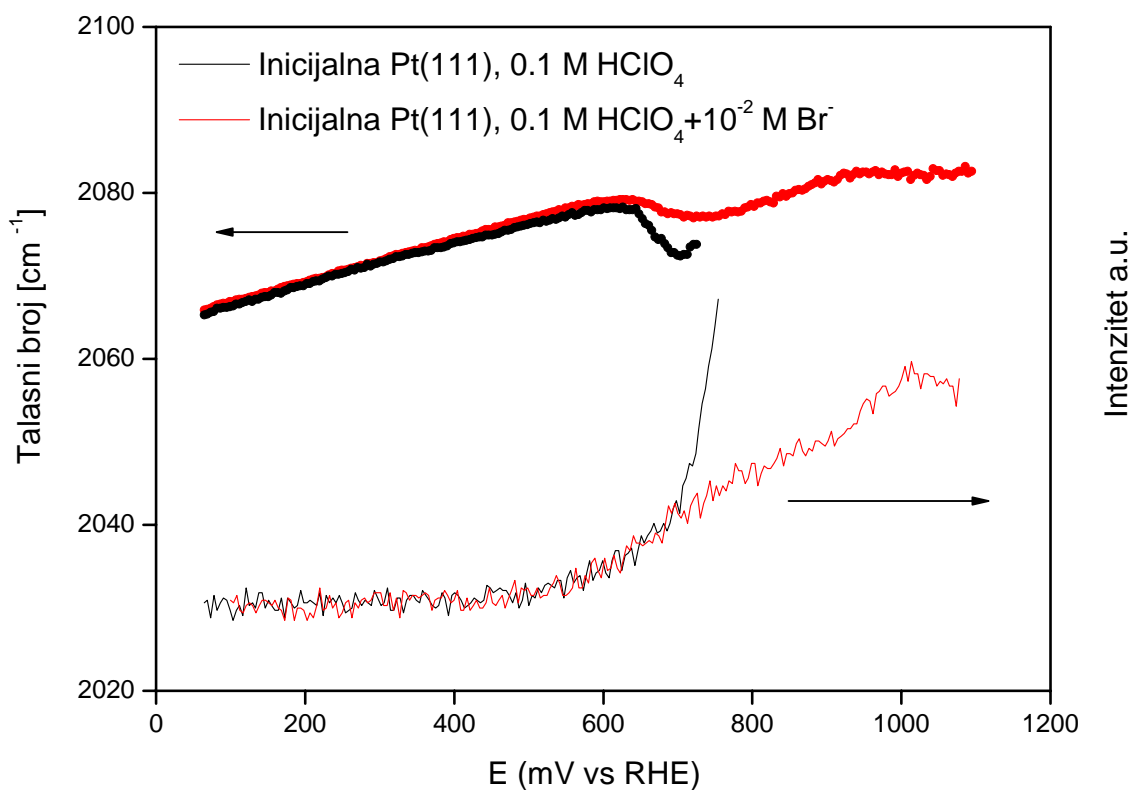
Na slici 3.31 prikazane su polarizacione krive za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti na inicijalnoj Pt(111)



Slika 3.31 Oksidacija CO u predoksidacionoj oblasti na inicijalnoj Pt(111) u prisustvu $10^{-2} M Br^-$ (plava linija) i bez prisustva Br^- (siva linija) u 0,1 M HClO₄, $v=50 mV/s$, $t=20^{\circ}C$

Predpik u prisustvu i odsustvu Br⁻ se javlja u istoj oblasti potencijala od ~0,5 V~0,9 V. Međutim, aktivnost u prisustvu Br⁻ opada zbog adsorpcije Br⁻ na mestima oslobođenim od CO_{ad}. Očigledno je da se bromidi preferencijalno adsorbuju na višim potencijalima u odnosu na OH što dovodi do smanjena aktivnosti u oblasti pred pika.

Rezultati dobijeni korišćenjem in situ IRAS-a na inicijalnoj Pt(111), prikazani na slici 3.32, pružaju detaljniji uvid u fenomene koji se dešavaju pri oksidaciji CO u prisustvu i odsustvu Br⁻.

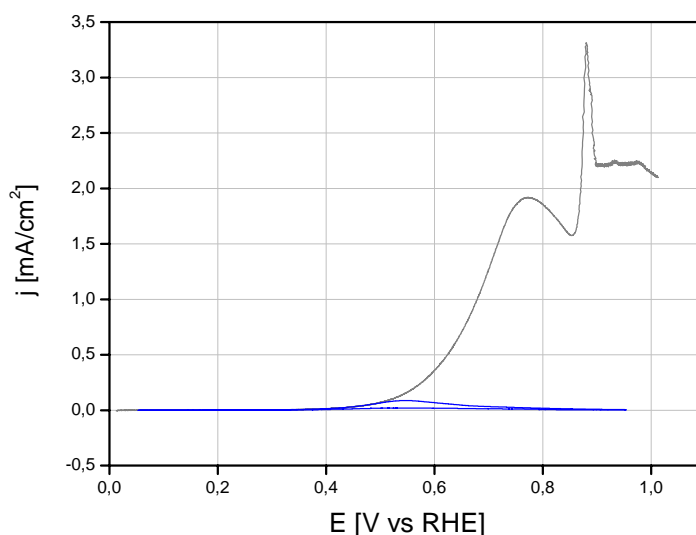


Slika 3.32 Zavisnost vibracionih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i odgovarajućih intenziteta CO₂ signala (donja kriva) na inicijalnoj Pt(111) u 0,1 M HClO₄ (crna) i 0,1 M HClO₄+10⁻²Br⁻ (crvena)
 $v=1\text{mV/s}$, $t=20^{\circ}\text{C}$

U oblasti potencijala od 0,05 V do 0,5 V zavisnost ν_{CO} od potencijala je linearna (gornji deo slike). Ovakva zavisnost ukazuje na stabilnu strukturu adsorbovanog CO i na odsustvo adsorbovanih Br⁻, kao što su pokazala SXS merenja (slika 3.18). U prisustvu Br⁻ na potencijalu ~0,5 V (crvena kriva) dolazi do odstupanja od linearanosti frekvencije oscilovanja CO, tj promene nagiba $d\nu_{\text{CO}}/dE$. Ova devijacija od linearnosti se poklapa sa početkom oksidacije CO (predoksidaciona oblast) koja je praćena adsorpcijom bromida na platinskim mestima na kojima se nalazio adsorbovani CO pre početka reakcije. Pod pretpostavkom da su interakcije CO-Br⁻ repulziona prirode veća ν_{CO} se može objasniti kompresijom CO klastera izazvane koadsorpcijom bromida. To znači da dolazi do povećanja lokalnog stepena prekrivenosti adsorbovanim CO. Sa

druge strane, odstupanje od linearnosti na potencijalima $E > 0,6 V$ (negativan nagib dv_{CO}/dE) je posledica manje komprimovanih CO klastera što dovodi do slabijih dipol-dipol interakcija. Kompresija CO u klastera i rasipanje klastera su fenomeni koji se ne pojavljuju u $HClO_4$ [113, 131]. Aktivnost za oksidaciju CO su iste do potencijala $\sim 0,6 V$ (donji deo slike). Oksidacija CO u $HClO_4$ se dalje nastavlja zahvaljujući intrzivnijoj adsorpciji OH na slobodnim aktivnim mestima na platini. Međutim, zbog preferencijalne adsorpcije Br^- u odnosu na OH^- aktivnost u predoksidacionj oblasti se gubi u rastvoru koji sadrži bromide.

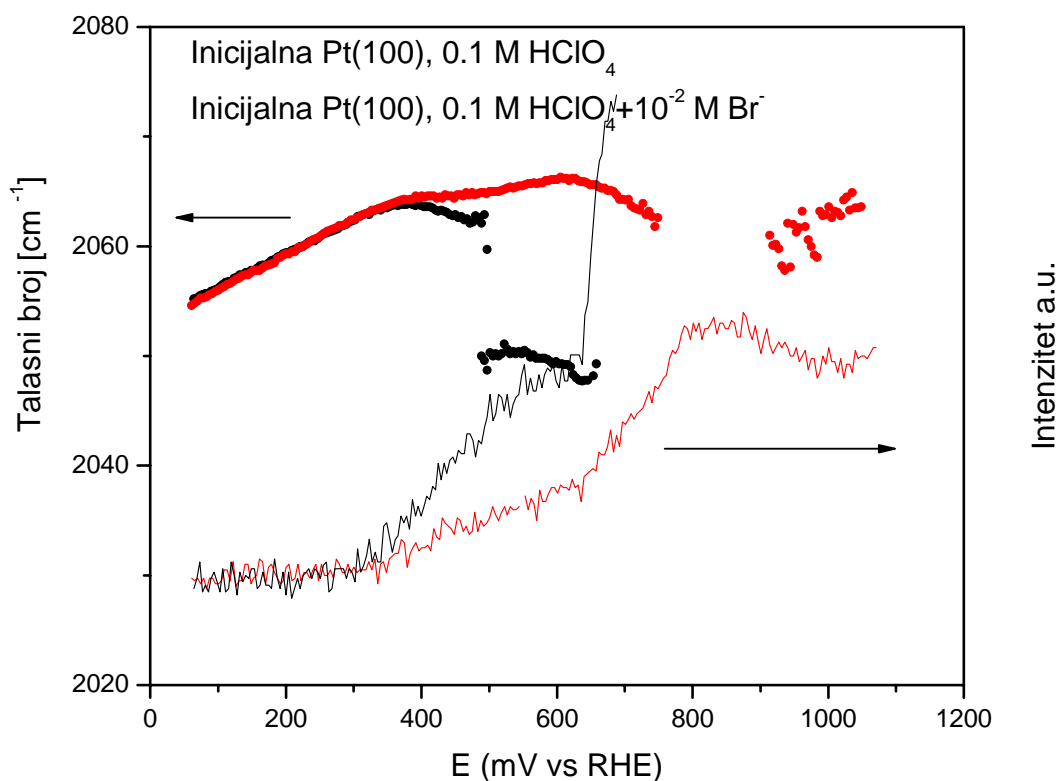
Na slici 3.33 prikazane su polarizacione krive za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti na Pt(100) u prisustvu i odsustvu Br^- .



Slika 3.33 Oksidacija CO u predoksidacionoj oblasti na inicijalnoj Pt(100) u prisustvu (plava linija) i bez prisustva Br^- (siva linija), 50 mV/s, $t=20^\circ C$

Na slici 3.33 primećuje se značajno smanjenje pred pika pri oksidaciji CO iz rastvora koji sadrži bromide iz čega se može zaključiti da bromidi inhibiraju reakciju oksidacije CO u ovom oblasti. U odnosu na oksidaciju CO na Pt(111) u predoksidacionoj oblasti, ovaj proces na Pt(100) je pomeren ka negativnijim potencijalima.

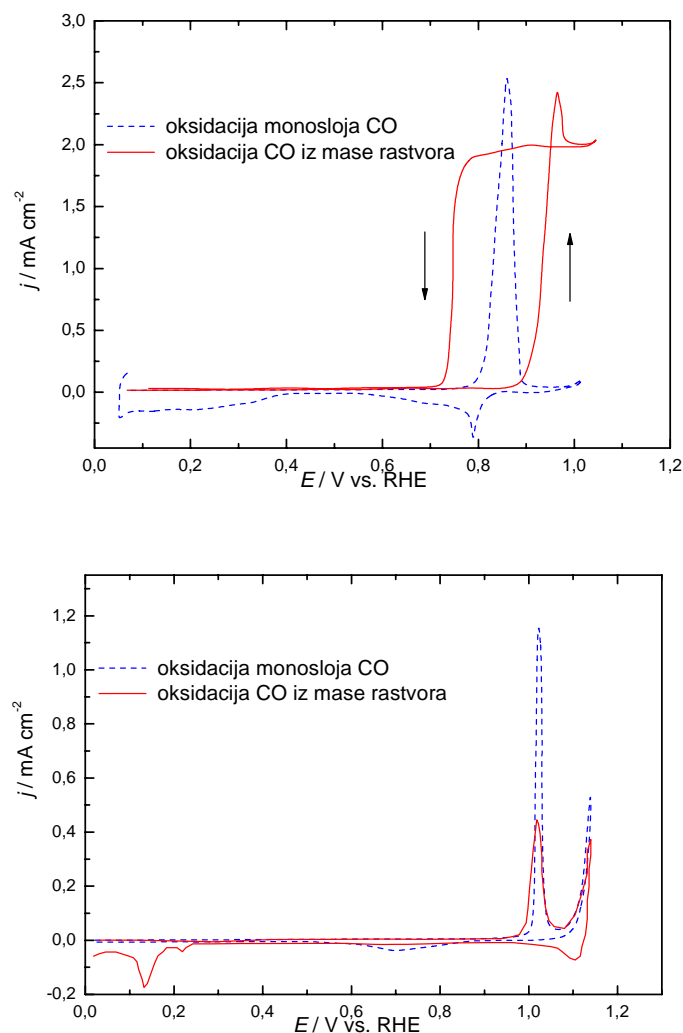
Na slici 3.34 su prikazani rezultati dobijeni korišćenjem in situ IRAS-a na Pt(100).



Slika 3.34 Zavisnost vibracionih frekvencija CO od potencijala (gornja kriva) i ogovarajućih intenziteta signala CO₂ (donja kriva) na Pt(100) u 0,1 M HClO₄ (crna) i 0,1 M HClO₄+10⁻² M Br⁻ (crvena)
 $v=1\text{ mV/s}$, $t=20^{\circ}\text{C}$

U oblasti potencijala $E < 0,25\text{ V}$ zavisnost ν_{CO} od potencijala je linearna (gornji deo slike). Odstupanje od linearanosti se uočava na nižim potencijalima za oko $0,2\text{ V}$ u odnosu na Pt(111) što ukazuje da reakcija oksidacije CO na Pt(100) počinje na znatno nižim potencijalima. Takođe se može primetiti da su odstupanja od linearanosti (povećanje nagiba i negativan nagib) pomerena ka negativnijim potencijalima u odnosu na Pt(111). To znači da se kompresija i ekspanzija klastera dešavaju znatno ranije.

Na slici 3.35 prikazani su rezultati oksidacije CO iz rastvora na Pt(111) cikliziranoj do $0,95\text{ V}$ u rastvoru koji sadrži bromide i u čistom rastvoru prehlorne kiseline.



Slika 3.35 Oksidacija monosloja CO i oksidacija CO iz rastvora na Pt(111) u HClO_4 u odsustvu Br^- (a) i prisustvu Br^- (b)

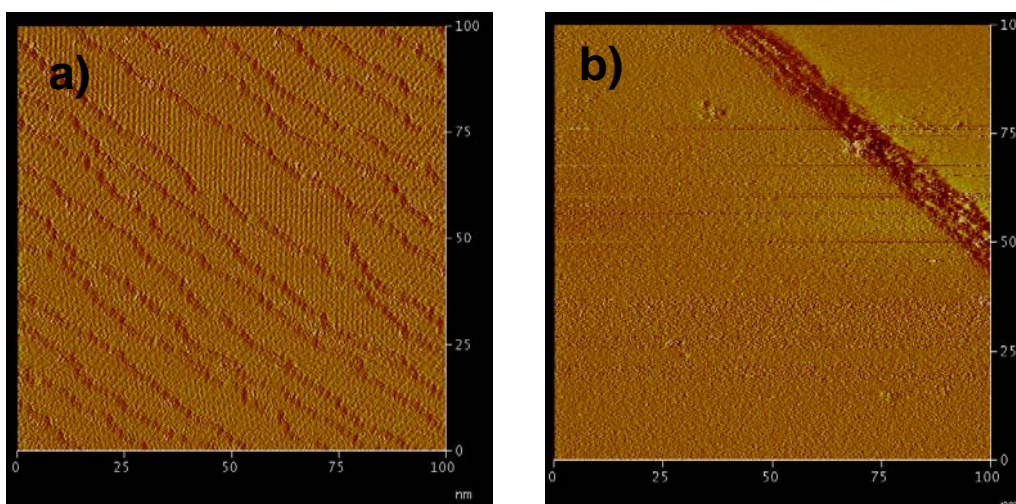
Oksidacija CO iz rastvora u glavnom pik počinje na približno istom potencijalu u oba elektrolita. Međutim, dok u čistom rastvoru HClO_4 reakcija ulazi u graničnu struju, u elektrolitu sa bromidima formira se pik na $\sim 1,0 \text{ V}$.

Polarizaciona kriva za oksidaciju CO iz rastvora u prisustvu Br^- se poklapa sa krivom za oksidaciju monosloja CO, sa oštrim pikom na potencijalu od $\sim 1,0 \text{ V}$. U čistom rastvoru HClO_4 potencijal pika za oksidaciju CO iz rastvora je pomeren za $\sim 0,15 \text{ V}$ ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na pik za oksidaciju monosloja CO. Do ovog pomeranja dolazi zbog kompeticije CO i

OH iz rastvora za mesta na površini. U rastvoru zasićenim CO, količina OH adsorbovana na površini je manja nego u čistom rastvoru. U slučaju oksidacije monosloja CO svako mesto oslobođeno od adsorbovanog CO je dostupno za adsorpciju OH. Iz ovih razloga će se pik koji odgovara oksidaciji CO iz rastvora pomeriti ka pozitivnijim potencijalima u rastvoru zasićenom CO. U prisustvu bromida OH je u kompeticiji sa Br^- za aktivna mesta u skladu sa reakcijom prikazanom jednačinom 3.3. Kako se bromidi vrlo jako adsorbuju preferencijalno u odnosu na OH, nema velike razlike između Oksidacije CO iz rastvora i oksidacije monosloja CO.

Na polarizacionoj krivoj snimljenoj od pozitivnog ka negativnom potencijalu datoj na slici 3.35b se može uočiti mali pik između $0,8$ i $0,6$ V. Integracijom pika dobija se naelektrisanje od $\sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ što predstavlja vrednost sličnu onoj koja se dobija za adsorpciju monosloja bromida na Pt (111) ($105 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [68]. Ovo ukazuje na to da se nakon oksidacije monosloja CO na površini adsorbuju bromidi. U prisustvu bromida struktura $((\sqrt{19}\times\sqrt{19})\text{-}13 \text{ CO})$ koja nastaje pri oksidaciji CO u pred pikom iz inicijalne $(2\times 2)\text{-}3\text{CO}$ strukture, nestaje nakon oksidacije CO u glavnom pikom na $1,0$ V. Ovako dobijeni rezultati pokazuju da se na višim potencijalima od $1,0$ V monosloj CO zamenjuje monoslojem bromida jer je u čistoj prehlornoj kiselini $((\sqrt{19}\times\sqrt{19})\text{-}13 \text{ CO})$ struktura na ovim potencijalima i dalje prisutna, slika 3.18.

Morfologija površine Pt(111) u prisustvu i odsustvu bromida prikazana je na slici 3.36

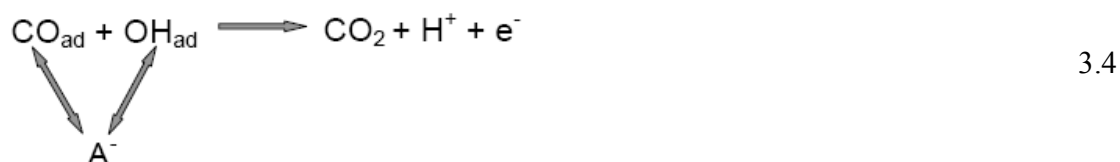


Slika 3.36 STM slike Pt(111) ciklizirane u CO do potencijala od $0,95$ V
(a) bez prisustva Br^- i (b) u prisustvu Br^-

Površina Pt(111) dobijena cikliziranjem u HClO₄ zasićenoj CO do potencijala od 0,95 V ima stepenice koje predstavljaju aktivna mesta za oksidaciju CO u glavnom piku (slika 3.36a). Površina koje se dobija cikliziranjem do istog potencijala ali u rastvoru koji sadrži Br⁻ (slika 3.36b) sadrži daleko manji broj stepenica i iz tih razloga je manje aktivna što je i u skladu za polarizacionim krivama prikazanim na slici 3.35.

Rezultati dobijeni ispitivanjem oksidacije CO u prisustvu anjona pokazuju da anjoni utiču na brzinu Oksidacije CO na platinskim niskoindeksnim kristalnim ravnima. Anjoni su u kompeticiji sa OH⁻ i/ili CO za aktivna mesta na površini.

Na osnovu ovoga jednačinu 3.3 treba korigovati na sledeći način:



Na osnovu prikazanih rezultata može se reći da se uticaj anjona se ogleda kroz kompeticiju CO i OH⁻ za aktivna mesta na površini platine i preko promena u morfologiji površine. Anjoni kao i CO_{ad} olakšavaju difuziju površinskih ostrva i njihovo ugrađivanje u ivice stepenica.

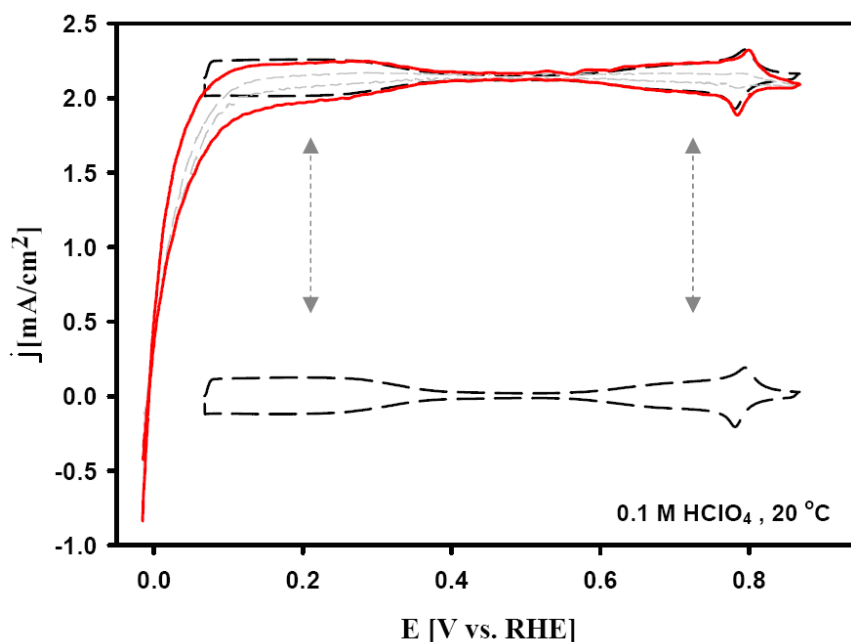
3.3 Oksidacija vodonika na monokristalima Pt

Oksidacija vodonika je ispitivana sa aspekta uticaja adsorbata (H_{upd} , anjona i adsorbovanog CO) kako bi se definisala aktivna mesta na površini monokristala platine.

3.3.1 Uloga H_{upd} u vodoničnoj reakciji

Smatra se da postoje dva stanja adsorbovanog vodonika: jako vezani vodonik (H_{upd}) na potencijalima pozitivniji od Nernstovog potencijala i slabo vezani vodonik (H_{opd}) na potencijalima negativnijim od reverzibilnog potencijala [80]. Oba stanja adsorbovanog vodonika nalaze se u blizini Nernstovog potencijala.

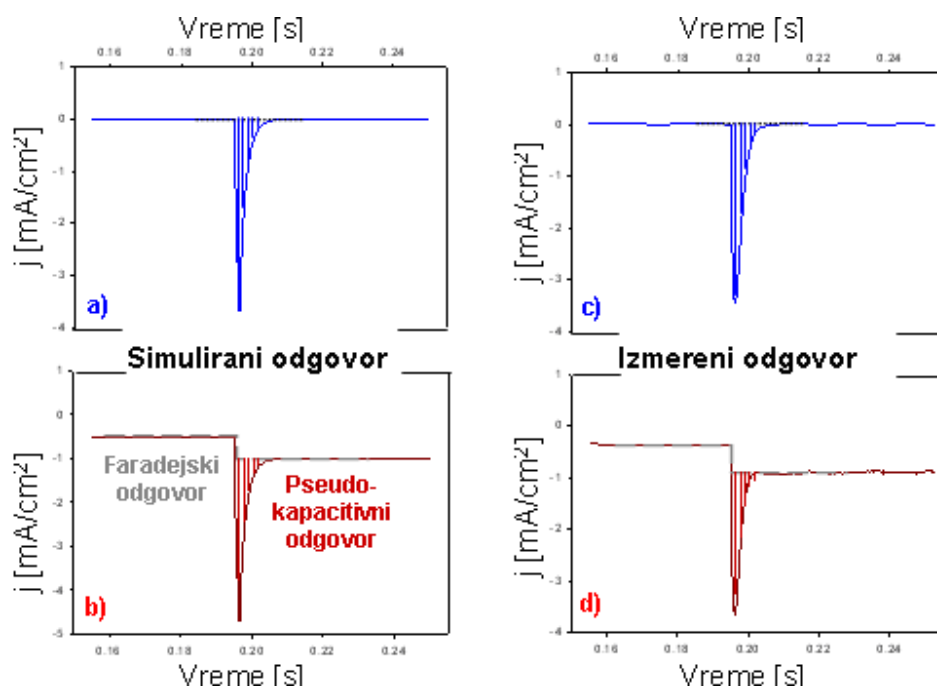
Uloga H_{upd} je ispitivana u sledećim eksperimentima. U prvom eksperimentu oksidacija vodonika je praćena je na Pt (111) elektrodi pri brzini promene potencijala od 50 i 200 mV/s u cilju razdvajanja pseudokapacitivnih struja vezanih za proces adsorpcije/desorpcije H_{upd} , anjona i OH od faradejskih struja oksidacija vodonika. Dobijene polarizacione krive prikazane su na slici 3.37 (gornje krive).



Slika 3.37 Polarizaciona kriva za reakciju oksidacije vodonika na Pt(111), $v=200$ mV/s (crvena kriva), $v=50$ mV/s (siva isprekidana kriva) i voltamogram za Pt(111) (crna isprekidana kriva), $v=200$ mV/s

Na istoj slici prikazan je i ciklični voltamogram Pt (111) elektrode u čistoj kiselini bez vodonika snimljen takođe pri brzini promene potencijala od 200 mV/s . Kada se donja kriva superponira na gornju, vidi se da su one identične na osnovu čega se može zaključiti da je adsorpcija/desorpcija H_{upd} ista u prisustvu i odsustvu H_2 kao i da se oksidacija vodonika odigrava na površini koja je modifikovana sa H_{upd} . Šta više, histerezis polarizacionih krivih koji se proteže daleko od $0,05 \text{ V}$ ukazuje na mogućnost da oblast adsorpcije/desorpcije H_{upd} zalazi u oblast oksidacije/izdvajanja vodonika.

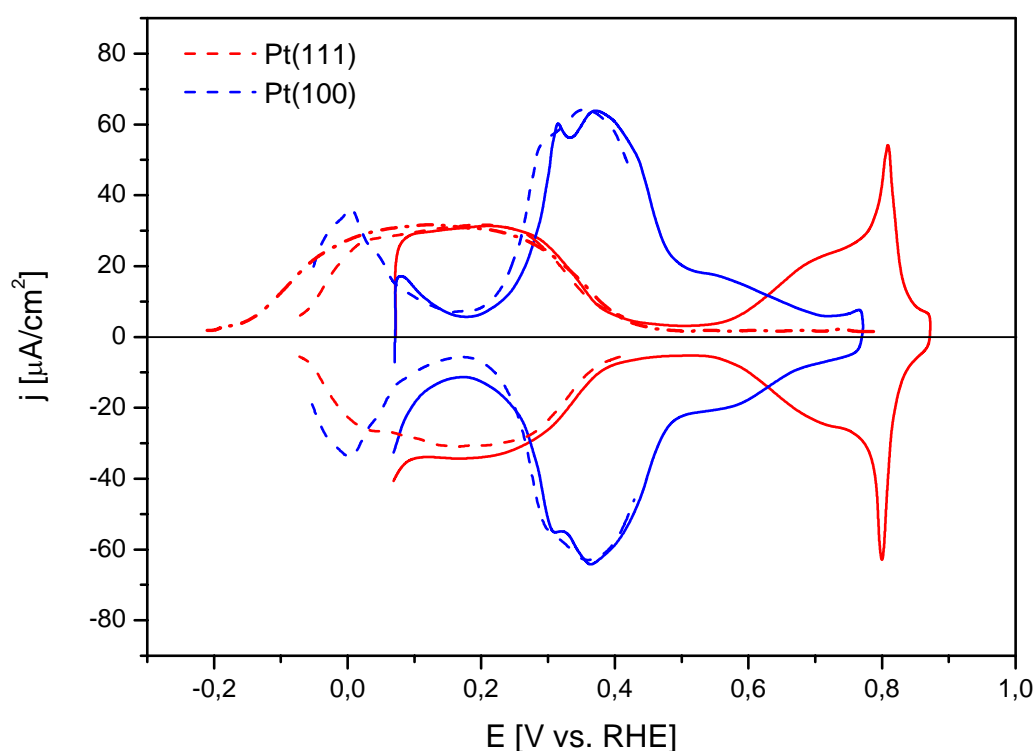
Da bi se pseudokapacitivni proces adsorpcije/desorpcije H_{upd} razdvojio od faradejskog procesa oksidacije/izdvajanja vodonika urađena su hronoamperometrijska merenja na Pt (100) i Pt(111) monokristalima u $0,1 \text{ M HClO}_4$ u oblasti potencijala od $0,4 \text{ V}$ do $-0,1 \text{ V}$ na svakih 20 mV , pri čemu je svaki korak trajao 100 ms tj. toliko se čekalo posle svakog koraka da se dostignu ravnotežni uslovi. U isto vreme urađena je i kompjuterska simulacija ovog eksperimenta pretpostavljajući da proces adsorpcije/desorpcije prati Frumkin-ovu izotermu. Primeri i-t kriva simuliranih i stvarnih hronoamperometrijskih eksperimenata dati su na slici 3.38.



Slika 3.38 Hronoamperometrijski odgovor simuliranih (a, b) i stvarnih (c,d) eksperimenata nakon potencijalnog koraka od 20 mV na Pt(111): (a) i (c) i-t odgovor za potencijalni korak od $0,3$ do $0,28 \text{ V}$; (b) i (d) i-t odgovor za potencijalni korak od $0,04$ do $0,02 \text{ V}$

Sa slike 3.38 se vidi izuzetno slaganje dobijenih rezultata. i-t krive pokazuju da struja u čisto pseudokapacitivnoj oblasti adsorpcije/desorpcije daje pik koji prati opadanje struje na nulu (slika 3.38 a i c koja se odnosi se na adsorpciju) dok u oblasti u kojoj se pored pseudokapacitivnog procesa javlja i faradejski , struja daje oštar pik ali ne opada do nule već do konstantne vrednosti struje faradejske reakcije (slika 3.38 b i d koja se odnosi na izdvajanje vodonika).

Na osnovu podataka dobijenih iz hronoamperometrijskih merenja konstruisani su ciklični voltamogrami za Pt (111) i Pt(100) i prikazani na slici 3.39.



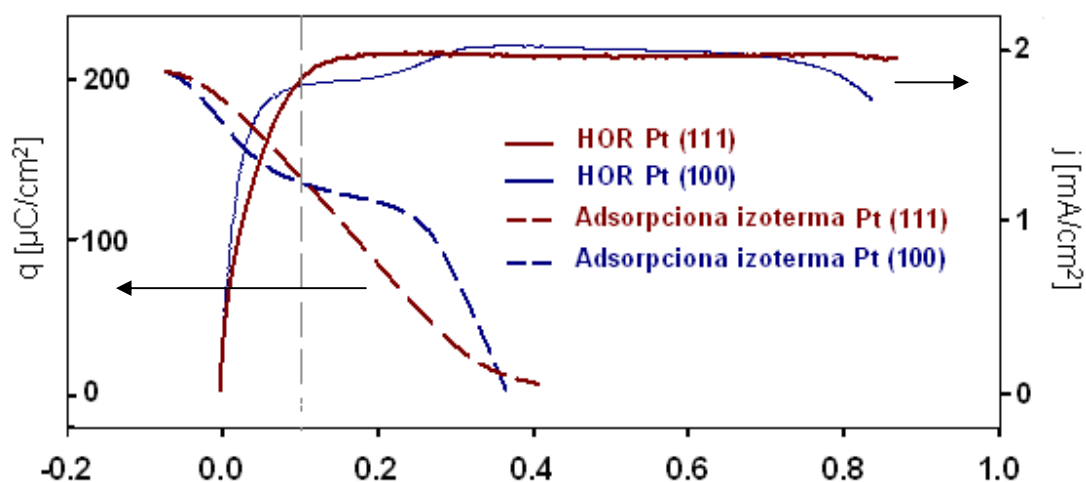
Slika 3.39 Voltamogrami (50 mV/s) za Pt(111) i Pt(100) (crvena i plava puna linija) i konstruisani voltamogrami na osnovu potencilanih stepova za Pt(111) i Pt(100) (crvena i plava isprekidana linija) i

Simuliran volamogram za proces koji se odvija pod uslovima Frumkin-ove adsorpcije (-----)

Na istoj slici dati su i voltamogrami dobijeni cikličnom voltametrijom kao i teorijski voltamogram dobijen na osnovu podataka iz simuliranih eksperimenata za proces koji sledi Frumkinovu adsorpciju. Može se jasno zapaziti da se H_{upd} oblast nalazi i u oblasti izdvajanja/oksidacije vodonika na Pt(111) i Pt (100) jer se početak ove reakcije na oba

monokristala nalazi na $0,075 V$. Pored toga, voltamogram za Pt(111) konstruisan na osnovu hronoamperometrijskih merenja sledi proces Frumkin-ove adsorpcije. Količina naelektrisanja dobijena na Pt(111) do $0,075 V$ je $210 \mu C/cm^2$ dok je teorijska vrednost za pun monosloj $240 \mu C/cm^2$.

Integraciom naelektrisanja ispod konstruisanih krivih dobijene su izoterme za oba monokristala, slika 3.40.



Slika 3.40 Polarizacione krive za oksidaciju vodonika u $0,1 M HClO_4$, $50 mV/s$, $1600 rpm$, i adsorpcione izoterme za Pt(111) (crvena kriva) i Pt(100) (plava kriva)

Izoterme pokazuju da se pokrivenost sa H_{upd} kreće u rasponu od punog monosloja $\theta = 1$ do $\theta = 0$ ($210 \mu C/cm^2 - 0$). Na potencijalima nižim od $0,5 V$ na Pt(111) koji ima najpozitivniju tačku nultog naelektrisanja i gde nema adsorpcije anjona, izoterma daje pravu pokrivenost elektroda sa H_{upd} . Na Pt(100) pokrivenost sa H_{upd} se može odrediti do $\sim 0,3 V$ gde nema adsorpcije anjona dok na višim potencijalima usled adsorpcije anjona ona nije dovoljno precizna.

Poređenje stepena pokrivenosti sa polarizacionim krivama za oksidaciju vodonika omogućava bolje razumevanje uloge H_{upd} u reakciji. U oblasti potencijala od $0,0$ do $0,1 V$ Pt(100) je aktivnija od Pt(111), jer je kao što se vidi stepen pokrivenosti sa H_{upd} manji na Pt(100) što znači da ima više slobodnih mesta na površini. Na $\sim 0,1 V$ aktivnosti oba monokristala su iste a isto je i $\theta_{H_{upd}}$ pa time i slobodna površina. Na $0,1 - 0,2 V$ pojavljuje se plato na Pt(100) i pri tom se stepen pokrivenosti sa H_{upd} ne menja značajno. Na potencijalima većim od $0,2 V$ struja raste i dostiže graničnu struju difuzije koja je nešto veća od teorijske zbog učešća pseudokapacitivne struje

desorpcije H_{upd} i adsorpcije anjona. Bez učešća ovih struja kriva za Pt(100) bi se poklopila sa krivom za Pt(111)

Na $0,35 V$ pokrivenost sa H_{upd} je ponovo ista. Presek krivih za Pt(100) i Pt(111) se primećuje nešto ranije na $\sim 0,3 V$ zbog učešća pseudokapacitivnih struja.

Na osnovu ovih eksperimenata može se reći da H_{upd} ne učestvuje u reakciji oksidacije vodonika pa se mehanizam reakcije oksidacije vodonika može napisati u sledećem obliku:



koji podrazumeva da je H_{opd} aktivni intermedijer.

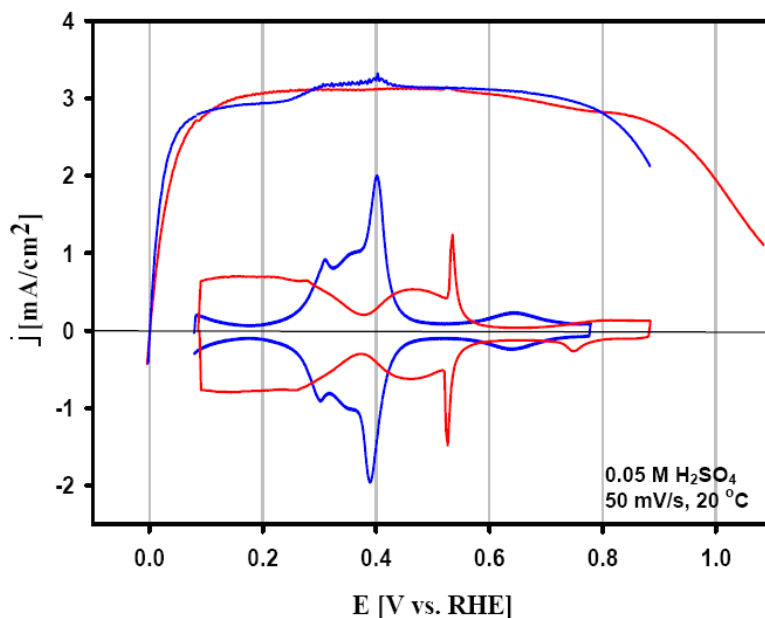
H_{upd} nalazi se na površini u oblasti potencijla od $-0,07 V$ do $0,4 V$ i utiče indirektno na reakciju smanjujući broj aktivnih mesta na površini (blokiranjem površine).

Količina H_{upd} na površini će zavistiti u najvećoj meri od tačke nultog naelektrisanja površine koja je najpozitivnija za Pt(111) a najnegativnija za Pt(110), tako da je red aktivnosti $Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)$.

3.3.2 Uloga anjona u oksidaciji H_2 na monokristalima Pt

Uloga anjona na reakciju oksidacije vodonika je testirana u perhlornoj (slika 3.40) i sumpornoj kiselini (slika 3.41). Do adsorpcije bisulfata na Pt(100) dolazi na nižim potencijalima (u vodoničnoj oblasti) u odnosu na Pt(111) gde se bisulfati adsorbuju na potencijalima $E > 0,4 V$. Stepenn pokrivenosti bisulfatima je $70 \mu C/cm^2$ na Pt(100) i $80 \mu C/cm^2$ na Pt(111) [132]. Do adsorpcije OH dolazi na potencijalu od $0,65 V$ na Pt(100) odnosno na $0,75 V$ na Pt(111). Poredjenjem slika 3.40 i 3.41 vidi se da adsorpcija bisulfata zajedno sa adsorpcijom OH pomera pad struje u reakciji u H_2SO_4 ka nižim potencijalima na obe ravni u odnosu na reakciju u $HClO_4$.

To je dokaz da anjoni blokiraju površinu raspoloživu za H₂ oksidaciju i da ovaj proces zavisi od stepena pokrivenosti anjonima.

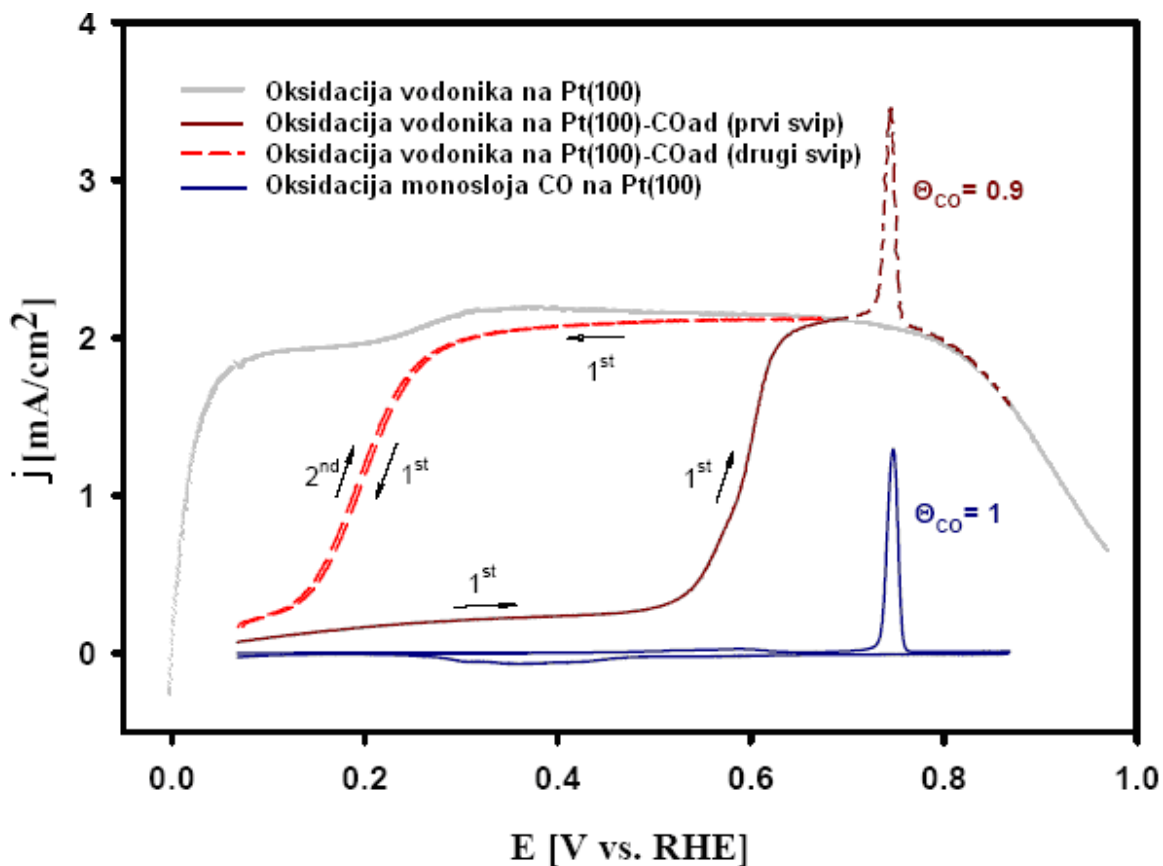


Slika 3.41 Polarizacione krive za reakciju oksidacije vodonika i ciklična voltamogram za Pt(111)(crvena) i Pt(100)(crna) u 0,05M H₂SO₄
 $v=50\text{mV/s}$, $t=20^{\circ}\text{C}$

3.3.3 Oksidacija vodonika na Pt (100) u prisustvu CO

Da bi se odredio broj aktivnih mesta koji su neophodni za odigravanje reakcije, urađena je oksidacija vodonika na površini koja je prekrivena monoslojem CO_{ad} [133].

Na slici 3.42 prikazane su rezultati koji pokazuju uticaj stepena pokrivenosti površine Pt(100) sa adsorbovanim CO na brzinu reakcije oksidacije vodonika.



Slika 3.42 Polarizaciona kriva za reakciju oksidacije vodonika na Pt(100) u čistoj HClO_4 (siva kriva); polarizaciona kriva za reakciju oksidacije vodonika (prvi pozitivni svip do 0,7 V) na Pt(100) pokrivenoj monoslojem CO, pri brzini rotiranja od 900rpm (bordo linija); prvi negativni potencijalni svip od 0,7 do 0,05 V (isprekidana crvena linija) i pozitivni svip koji sledi od 0,05 do 0,7 V (isprekidana crvena linija); polarizaciona kriva dobijena posle petog svipa od 0,05 do 0,7 V i oksidacije monosloja CO na potencijalu visem od 0,7 V (bordo isprekidana linija); polarizaciona kriva za oksidaciju monosloja CO u čistoj HClO_4 (plava linija).

$$v=50 \text{ mV/s}, t=20^\circ\text{C}$$

U ovim eksperimentima nakon adsorpcije CO (5 min na 0,05 V u CO zasićenom rastvoru) elektrolit je produvavan sa Ar ili H_2 i beležene su polarizacione krive za oksidaciju monosloja CO odnosno polarizacione krive za oksidaciju H_2 na površinama prekrivenim sa CO.

Oksidacija CO u rastvoru kroz koji je produvavan Ar predstavljena je oštrim pikom na $\sim 0,75$ V (plava kriva). Ovoj, glavnoj oksidacionoj oblasti, predhodi predoksidaciona oblast sa malim strujama za CO oksidaciju u oblasti od 0,15 do 0,7 V, kao što je to objašnjeno u delu 3.2 o

oksidaciji CO na monokristalima. Integracijom ovog pika se dobija vrednost od $440 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ koja je ekvivalenta sa vrednosću koja se dobija oksidacijom punog monosloja CO na Pt(100), što znači da je na elektrodi adsorbovan pun monosloj CO.

Mala, ali jasno vidljiva struja na polarizacionoj krivi za oksidaciju vodonika na površini Pt(100) prekrivenoj sa CO_{ad} (bordo kriva) između $0,15$ i $0,5$ V potiče od slabe oksidacije vodonika i oksidacije CO_{ad} u predoksidacionoj oblasti. Kako se oksidacijom CO_{ad} u ovoj oblasti oslobađaju mesta za adsorpciju vodonika, na $\sim 0,5$ V naglo raste brzina reakcije oksidacije vodonika nakon čega dolazi na oko $\sim 0,7$ V do dostizanja struje jednake graničnoj difuzionj struji dobijenoj za oksidaciju vodonika na čistoj Pt (100) površini (siva linija). U katodnom pravcu promene potencijala od $\sim 0,7$ V vrednosti granične difuzione struje ostaju približno iste sve do potencijala od $\sim 0,3$ V (svetlo crvena isprekidana kriva). Na negativnijim potencijalima struja naglo opada do vrednosti koja se dobija za površine potpuno prekrivene sa CO. Kako se deaktivacija ispod $0,3$ V podudara sa adsorpcijom H_{upd} na aktivnim mestima na površini Pt koja nema adsorbovan CO, može se zaključiti da se H_{upd} kao i CO ponaša kao blokirajuća vrsta a ne reaktivni intermedijer u reakciji oksidacije vodonika. Međutim, aktivnost tokom pet narednih uzastopnih ciklusa od $0,05$ V – $0,7$ V (isprekidana crvena kriva) je približno ista, što ukazuje da se nakon prvog ciklusa stepen pokrivenosti sa CO ne menja. Ako se uzme u obzir da se granična struja difuzije za reakciju oksidacije vodonika dostiže na potencijalima negativnijim od potencijala na kome se javlja glavni pik za oksidaciju monosloja CO (plava kriva), može se postaviti pitanje: koliko je aktivnih mesta na površini Pt neprekrivenih sa CO dovoljno da se dostigne granična struja za oksidaciju vodonika.

Nakon petog uzastopnog ciklusa u rastvoru zasićenom sa CO granica potencijala je pomerena do $0,9$ V (isprekidana bordo linija). Oštar pik koji se može uočiti na $0,75$ V potseća na onaj koji se dobija u čistoj HClO_4 (plava kriva). Pokrivenost površine ispod ove krive je $\sim 395 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ što odgovara stepenu pokrivenosti površine sa CO_{ad} od $\sim 90\%$ u odnosu na inicijalnu. Na osnovu ovih podataka se može zaključiti da se granična struja difuzije dostiže na površinama koje imaju samo 10% slobodnih aktivnih mesta.

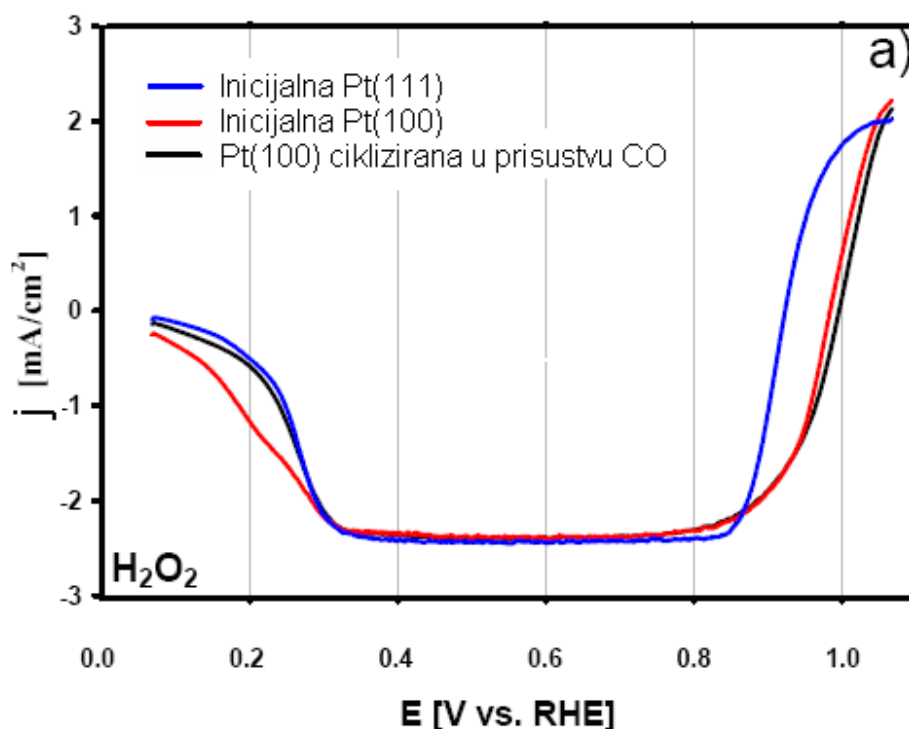
Iako se aktivna mesta ne mogu precizno definisati kao što je to u slučaju sa oksidacijom CO, neki zaključci se mogu izvesti. Molekuli vodonika će se oksidovati u dodiru sa površinom Pt, tj. na mestima koja nisu blokirana adsorbatima. Na niskim potencijalima površinu blokira H_{upd} , a na višim potencijalima anjoni.

U slučaju adsorbovanog CO, kao što je ranije pokazano u odeljku 3.2, aktivna mesta u predoksidacionoj oblasti su površinska ostrva i jedino ona mogu biti na ovim potencijalima oslobođena od adsorbovanog CO. Na ovaj način je indirektno pokazano da su aktivna mesta na kojima se odvija vodonična reakcija upravo površinska ostrva.

3.4 Redukcija kiseonika na monokristalima Pt

Postoje dva moguća reakciona puta u redukciji kiseonika. Prvi je takozvani direktni put u kome se kiseonik direktno redukuje do vode transferom četiri elektrona bez formiranja intermedijera (vodonik peroksida). Drugi put predpostavlja da se kiseonik prvo redukuje do peroksida, transferom dva elektrona, a zatim transferom još dva elektrona do vode.

Kako peroksid predstavlja intermedijer u reakciji redukcije kiseonika da bi se napravila razlika između reakcija redukcije kiseonika i reakcije redukcije peroksida snimljene su polarizacione krive samo za redukciju peroksida, slika 3.43.

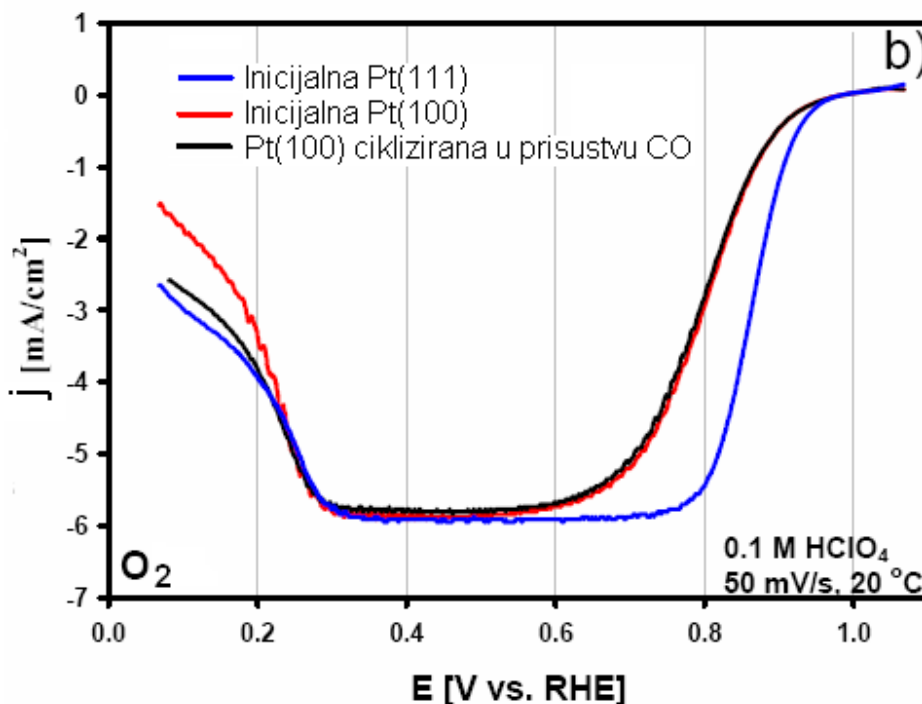


Slika 3.43 Polarizacione krive za redukciju peroksida, 1600 rpm

Dobijeni rezultati pokazuju da je površina Pt(111) dobijena cikliziranjem u CO manje aktivna od inicijalne Pt(111). STM analiza ovih površina, data u odeljku 3.2, pokazala je da značajnu razliku u njihovoj morfologiji, pa ova razlika u aktivnosti ukazuje da defekti imaju doprinos u reakciji redukcije peroksida.

Na osnovu ovih rezultata, imajući u vidu morfologiju ispitivanih površina (odjeljak 3.2) može se izvesti zaključak da su aktivna mesta za redukciju peroksida površinski defekti i stepenice.

Za određivanje aktivnih mesta za reakciju redukcije kiseonika urađene su polarizacione krive (slika 3.44) za inicijalnu Pt(100) (crvena), inicijalnu Pt(111) (plava) i za Pt(100) cikliziranu u rastvoru zasićenom CO do 0,95 V (crna).



Slika 3.44 Polarizacione krive za redukciju kiseonika, 1600 rpm

Zanimljivo je da je redosled aktivnosti drugačiji od onog dobijenog za reakciju redukcije peroksida.

Izmerena razlika za inicijalnu Pt(100) i Pt(100) cikliziranu u rastvoru zasićenom CO na potencijalima iznad 0,5 V je u okviru eksperimentalne greške što predstavlja dokaz da površinski defekti nisu aktivna mesta za reakciju redukcije kiseonika. To znači da se

reakcija redukcije peroksida i reakcija redukcije kiseonika ne odvijaju na istim aktivnim mestima.

Iako se pretpostavlja da su atomi ili grupe atoma sa malim koordinacionim brojem (površinska ostrva) aktivniji, izgleda da čestice koje ne učestvuju u reakciji određuju katalitičku aktivnost Pt(100) za redukciju kiseonika, kao što je predloženo u literaturi [80].

Na Pt(111) i Pt(100) pri potencijalima nižim od $0,3 V$ redukcija peroksida je inhibirana, tako da reakcija redukcije kiseonika teče samo do formiranja peroksida, uz izmenu dva elektrona. Rezultati iz literature pokazuju da Pt(100) ima veće gustine struje na potencijalima nižim od $0,3 V$, što je indicacija da se na ovoj elektrodi redukuje veća količina peroksida nego na Pt(111) [134]. Međutim, naša iztraživanja su pokazala da je Pt(100) manje aktivna u ovoj oblasti potencijala i da se redukcijom kiseonika dobijaju gustine struja manje od $3 mA/cm^2$, koje su tipične za proces izmene dva elektrona, što je dokaz da je prvi korak u redukciji kiseonika inhibiran, kao i sama redukcija peroksida.

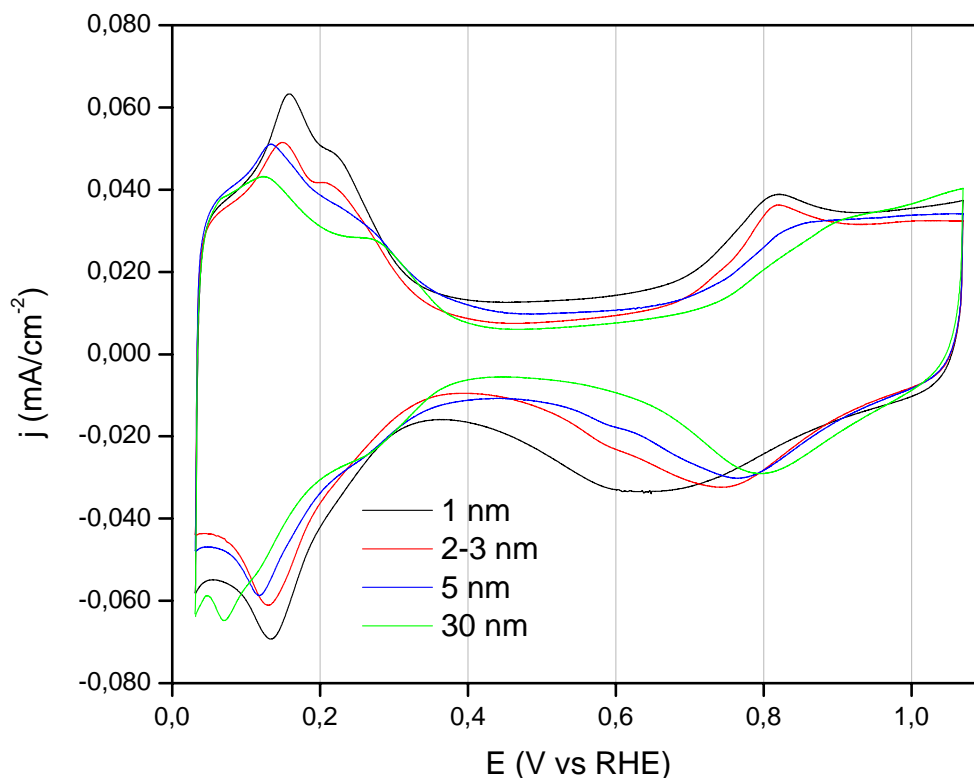
3.5 Morfologija Pt nanokatalizatora

U ispitivanju uticaja veličine čestica na oksidaciju CO korišćene su dve vrste nanokatalizatora Pt i to: katalizatori dobijeni nanošenjem platine veličine čestica $1, 2-3$ i $5 nm$ na ugalj razvijene površine (Pt/C) i katalizator dobijen deponovanjem platine na polimerni nosač koji je hemijski i termički stabilan (3M), a čije su čestice aproksimacijom sfera procenjene na $30 nm$.

Svi platinski nanokatalizatori su okarakterisani elektrohemijском metodom (ciklična voltometrija). Struktura površine Pt/C katalizatora je ispitivana transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i transmissionom elektronskom mikroskopijom sa visokom rezolucijom (HRTEM). Struktura katalizatora sa prosečnom veličinom čestica od $30 nm$ određena je i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i transmissionom elektronskom mikroskopijom sa visokom rezolucijom (HRTEM).

3.5.1 Elektrohemijska karakterizacija

Na slici 3.45 su prikazani voltamogrami u 0,1 M HClO₄ za Pt nano katalizatore sa različitom prosečnom veličinom čestica.



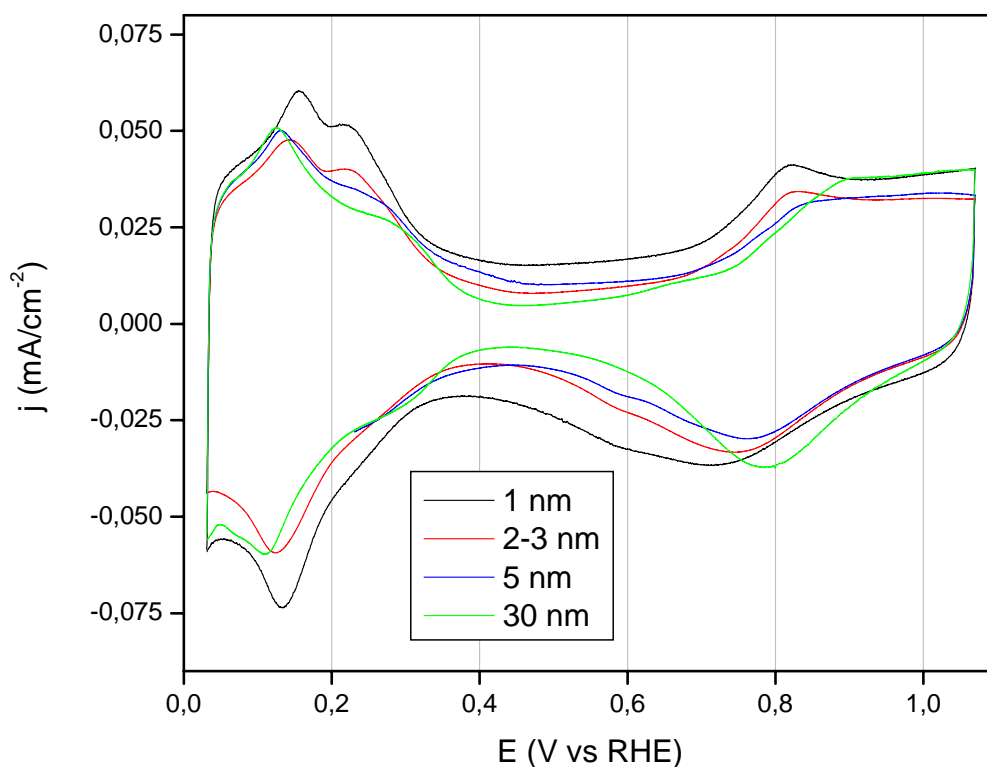
Slika 3.45 Ciklični voltamogrami za Pt - nano katalizatore različitih prosečnih veličina čestica u 0,1 M HClO₄. Brzina cikliziranja 50 mV/s, $t=20^{\circ}\text{C}$

Voltamogrami pokazuju tri karakteristične oblasti potencijala: oblast adsorpcije/desorpcije vodonika ($0,05\text{ V} < E < 0,35\text{ V}$), dvoslojna oblast do $\sim 0,7\text{ V}$ i oblast formiranja prvo reverzibilnih kiseoničnih čestica a zatim i ireverzibilnih oksida na višim potencijalima. Zbog različitih količina platine u depozitu kao i zbog različite kapacitivnosti dvojnog sloja nosača nanočestica Pt, poređenje cikličnih voltamograma za katalizatore sa razvijenom površinom treba uzeti sa određenom rezervom. Ovaj nedostatak se može delimično prevazići prikazivanjem struja po realnoj površini platine ($\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$). Ove površine se dobijaju iz količine naelektrisanja u oblasti

adsorpcije/desorpcije vodonika predpostavljajući $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ za monosloj adsorbovanog vodonika.

Početak adsorpcije OH na katalizatoru koji sadrži čestice prosečne veličine 1 nm se nalazi na negativnijem potencijalu u odnosu na katalizatore koje sadrže čestice veće prosečne veličine. Redukcija oksida takođe zavisi od prosečne veličine čestica Pt. Redukcioni pik se nalazi na najnegativnijem potencijalu za katalizator sa prosečnom veličinom čestica od 1 nm . Ovakvo ponašanje ukazuje da se smanjenjem prosečne veličine čestica Pt njihova oksofilnost, a sa tim i jačina veze Pt-OH raste, što je u skladu sa literaturnim podacima [69].

Na slici 3.46 su prikazani voltamogrami dobijeni posle oksidacije monosloja CO deponovanog na $0,05 \text{ V}$ na elektrode predhodno ciklizirane do $0,95 \text{ V}$ u rastvoru HClO_4 zasićenom CO.

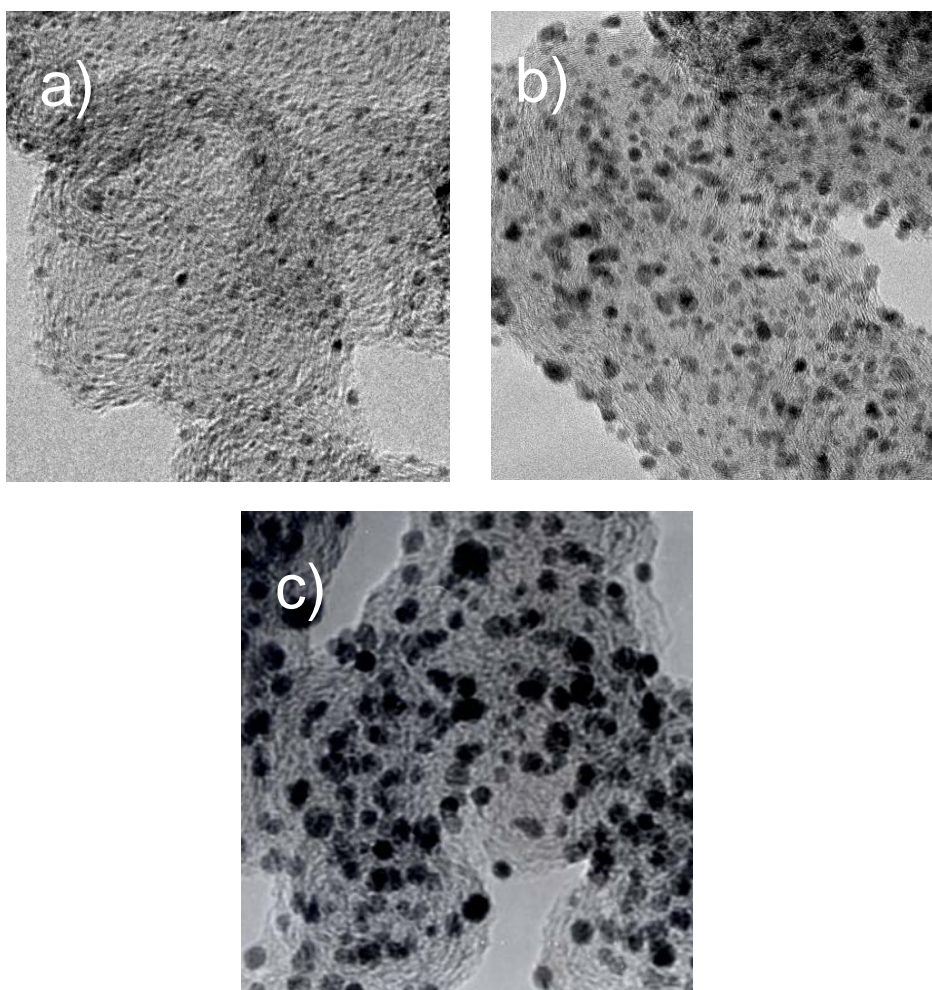


Slika 3.46 Ciklični voltamogrami za Pt - nano katalizatore različitih prosečnih veličina čestica u $0,1 \text{ M HClO}_4$, dobijeni posle oksidacije monosloja. Brzina cikliziranja 50 mV/s , $t=20^\circ\text{C}$

Poređenje voltamograma na slikama 3.45 i 3.46 ukazuje na pomeranje pika redukcije kiseoničnih čestica ka pozitivnijim potencijalima na površinama cikliziranim u CO zasićenoj HClO_4 . Ovaj pomeraj zavisi od veličine Pt nanočestica i najveći je kod čestica od 1 nm . Kod Pt katalizatora sa česticama od 30 nm pozicija pika redukcije oksida ostaje nepromenjena.

3.5.2 Mikroskopska karakterizacija

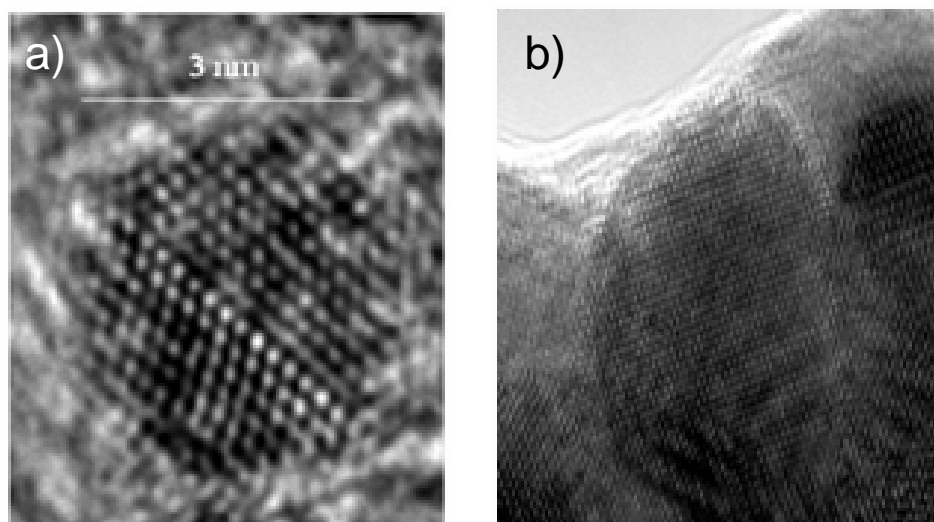
Mikroskopska karakterizacija Pt/C nanokatalizatora je urađena korišćenjem TEM i HRTEM tehnika



*Slika 3.47 TEM karakterizacija Pt nanokatalizatora nanosenog na ugljenik razvijene površine
(a) - 1 nm , (b) - $2\text{-}3 \text{ nm}$ i (c) - 5 nm*

TEM slike pokazuju da je raspodele metalnih čestica na ugljeničnoj podlozi prilično uniformna. Na osnovu analize različitih delova površine katalizatora utvrđeno je da je prosečna veličina čestica 1, 2-3 i 5nm (a-c).

Na slici 3.48 su prikazane HRTEM slike Pt/C katalizatora

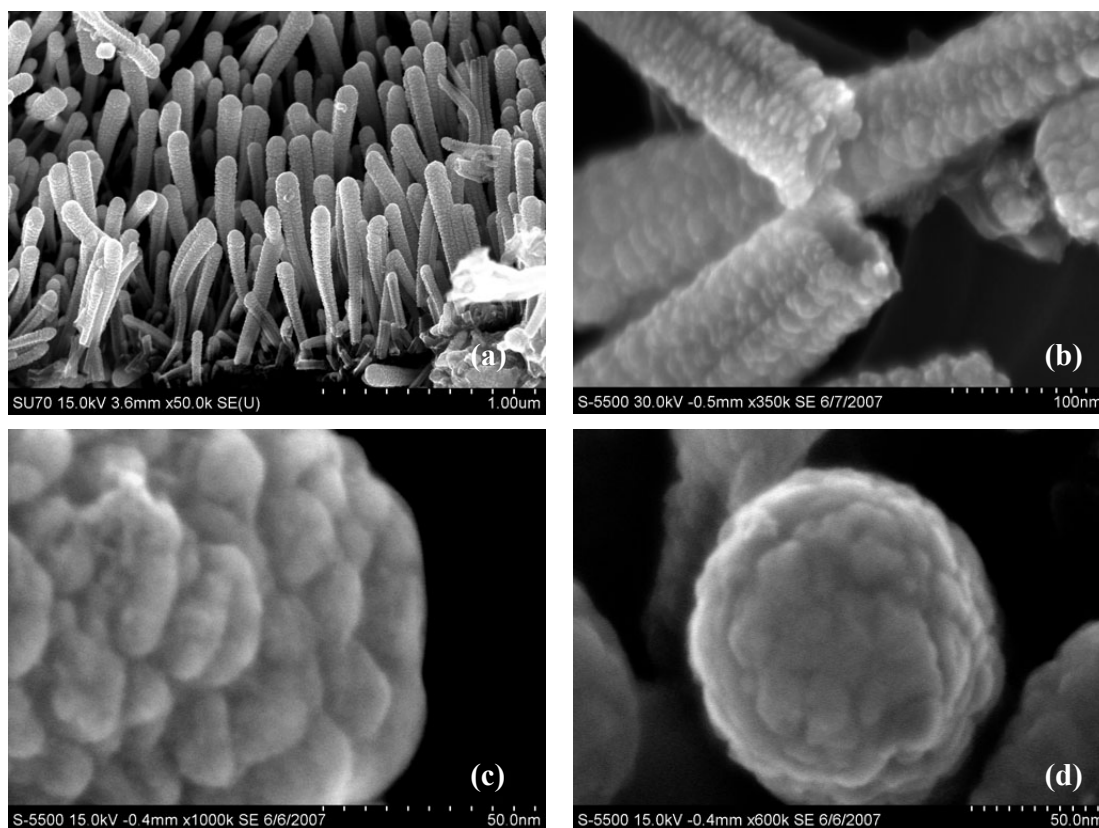


Slika 3.48 HRTEM karakterizacija Pt/C nanokatalizatora (a) i katalizatora sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm (b)

one pokazuju da su čestice Pt u osnovi kubo-oktaedralne. Istovremeno se može uočiti da su fasete kristala prilično hrapave i zarubljene što ukazuje na prisustvo stepenica i mogućih drugih defekata. Takođe ni fasete ne izgledaju idealno ravne. Prisustvo različitih defekata je naročito izraženo na katalizatoru sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm. Ovi defekti su uglavnom granice zrna i/ili spojena zrna (blizanci), mada se može uočiti i hrapavost samih faseta.

HRTEM ne može da detektuju površinske defekte na nivou atoma, ali ipak na osnovu mikrografa može se zaključiti da se radi o visoko defektnoj površinskoj morfologiji.

Na slici 3.49 su prikazani SEM mikrografi nanokatalizatora sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm



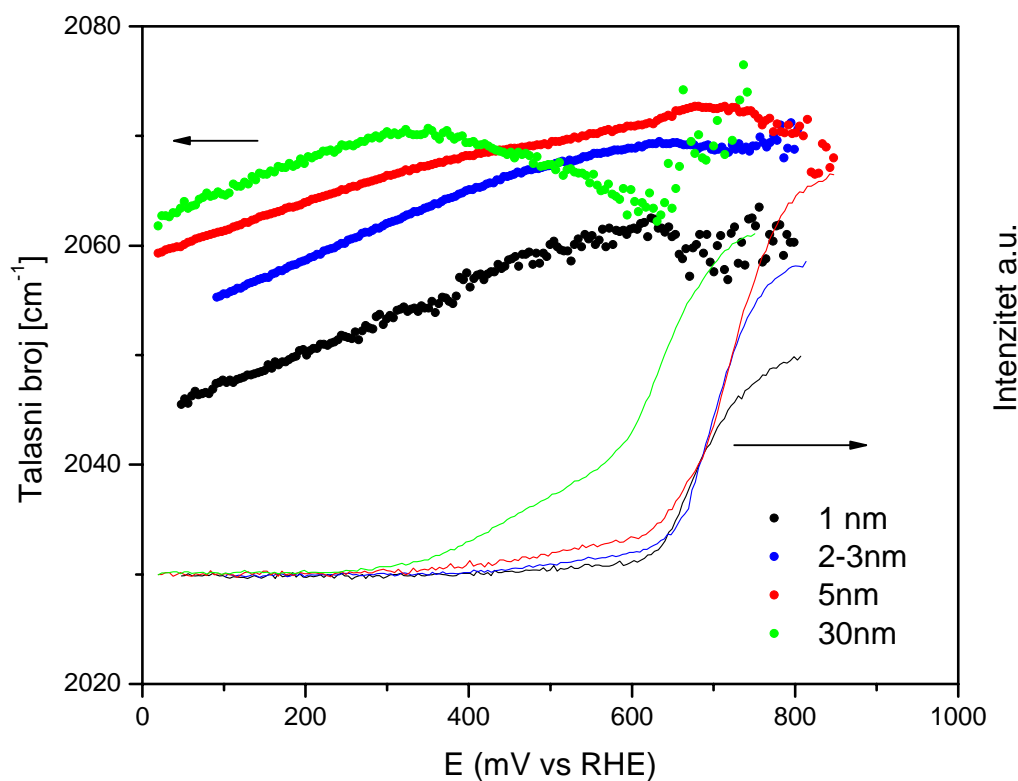
Slika 3.49 Mikrografi Pt nanokatalizatora sa prosečnom veličinom čestice od 30 nm dobijeni skanirajućim elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (0,4 nm): (a) Grupa nanoniti orijentisanih u istom pravcu, pri čemu je očigledna karakteristična geometrija ovih niti dobijenih vakuumskim nanošenjem platine na polimerni substrat. Procenjena je srednja dužina niti od 800 nm; (b) Dve niti u bočnoj orijentaciji, pri čemu je jedna nit izlomljena i daje uvid u debljinu metalnog filma (~10 nm) i prečnik substrata (~30 nm); (c) Vrh niti snimljen sa strane koji prikazuje detaljnu morfologiju metalnog filma i (d) Vrh niti snimljen odozgo pri čemu je procenjen prečnik samog vrha na 80 nm.

3.5.3 Oksidacija CO na Pt nanokatalizatorima

Kako i kod niskoindeksnih monokristala platine, ispitivanje oksidacije CO na Pt-nano katalizatorima će biti fokusirano na predoksidacionu oblast

Efekat veličine čestica Pt-nano katalizatora je ispitivan korišćenjem in-situ IRAS tehnike pod uslovima oksidacije monosloja CO. Monosloj CO je formiran na tri načina: adsorpcijom na 0,05 V bez predhodnog cikliziranja u elektrolitu (inicijalne elektrode), posle cikliziranja u čistoj HClO₄ i posle cikliziranja u HClO₄ zasićenoj CO. Cikliziranje je rađeno u opsegu potencijala od 0,05 V do 0,95 V

Rezultati IRAS-a na inicijalnim Pt nano katalizatorima sa različitim prosečnom veličinom čestica su prikazani na slici 3.50.



Slika 3.50 IRAS spektri inicijalnih Pt nanokatalizatora. CO vibracione frekvencije (gornji deo) i CO₂ intenziteti (donji deo)

Na frekvenciju C-O veze utiče hemijska interakcija između CO i Pt i dipol-dipol interakcija između adsorbovanih CO čestica [72, 138, 139]. Uticaj veličine nanočestica Pt na odnos između

hemijskog i dipol-dipol efekta na frekvenciju C-O vibracije u adsorbovanom CO je do sada nerazjašnjen.

Na slici 3.50 se jasno uočava da talasni broj ν_{CO} opada sa opadanjem veličine Pt čestica. Smanjenje vibracione frekvencije (ν_{CO}) na manjim česticama (naročito na 1 nm) je posledica jake interakcije CO sa stepenicama i uglovima čija gustina raste sa opadanjem veličine čestica. DFT kalkulacije urađene za CO adsorbovan na stepenicama i terasama su pokazale jaču interakciju CO na stepenicama kao i smanjenu dipol-dipol interakciju na terasama [137].

Na česticama od 1 nm primećuje se u oblasti potencijala od $0,3\text{ V}$ do $0,6\text{ V}$ blagi porast ν_{CO} , zatim njen nagli pad na višim potencijalima. Blagi porast ν_{CO} je posledica dipol-dipol interakcije pri uslovima velike pokrivenosti površine adsorbovanim CO. On je praćen slabim signalom CO_2 koji detektuje oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti.

Kod većih čestica ($2\text{-}3$ i 5 nm) linearni porast ν_{CO} sa potencijalom se može zapaziti do $\sim 0,3\text{ V}$ i pri tome signal za CO_2 nije detektovan. Na višim potencijalima nagib $d\nu_{CO}/dE$ počinje blago da opada sve do potencijala od $\sim 0,6\text{ V}$. Ova promena nagiba frekvencija oscilovanja je praćena pojavom signala za oksidaciju CO u predoksidacionoj oblasti potencijala.

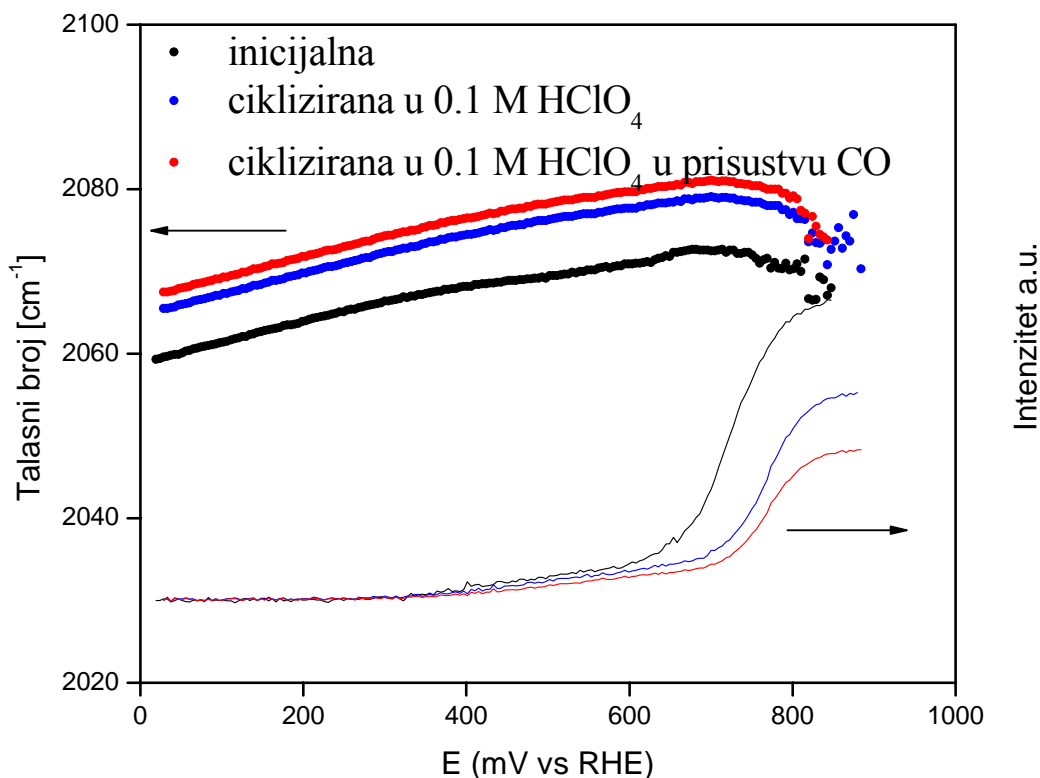
Kod katalizatora sa Pt česticama od 30 nm jasno su razdvojene tri oblasti potencijala u kojima se ν_{CO} može povezati sa signalom za CO_2 . Do $\sim 0,3\text{ V}$ linearno raste sa potencijalom. Međutim, na višim potencijalima, od $0,3\text{ V} - 0,6\text{ V}$ nagib $d\nu_{CO}/dE$ naglo pada (postaje negativan). Istovremeno se pojavljuje relativno jak signal za CO_2 čiji intenzitet naglo raste na potencijalima većim od $0,6\text{ V}$. Brzu oksidaciju CO prati i porast nagiba $d\nu_{CO}/dE$.

Na osnovu analize podataka prikazanih na slici 3.49 može se reći da je potencijal početka oksidacije CO ($\sim 0,3\text{ V}$) na Pt/C gotovo nezavisan od veličina Pt čestica. Međutim, brzina oksidacije CO u predoksidacionoj oblasti raste sa porastom veličina čestica sledećim redosledom $1 < 2\text{-}3 < 5 \ll 30\text{ nm}$.

3.5.3.1 Aktivna mesta za oksidaciju CO na Pt nanokatalizatorima

3.5.3.1.1 Oksidacija monosloja CO na Pt nanokatalizatorima

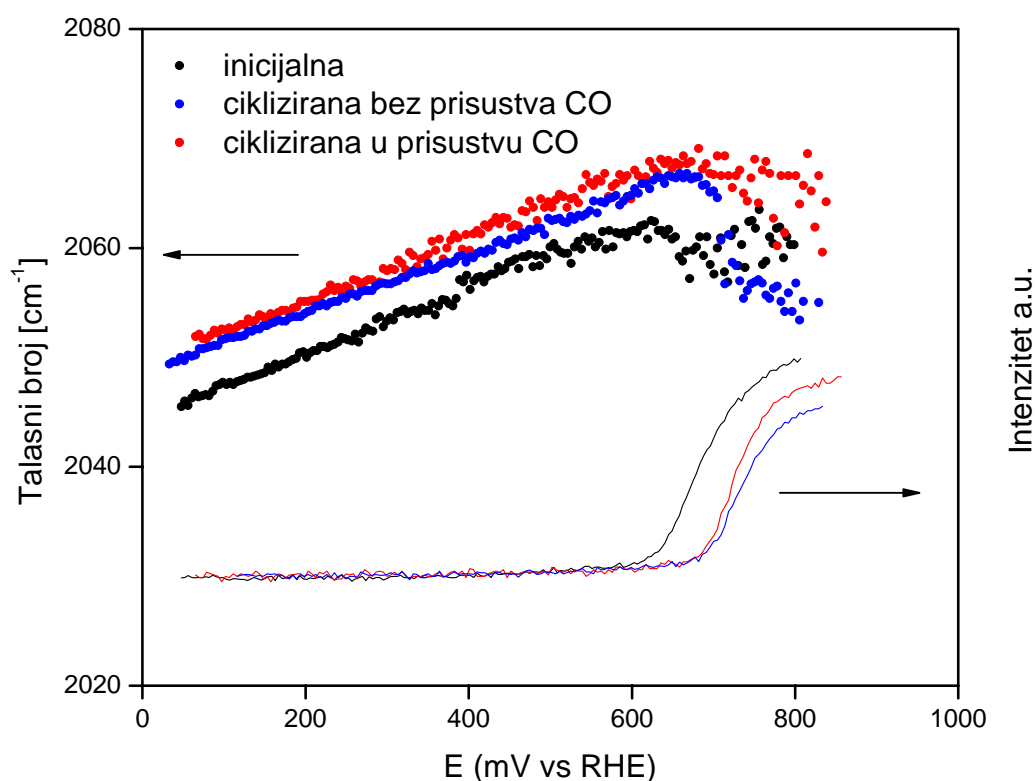
Na slici 3.51 su prikazani rezultati merenja oksidacije CO metodom IRAS na Pt/C katalizatoru sa veličinom čestica od 5 nm pripremljenom na različite načine: (a) adsorpcijom CO na 0,05 V, (b) cikliziranjem u čistom rastvoru 0,1 M HClO₄ i naknadnom adsorpcijom CO na 0,05 V i (c) cikliziranjem u rastvoru 0,1 M HClO₄ zasićenom sa CO i naknadnom adsorpcijom CO na 0,05 V. Efekat različitog načina pripreme katalizatora se ogleda u ponašanju adsorbovanog CO. Pomeranje ν_{CO} ka većim talasnim brojevima se detektuje na katalizatorima cikliziranim u prisustvu i odsustvu CO u rastvoru u odnosu na inicijalni katalizator, što ukazuje da je jačina Pt-CO veze slabija na cikliziranim površinama, a naročito na površinama cikliziranim u HClO₄ zasićenoj ugljen monoksidom.



slika 3.51 IRAS spektri različito pripremljenog Pt nanokatalizatora veličine čestica od 5nm. vibracione frekvence CO (gornji deo) i intenziteti CO₂ (donji deo)

Međutim, intenzitet signala za CO₂ ne prati slabljenje Pt-CO veze. I u predoksidacionoj oblasti potencijala i u oblasti glavne oksidacije CO inicijalni nano katalizator je aktivniji od cikliziranih katalizatora. To znači da jačina Pt-CO veze nije indikacija katalitičke aktivnosti.

Na slici 3.52 su prikazani rezultati IRAS-a na Pt/C nano katalizatoru sa veličinom čestica od 1 nm čija je površina bila pripremljena na različite načine.



Slika 3.52 IRAS spektri različito pripremljenog Pt nanokatalizatora od 1 nm. CO vibracione frekvencije (gornji deo) i CO₂ intenziteti (donji deo)

Rezultati na sl 3.52 pokazuju da se i kod nanočestica Pt veličine 1 nm frekvencija adsorbovanog CO pomera ka većim nakon cikliziranja inicijalne površine. Međutim, za razliku od čestica veličine 5 nm (slika 3.51), ovde prisustvo rastvorenog CO u elektrolitu tokom cikliziranja nema značajnog uticaja na frekvencu veze u adsorbovanom CO.

U oblasti pred pika elektrode pokazuju veoma slabu aktivnost. Početak oksidacije CO₂ u glavnoj oksidacionoj oblasti je pomeren ka pozitivnijim potencijalima na cikliziranim elektrodama.

I u ovom slučaju se jačina Pt-CO veze ne može uzeti kao osnova za praćenje katalitičke aktivnosti. Pored toga ni jačina Pt-OH veze nije indikacija katalitičke aktivnosti jer slabija Pt-OH

veza na Pt-C katalizatoru sa česticama od 1 nm cikliziranom u rastvoru kiseline zasićenim CO (slika 3.46) u odnosu na jacinu Pt-OH veze na površini cikliziranoj u čistom rastvoru kiseline (slika 3.45) ne utiče na povećanje brzine reakcije.

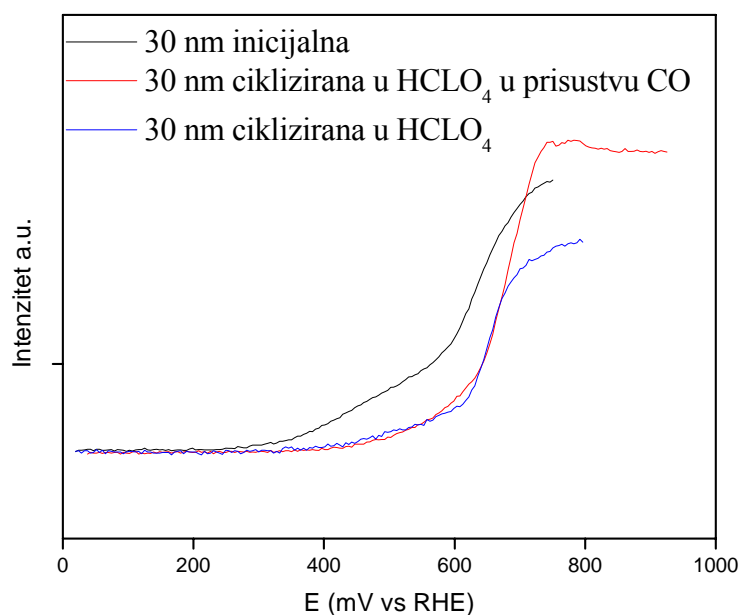
Osnova za određivanje aktivnih mesta za oksidaciju CO na Pt nano katalizatorima je korelacija između strukture Nanokatalizatora Pt i strukture Pt monokristalnih. Prema predloženom modelu [67] idealna nanočestica ima kuboooktaedralni oblik sa ravnim fasetama, orijentacije (111) i (100) i uglovima i ivicama orijentacije (110). Međutim, realna nanočestica može da ima defekte i na fasetama (slika 3.48).

Za razliku od STM-a korišćenog za karakterizaciju Pt monokristalnih površina, HRTEM korišćen za karakterizaciju nanokatalizatora Pt nije mogao da detektuje o kakvoj vrsti defekata se radi.

STM ispitivanja na Pt(111) i Pt(100) su pokazala da su na inicijalnim elektrodama defektna mesta površinska ostrva i da od njihovog broja zavisi aktivnost elektroda u Oksidaciji CO u predoksidacionoj oblasti. Pod pretpostavkom da se ista vrsta defekata nalazi na fasetama nanokatalizatora, njihov broj bi zavisio od dužine faseta. Shodno tome, veća aktivnost inicijalnih Pt/C katalizatora sa veličinom čestica $2\text{-}3$ i 5 nm od katalizatora sa veličinom čestica od 1 nm može se dovesti u vezu sa različitom dužinom faseta.

STM merenja na Pt(111) i Pt (100) cikliziranim do $0,95\text{ V}$ u prisustvu i odsustvu CO u elektrolitu pre adsorpcije CO su pokazala nestanak površinskih ostrva i formiranje stepenica pri cikliziranju u CO zasićenom rastvoru (slike 3.7 i 3.12) odnosno velikih klastera pri cikliziranju u čistom rastvoru kiseline (slika 3.15). U oba slučaja promenjena morfologija površine dovodi do gubitka aktivnosti u predoksidacionoj oblasti.

Na slici 3.53 su prikazani inteziteti signala za CO₂ različito pripremljene katalizatore sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm



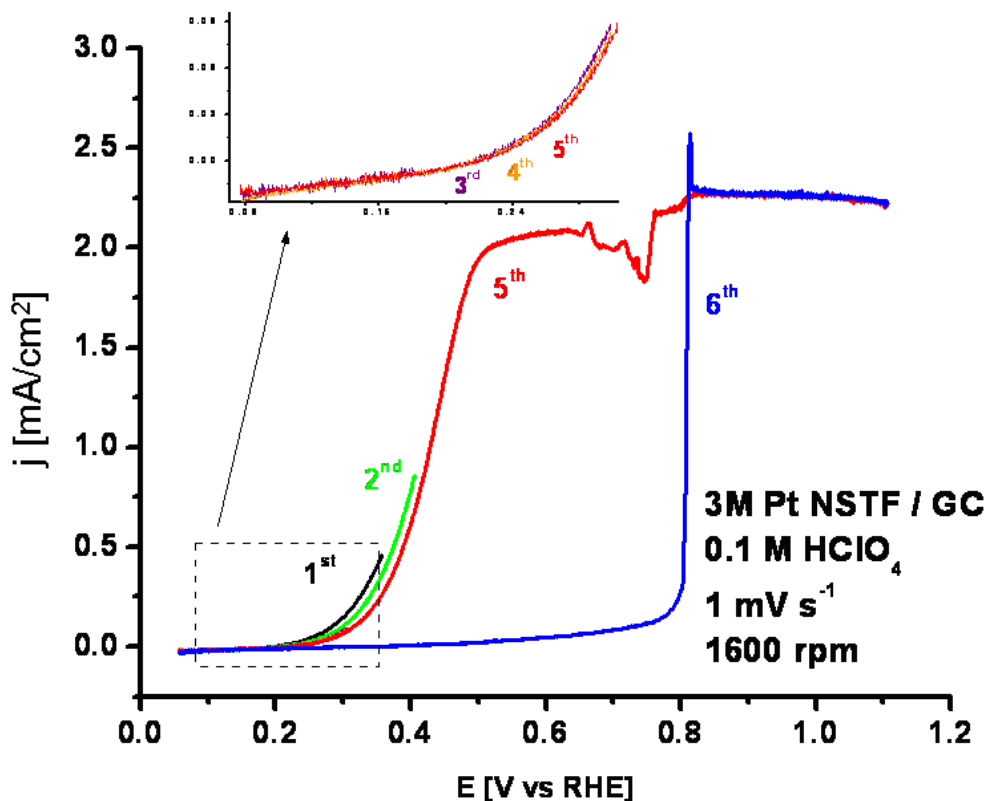
Slika 3.53 Intenzitet signala za CO₂ različito pripremljenog katalizatora sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm

Ovaj katalizator poseduje najveći broj defekata pa je shodno tome i najaktivniji (slike 3.48b i 3.49). Takođe i činjenica da njegova aktivnost opada cikliziranjem u rastvoru HClO₄ bez obzira na prisustvo rastvorenog (pre formiranja CO_{ad} adsorpcijom na 0,05 V) potvrđuje rezultate dobijene na Pt monokristalnim površinama koji pokazuju uklanjanje defekata (površinskih ostrva) sa površine kao posledicu elektrohemijskih tretmana.

3.5.3.1.2 Oksidacija CO iz rastvora na Pt nanokatalizatoru sa veličinom čestica od 30 nm

Za primenu u gorivim spregovima važna su ispitivanja oksidacije CO iz rastvora na Pt-nanokatalizatorima, jer uslovi rada anodnog katalizatora podrazumevaju kontinualan dotok CO na površinu. Ovakvi uslovi rada se simuliraju oksidacijom CO iz rastvora u merenjima sa rotirajućom disk elektrodom.

Na slici 3.54 su prikazani rezultati dobijeni u oksidaciji CO iz mase rastvora na inicijalnom nanokatalizatoru sa veličinom čestica od 30 nm.

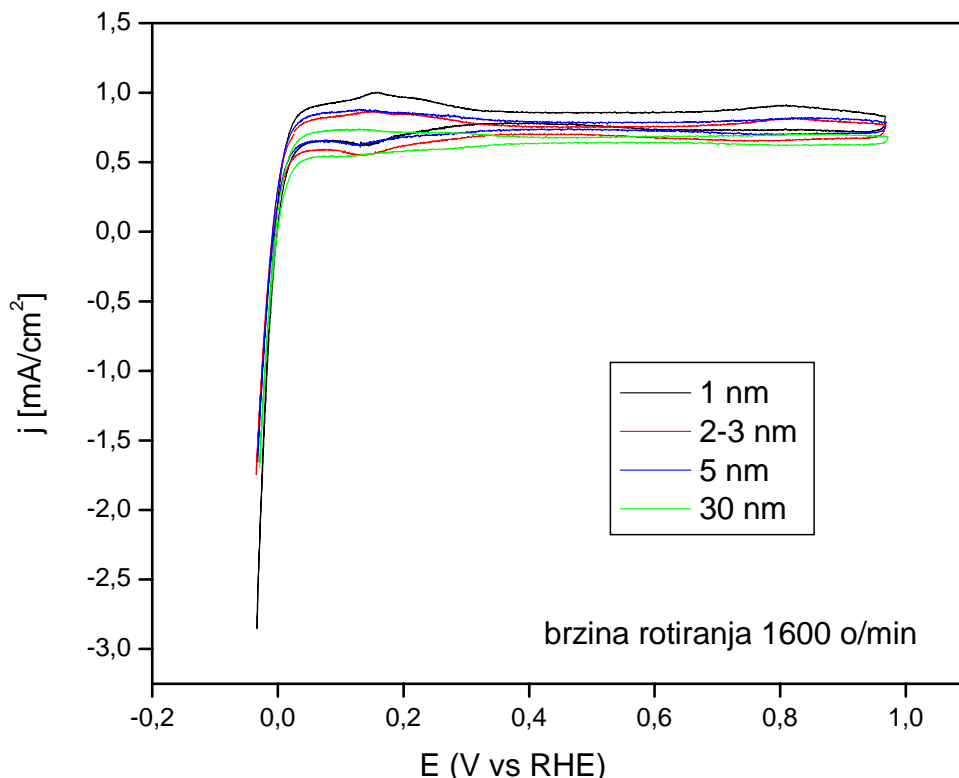


Slika 3.54 Polarizacione krive za oksidaciju CO iz mase rastvora na nanokatalizatoru sa veličinom čestica od 30 nm

Aktivnost inicijalnog nanokatalizatora sa veličinom čestica od 30 nm je izuzetno visoka i ostaje nepromenjena ukoliko se cikliziranje vrši u granicama do 0,4 V (insert na slici 3.54). U petom ciklusu granica cikliziranja je pomerana do 1,1 V. U predoksidacionoj oblasti potencijala brzina elektrooksidacije CO dostiže graničnu difuzionu struju. Ovakva aktivnost nije dobijena ni na PtSn i PtRu nanokatalizatorima *****referenca****. U seštom ciklusu predoksidaciona oblast gotovo potpuno nestaje kao posledica uklanjanja defekata cikliziranjem u rastvoru zasićenom CO. Ovaj rezultat je u skladu sa rezultatima dobijenim na monokristalnim površinama Pt korišćenjem iste eksperimentalne procedure. Pored toga početak reakcije na inicijalnom nanokatalizatoru sa veličinom čestica od 30 nm (~0,25V) je identičan potencijalu na kome počinje izdvajanje CO₂ na Pt(100), (slika 3.19).

Sličnost između nanokatalizatora sa veličinom čestica od 30 nm i monokristalnih Pt katalizatora ukazuje na mogućnost da su ista aktivna mesta odgovorna za aktivnost u predoksidacionoj oblasti.

3.5.4 Oksidacija vodonika na Pt nanokatalizatorima



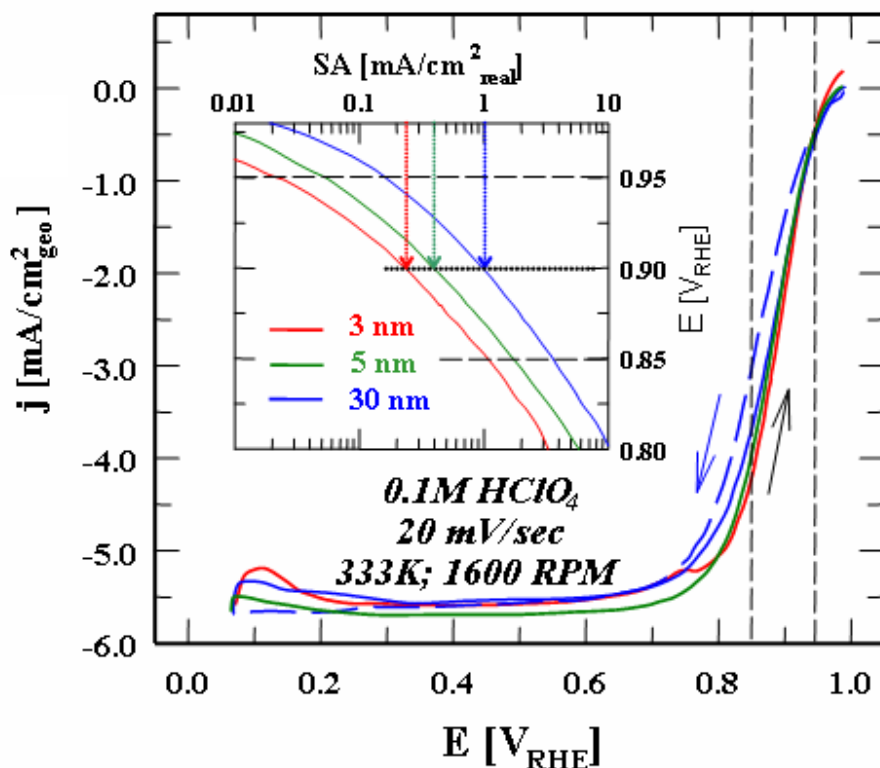
Slika 3.55 Polarizacione krive za oksidaciju vodonika na Pt-nano katalizatorima različite veličine čestica u $0,1 M \text{HClO}_4$, $v=20 \text{ mV/s}$

Sa slike 3.55 se može videti da nema uočljivog efekta veličine čestica na oksidaciju vodonika. Nedostatak efekta veličina čestica na brzinu reakcije izdvajanja vodonika je najverovatnije posledica velike brzine ove reakcije.

3.5.5 Redukcija kiseonika na Pt nanokatalizatorima

Efekat veličine čestica na redukciju O_2 na Pt nanokatalizatorima je prvo detektovana u fosfornoj kiselini [140, 89], a kasnije i u perhlornoj kiselini [141, 81] i objašnjen geometriskim parametrima površine katalizatora.

Na slici 3.56 prikazan je uticaj veličine čestica na brzinu reakcije redukcije kiseonika za Pt nanokatalizatore u $0,1 M \text{HClO}_4$.



Slika 3.56 Efekat veličine čestica na reakciju redukcije kiseonika za različite katalizatore. Polarizacione krive i odgovarajuće Tafel-ove krive (insert) izmerene rotirajućom disk elektrodom u 0,1M HClO₄ na 60°C pri rotaciji od 1600 rpm i brzini promene potencijala od 20 mV/s: Pt/C sa srednjim prečnikom čestica od 3 nm (crvene krive), Pt/C sa srednjim prečnikom čestica od 5 nm (zelene krive) i Pt čestice katalizatora pripremljenih 3M metodologijom (plave krive). U insertu slike strelicama su označene specifične aktivnosti izračunate za realne površine na overpotencijalu od 0,9 V u odnosu na vodoničnu reverzibilnu elektrodu za anodni pravac promene potencijala.

Sa slike 3.56, očigledan je trend povećanja specifične aktivnosti sa povećanjem veličine čestica koji se kreće od 0.25 mA/cm² za čestice od 3 nm Pt/C, preko 0.40 mA/cm² za čestice od 5 nm Pt/C, do 1.1 mA/cm² za čestice od 30 nm. Vrednost dobijena za katalizator sa prosečnom veličinom čestica od 30 nm odgovara aktivnosti polikristalne platine, sto je očekivano, s obzirom na dimenzije niti ovog katalizatora čija je dužina od 600 do 900 nm, a prečnik od 20 do 50 nm (vidi sliku 3.49).

4 Zaključak

4.1 Morfologija monokristalnih površina Pt

Specijalna pažnja je posvećena morfologiji površine, a narocito defektima na površini kao što su stepenice i površinska ostrva. Korišćena je usavršena procedura pripreme uzorka u cilju dobijanja reproduktivne morfologije površina koje su okarakterisane *ex-situ* STM tehnikom i elektrohemijском metodom ciklične voltametrije. IRAS, SXS i DFT kalkulacije su pružile dodatne informacije o ovim sistemima. Prvi put su detektovana površinska ostrva kao defekti na terasama STM tehnikom. Njihovo prisustvo je potvrđeno i IRAS tehnikom preko cepanja vibracionih traka adsorbovanog CO. Pokazalo se da voltametrija nije efikasna za detekciju površinskih ostrva.

Eksperimentalno je dokazana pretpostavka da cikliziranjem elektroda u rastvoru koji sadrži neku vrsu koja se može adsorbovati dolazi do uklanjanja površinskih ostrva sa površine. Pretpostavljeno je da CO_{ad} olakšava difuziju atoma Pt iz površinskih ostrva po površini i njihovo ugrađivanje u ivice stepenica.

Uticaj anjona se uočava preko promena u morfologiji površine. Anjoni kao i CO_{ad} olakšavaju difuziju površinskih ostrva i njihovo ugrađivanje u ivice stepenica.

4.2 Aktivna mesta za oksidaciju CO, oksidaciju vodonika i redukciju kiseonika

Korelacijom morfologije sa elektrohemijским ponašanjem različitih površina omogućeno je određivanje prirode aktivnih mesta. Za Oksidaciju CO ustanovljeno je da su aktivna mesta na višim potencijalima (glavna oksidaciona oblast) monoatomske stepenice dok su na nižim potencijalima (predoksidaciona oblast) aktivna mesta površinska ostrva. To znači da se reakcija oksidacije CO odigrava na različitim aktivnim mestima u zavisnosti od potencijala.

Prema DFT kalkulacijama atomi sa malom koordinacijom u površinskim ostrvima poseduju sposobnost da adsorbuju dva CO molekula. Jedan od ova dva CO molekula je slabo vezan i njegova zamena sa OH je energetski povoljnija na površinskim ostrvima nego na stepenicama. Kao rezultat ovoga, reakcija elektrooksidacije CO na površinskim ostrvima će se odigravati na

znatno nižim potencijalima nego na terasama, koje su tokom reakcije na nižim potencijalima potpuno prekrivene CO_{ad} i nemaju doprinos u reakciji. Adsorbovani CO na terasama je neaktivan intermedijer dok CO na površinskim ostrvima aktivni intermedijer u reakciji oksidacije CO u predoksidacionoj oblasti

Iako se aktivna mesta ne mogu precizno definisati kao što je to u slučaju sa oksidacijom CO, neki zaključci se mogu izvesti. Molekuli vodonika će se oksidovati u dodiru sa površinom Pt, tj. na mestima koja nisu blokirana adsorbatima. Na niskim potencijalima površinu blokira H_{upd} , a na višim potencijalima anjoni.

U slučaju adsorbovanog CO, kao što je ranije pokazano u odeljku 3.2, aktivna mesta u predoksidacionoj oblasti su površinska ostrva i jedino ona mogu biti na ovim potencijalima oslobođena od adsorbovanog CO. Na ovaj način je indirektno pokazano da su aktivna mesta na kojima se odvija vodonična reakcija upravo površinska ostrva. Prvi put izvedena je direktna korelacija između adsorpcione izoterme H_{upd} i reakcije oksidacije vodonika i pokazano je da je H_{upd} zapravo neaktivni intermedijer.

Aktivna mesta za redukciju kiseonika i redukciju peroksida nisu ista. Površinski defekti nisu aktivna mesta za reakciju redukcije kiseonika. Aktivna mesta za reakciju redukcije kiseonika su ona mesta na površini koja ostaju slobodna od neaktivnih adsorbata na visokim potencijalima. Aktivna mesta za redukciju peroksida su površinski defekti i stepenice.

4.3 Korelacija između oksidacije CO na model sistemima i realnim katalizatorima

Urađena je korelacija oksidacije CO na model sistemima i realnim katalizatorima. Na osnovu ove korelacije ukazano je na mogućnost da su ista aktivna mesta na Pt monokristalima i Pt nanokatalizatorima odgovorna za aktivnost u predoksidacionoj oblasti. Prisustvo velikog broja defekata na katalizatoru sa veličinom čestica od 30 nm je uslovalo njegovu visoku aktivnost u odnosu na Pt/C katalizatore.

5 Literatura

- [1] W. Vielstich. A. Lamm. H. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells, Vol. 1, Fundamentals and Survey of Systems*. Wiley: New York. 2003
- [2] N.M.Markovic, P.N.Ross. *Cattech*, 4 (2000) 2
- [3] V.R. Stamennkovic. B. Fowler. B.S. Mun. G. Wang. P. N. Ross. C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* 2007 315 493
- [4] B.N. Grgur. G. Zbuang. N.M. Markovic, P.N. Ross, *J.Phys.Chem.B*, 101 (1997) 3910
- [5] H.A. Gasteiger. N.M. Markouc. P.K. Ross, *J.Phys.Chem.*, 99 (1995) 8945
- [6] H.A. Gasteiger. N.M. Markovic, P.N. Ross. *J.Phys.Chem.*, 99 (1995) 8290
- [7] M. Watanabe, Y. Zhu. H. Uchida, *J.Phys.Chem.B.* 104 (2000) 1762
- [8] T.J. Schmidt, M. Noeske. H.A. Gasteiger. R.J. Bekm P. Bniz. W. Bnjoirx. H. Bomieaianu. *Lanenmir* 13 (1997) 2591
- [9] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4101
- [10] B.E. Conway, J.O'M.Bockris. *J.Chem. Phys.* 26(1957)532
- [11] R.Parsons. *Trans.Faraday.Soc.*, 54 (1958) 1053
- [12] H.Gerischer. *Bull.Soc.Chim.Belg.* 67 (1958) 506
- [13] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 163.
- [14] S. Trasatti, *Surf. Sci.*, 335 (1995) 1.
- [15] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York 1967.
- [16] S. Schuldiner, M. Rosen, D.R. Flinn, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1251.
- [17] K. Seto, A. Iannelli, B. Love, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 226 (1987) 351.
- [18] H. Kita, S. Ye, Y. Gao, *J. Electroanal. Chem.*, 334 (1992) 351.

- [19] R. Gomez, A. Fernandez-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 4769
- [20] N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N. Ross Jr., *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 5405.
- [21] N.M. Markovic, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 3719.
- [22] J.H. Barber, S. Morin, B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 446 (1998) 125.
- [23] J.H. Barber and B.E. Conway, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999) 80.
- [24] N.M. Markovic and P.N. Ross Jr., in *Interfacial Electrochemistry – Theory Experiments and Applications*, A. Wieckowski, Editor, p. 821, Marcel Dekker Inc., New York (1999).
- [25] F. Ludwig, R.K. Sen, E. Yeager, *Élektrokimiya*, 13 (1977) 847.
- [26] B.E. Conway and L. Bai, *J. Electroanal. Chem.*, 198 (1986) 149
- [27] E. Protopopoff and P. Marcus, *J. Chim. Phys.*, 88 (1991) 1423.
- [28] B.E. Conway, in *Interfacial Electrochemistry - Theory, Experiment, and Applications -*, A. Wieckowski, Editor, p. 131, Marcel Dekker, Inc., New York (1999).
- [29] R. Adzic, u *Electrocatalysis*), Iipkowski, P.N. Ross, Eds.: Wiley-VCH: New York-Chichester- Weinheim- Brisbane- Singapore- Toronto, 1998,197.
- [30] A.J. Appleby, *Catalysis Reviews*, 4 (1970) 221.
- [31] H.S. Wrobleva, Y.-C. Pan, G. Razumney, *J. electroanal Chem.*, 1976,69,195.
- [32] N. Markovic, H.A. Gasteiger, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Electroanal Chm.*, 1999, 467, 157
- [33] V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross *J. Elctroanal Chem.*, 2001,500, 44.
- [34] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr, *Can.J. Chem.*, 1997,75,1465.
- [35] D.B. Sepa, M. V. Vojnovic, A Damjanovic, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1491
- [36] D.B. Sepa, M. V. Vojnovic, Lj. M. Vracar, A Damjanovic, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 91

- [37] F. El Kadiri, R. Faure, R. Durand, / *Electroanal. Chem.*, 1991,301,177
- [38] N.M. Markovic, R.R. Adzic, B.D. Cahan, *J. Electroanal Chem.*, 1994,377, 249.
- [39] N. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J Phys. Chem.*, 1995,99, 3411.
- [40] N. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 6715
- [41] V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross *J. Electroanal Chem.*, 2001,500, 44.
- [42] N.M. Markovic HA Gasteiger, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467,157.
- [43] J. Schmidt, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chemm.*, 2001, 500, 36.
- [44] C.A. Lucas, N.M. Markovic, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Volume 2, section 4.1.2.1.2, Wiley-VCH, 2004.
- [45] CA Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 4922.
- [46] M. Wasberg, L. Palaikis, S. Wallen, M. Kamrath, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1988,256,51.
- [47] D. Zurawski, M. Wasberg, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 1990,24,2076.
- [48]] I. Oda, J. Inukai, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, 1993,203,99.
- [49] I. Vilegas, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 1994,101. 1648.
- [50] I. Vilegas, X. Gao, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta*, 1995,40,1267.
- [51] C.A. Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci.*, 1999,425,381.
- [52] Markovic, B.N. Grgur, CA Lucas, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 487
- [53] N.M. Markovic, C. Lucas, A. Rodes, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Surf. Sci* 2002, 499, 149
- [54] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, B.N. Grgur, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 8568.
- [55] G. Ertl, N. Neumann, K.M. Streit, *Surf. Sci.*, 64 (1977) 393.
- [56] N.M. Markovic, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 487.

- [57] N.M. Markovic, C. Lucas, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 9616
- [58] A. Wieckowski, M. Rubel, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.*, 382 (1995) 97.
- [59] H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.*, 386 (1995) 197.
- [60] M. Bergelin, J.M. Feliu, M. Wasberg, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 1069.
- [61] M. Bergelin, E. Herrero, J.M. Feliu, M. Wasberg, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 74.
- [62] T.J. Schmidt, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., accepted in *J. Phys. Chem. B*.
- [63] J. Xu and J.T. Yates, *J. Chem. Phys.*, □□ (1993) □□□.
- [64] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.*, 487 (2000) 37.
- [65] Henry, C, R. *Syrf. Sci. Rep.* 1998, 31, 231-235
- [66] Somorjai, G. A. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*; John Wiley&Sons: New York, 1993
- [67] K. Kinoshita u : J. O'M Bockris, B.E. Conway, R. E. White, eds. *Modern Aspect of electrochemistry vol 14*. New York: Plenum press, 1982
- [68] NM.Markovic, P.K Ross, *Surf.Sci.Rep.* 45 (2002) 117
- [69] Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Stamenkovic, V.; Blizanac, B. B.; Tomoyuki, T.; Ross, P. N.; Markovic, N.M. *J. Am. Chem. Soc.*; 2005; 127(18); 6819-6829.
- [70] K.J.J mayrhofer, M Arenz, B.B blizanac, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Electrochim. Acta*, 50 2005, 5144-5154
- [71] K.J.J mayrhofer, M Arenz, B.B blizanac, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys Chem. B*, 2005, 109, 14433-14440
- [72] Friedrich, K. A. Henglein, F. Stimming, U Unkauf, W, *Colloids. Surfs.* 4 1998, 134,

193-206

- [73] Friedrich, K. A. Henglein, F. Stimming, U Unkauf, W, *Electochim. Acta* 2000, 45, 3283-3293
- [74] Bernhard Andreus, Frederic Maillard, Joanna Kocylo, Elena R. Savinova and Michael Eikerling. *J. Phys Chem. B*, 2006, 110, 21028-21040
- [75] Frederic Maillard, Elena R. Savinova, Pavel A. Simonov, Vladimir I. Zaikovskii and Ulrich Stimming *J. Phys Chem. B*, 2004, 108, 17893-17904
- [76] Frederic Maillard, Elena R. Savinova, Ulrich Stimming, *J. of Electroanal. Chem.* 599 2007, 221-232
- [77] Frederic Maillard, M Eikerling, O. V. Cherstiouk, S Schreier, Elena R. Savinova and U Stimming. *Faraday Discuss.* 2004, 125, 357-377
- [78] Santra , K. A. Goodman, D. W. *Electrochem. Acta.* 2002, 47, 3595
- [79] Park. S. Xie, Y Weaver, M, J, *Langmuir* 2002, 6, 5792.
- [80] Markovic, N.M. Ross *J. Surf Sci. Rep.* 2002, 45, 117-229
- [81] Takasu, Y Ohashi, N. Zhang, X-G Murakami, Y Minagawa, H. Sato, S Yahikozawa, K. *Electrochim. Acta.* 1996, 41, 2595-2600.
- [82] Mukerjee, S McBreen, J, J. *Electroanal. Chem.* 1998, 448, 163-171
- [83] Dunietz, B.D Markovic, N.M. Ross, P.N. Head Gordon, M. *J Phys. Chem. B* 2004, 108, 9888-9892
- [84] Markovic, N.M. Radmilovic, V Ross P.N. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surface*, marcel Dekker, New York,2003.
- [85] N.P. Lebedeva, *M.TM.* Koper, J. M. Feliu, RA. van Santen, *J.Phys.Chem B* 106 (2002) 12938
- [86] Sattler, M. L. Ross, P. N. *Ultramicroscopy* 1986, 20, 21-28

- [87] O. Antoine, Y. Bultel, R Durand and P. Ozil, *Electrochim. Acta* 43 1998, 3681-3691
- [88] Watanabe, M Sei, H Štonehart, P. J. *Electroanal. Chem.* 1989, 261, 375-387
- [89] Giordano, N. Passalacqua, E Pino, L Arico A.S. Antonucci, V. Vivaldi, M Kinoshita, k. *Electrochim. Acta* 1991, 36, 1979-1984.
- [90] J. Clavilier, J. M. Lamy, J.M. Leger, *J Electroanal. Chem*, 125 (1981) 249
- [91] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley & Sons, New York, 1980.
- [92] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemical Engineers and Material Scientists*, VCH-Publisher (UK), London, 1993.
- [93] G. Binning. H. Rohrer. *Helv.Phys.Acta.* 55 (1982) 726
- [94] J.Di Nardo. *Nanoscale Characterizations of Surfaces and Intrafaces*. John Wiley and Sons. New York (2004)
- [95] B. Beden. C. Lamy. *Infrared Reflectance Spectroscopy in Spectroelectrochemistry - Theory and Practice*. Plenum Press (1988)
- [96] A. Bewick. K. Kunimatsu, *SurfSci-101* (1980) 131
- [97] D.M. Bishop,J, *Chem. Phys.*, 1993,98, 3179.
- [98] D.K. Lambert, *Electrochim. Acta*, 1996,41,623.
- [99] J. O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, 1970, Vol 2, New York: Plenum Press
- [100] B. Hammer, L. B. Hansea J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7413
- [101] L. Bengtsson. *Phys. Rev. B* 59 (1999) 12301
- [102] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892
- [103] R.M. Ishflcawa, AT. Hubbard, *J.Electroanal.Chem*, 69 (1976) 317
- [104] E. Yeager, W.E. O'Grady, M.Y.C.H.P. Woo, *J.ElectrochemSoc.* 125 (1978) 348

- [105] LA Kibler, M. Cuesta, M. Kleinert, D.M. Kolb. *J.Electroanal.Chem.* 484 (2000) 73
- [106] LM.Tidswell, N.M. Markovic, P.N. Ross. *J.Electroanal.Chem.* 376 (1994) 119
- [107] A. Rodes, J. Clavilier, *J.Electroanal.Chem.* 344 (1993) 269
- [108] FT. Wagner, P.N. Ross, *J. Electroanal.Chem* 150 (1983) 141
- [109] MS. Zei, N. Batina, D.M. Kolb. *Surf. Sci.* 306 (1994) L519
- [110] LM.Tidswell, KM. Markovic, P.N. Ross. *Phys.Rev.Lett*, 71 (1993) 1601
- [111] A.S. Honia, E. Yeager, B.D. Cahan. *J.Electroanal. Chem.* 150 (1983) 181
- [112] R. Michaels, D.M. Kolb. *J.Electroanal.Chem* 328 (1992) 341
- [113] D.V. Tripkovic, D. Strmcnik, D. van der Vliet, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, *Faraday Discussion* 140 accepted
- [114] C. Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci.*, 340 (1996) L949.
- [115] C.A. Lucas, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Phys. Rev. B*, 55 (1997) 7964.
- [116] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Fehu, R.A. van Santen. *J. Electroanal Chem.* 487 (2000) 37
- [117] Mavrikakis, M., Baumer, M., Freund, H. J., & Norskov, J. K. Structure sensitivity of CO dissociation on Rh surfaces. *Catal. Lett.* 81, 153 (2002).
- [118] Remediakis, I. N., Lopez, N., & Nørskov, J. K. CO oxidation on rutile-supported Au nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 1824-1826 (2005).
- [119] Grabow, L., Xu, Y., & Mavrikakis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 3369-3374 (2006).
- [120] Greeley, J. & Mavrikakis, *M. J. Phys. Chem. B* 109, 3460-3471 (2005).
- [121] Tsuda, M. & Kasai, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters* 45, L1219-L1221 (2006).
- [122] Gong, X. Q., Raval, R., & Hu, P. *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004).

- [123] Narayanasamy, J. & Anderson, A. B. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554, 35-40 (2003).
- [124] Zhang, J. L. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 2132-2135 (2005).
- [125] Knudsen, J. et al. A Cu/Pt near-surface alloy for water-gas shift catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 6485-6490 (2007).
- [126] Creighan, S. C. et al. *Catal. Lett.* **88**, 39-45 (2003).
- [127] Orita, H. & Inada, Y. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22469-22475 (2005).
- [128] Liu, P., Logadottir, A., & Nørskov, J. K. *Electrochim. Acta* **48**, 3731-3742 (2003).
- [129] Nørskov, J. K. et al. *J. Catal.* **209**, 275 (2002).
- [130] Nørskov, J. K. et al. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17886-17892 (2004).
- [131] V. Stamenkovic, K.C. Chou, G.A. Somorjai, P.N. Ross, N.M. Markovic *J. Phys. Chem. B.*; (Letter); 2005; 109(2); 678-680
- [132] J. Clavilier. R. Albalat, R. Gomez. J.M. Om. J.M. Feliu. A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* 330 (1992) 489
- [133] D. Strmcnik, D. Tripkovic, D. van der Vliet, K.C. Chang, V. Komanicky, H. You, J. Greeley, V. Stamenkovic and N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. C* 2007; 111(50); 18672-18678
- [134] N.M. Markovic, H.A. Gasteiger, P.K Ross, *J.Phys.Chem.* 99 (1995) 3411
- [135] Climent, V., Gomez, R., Orts, J. M., Rodes, A., Aldaz, A., and Feliu, J. M. *Interfacial Electrochemistry*, 463. 1999. Marcel Dekker, New York.
Ref Type: Serial (Book, Monograph)
- [136] Markovic, N. M.; Gasteiger, H. A.; Ross, P. N. *J.Phys.Chem.* 1995, 99, 3411-3415.
- [137] Hammer B. ,nielsen, O. H., Nørskov, J.K. *Catal. Lett* 1997, 46, 31-35

- [138] Saverson M.W, Stuhlmann,C. ,Villegas, I, Weaver, M.J, J. Chem. Phys. 1995, 103, 9832-9843
- [139] Severson M. W., Weaver M. J. Langmuir 1998, 14, 5603-5611
- [140] Kinoshita, K Electrochemical Oxygen Technology, Wiley and Sons, New York,1990
- [141] H.A. Gastaiger, S.S Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Appl. Catal. B. Environ. 56 2005 9

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

УТИЦАЈ МОРФОЛОГИЈЕ ПЛАТИНСКИХ МАТЕРИЈАЛА НА
ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКУ АКТИВНОСТ У ТОРИВИМ СТРЕГОВИМА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду, 14.02.2014

Потпис

Душан Штимац

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

УТИЦАЈ МОРФОЛОГИЈЕ ПЛАТИНСКИХ МАТЕРИЈАЛА
НА ЕЛЕКТРО КАТАЛИТИЧКУ АКТИВНОСТ У ТОРИЦИМ СПРЕТОВИМА

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

Јуран Марковић

у Београду,

14.02.2014

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 прераде. 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 прераде. 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.