

P2 14825

ID = 8509967

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
BEOGRAD

Ksenija Dj. Popović

**ELEKTROKATALIZA OKSIDACIJE D-GLUKOZE  
NA MONOKRISTALNIM PLATINSKIM ELEKTRODAMA**

Doktorska disertacija

Prof. Dr. Dragutin Džajić  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu



Prof. Dr. Branislav Nikić  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Beograd, april 1994. godine

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА  
"СТЕВАН М. ПРВИЋ" - БЕОГРАД  
И. Бр. 98987

2224 59

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
BEOGRAD

Kaznja D. Popović

ELEKTROLITNA OKSIDACIJA D-GLUKOZE  
NA MONOKRISTALNIM P-PLATINSKIM ELEKTRODAMA

Doktorska disertacija



BEOGRAD, APRIL 1984. GODINE

**Mentor: Prof. Dr Aleksandar Despić** \_\_\_\_\_  
IHTM - Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu

**Članovi komisije: Prof. Dr Dragutin Dražić** \_\_\_\_\_  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

**Prof. Dr Branislav Nikolić** \_\_\_\_\_  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

**Datum odbrane doktorske disertacije:** \_\_\_\_\_

**Datum promocije doktorske disertacije:** \_\_\_\_\_

# ELEKTROKATALIZA OKSIDACIJE D-GLUKOZE NA MONOKRISTALNIM PLATINSKIM ELEKTRODAMA

## IZVOD

Intenzivno ispitivanje elektrohemijske oksidacije D-glukoze u mnogim laboratorijama u svetu i kod nas ima za cilj dobijanje senzora za ispitivanje koncentracije glukoze u krvi i gorivog spruga glukozakiselonik, koji bi poslužio kao izvor energije za pejametere. Najbolji katalizator za ovu reakciju je platina. Ispitivanja na polikristalnoj platini nisu pruzila dovoljno informacija relevantnih za kinetiku i mehanizam ove reakcije. Uvodjenje monokristalnih elektroda, niskih i visokih indeksa, omogućilo je otkrivanje prave prirode ove reakcije na tačno definisanim površinama.

Dobijeni rezultati su pokazali da je ova reakcija vrlo strukturno osjetljiva. U zavisnosti od pravca kristalografike orijentacije na aktivnosti elektroda za reakciju oksidacije. Ova pojava je primećena na svih 13 ispitivanih monokristalnih površina u kiseloj i u alkalnoj sredini. Najaktivnija ravan je Pt(111), kako u kiselini, tako i u alkalnim rastvorima, što se može objasniti činjenicom da se čestice "otrovi", koje se stvaraju tokom reakcije, znatno slabije vezuju za ovu ravan, nego za ravni Pt(110) ili Pt(100). Veća aktivnost elektroda u alkalnoj sredini u odnosu na kiselinu, može se objasniti slabijom adsorpcijom čvrsto vezanih intermedijera i većom količinom PtOH na Pt(111) u alkalnoj sredini, koja utiče na povećanje drugog strujnog mehanizma.

Postojanje različitog broja strujnih mehanizama na tri niskiindeksne monokristalne ravni u obe sredine, ukazuje na to da se reakcija na ovim ravnama odigrava po različitim mehanizmima.

### *Mojim roditeljima*

Uvodjenje stepenica u ravan kristal smanjuje aktivnu površinu u zavisnosti od orijentacije tereta i stepenica i od gustine stepenica. Čestice čvrsto vezanih intermedijera se prevladavaju adsorbiraju na stepenicama i blokiraju ih, pa se reakcija dalje odvija na terasama ove da potencijala na kojima se i ovi "otrovi" oksiduju.

U toku reakcije oksidacije D-glukoze stvaraju se intermedijeri koji se adsorbiraju na površinama elektroda i smanjuju njihovu aktivnost za dalju reakciju. Čestice adsorbirane na površini ispitivanih elektroda imaju određenu ulogu u reakciji oksidacije glukoze. Pokazano je da se reakcija na ravnima Pt(111) i Pt(110) odigrava na

## ELEKTROKATALIZA OKSIDACIJE D-GLUKOZE NA MONOKRISTALNIM PLATINSKIM ELEKTRODAMA

### IZVOD

Intenzivno ispitivanje elektrohemijske oksidacije D-glukoze u mnogim laboratorijama u svetu i kod nas ima za cilj dobijanje senzora za ispitivanje koncentracije glukoze u krvi i gorivog sprega glukoza/kiseonik, koji bi poslužio kao izvor energije za pejsmejkere. Najbolji katalizator za ovu reakciju je platina. Ispitivanja na polikristalnoj platini nisu pružila dovoljno informacija relevantnih za kinetiku i mehanizam ove reakcije. Uvodjenje monokristalnih elektroda, niskih i visokih Milerovih indeksa, omogućilo je egzaktno praćenje ove reakcije na tačno definisanim površinama.

Dobijeni rezultati su pokazali da je ova reakcija vrlo strukturno osetljiva, tj. primećen je izrazit uticaj kristalografske orijentacije na aktivnost elektroda za reakciju oksidacije. Ova pojava je primećena na svih 13 ispitivanih monokristalnih površina u kiseloj i u alkalnoj sredini. Najaktivnija ravan je Pt(111), kako u kiselim, tako i u alkalnim rastvorima, što se može objasniti činjenicom da se čestice "otrova", koje se stvaraju tokom reakcije, znatno slabije vezuju za ovu ravan, nego za ravni Pt(110) ili Pt(100). Veća aktivnost elektroda u alkalnoj sredini u odnosu na kiselu, može se objasniti slabijom adsorpcijom čvrsto vezanih intermedijera i većom količinom PtOH čestica u alkalnoj sredini, koja utiče na povećanje drugog strujnog maksimuma.

Postojanje različitog broja strujnih maksimuma na tri niskoindeksne monokristalne ravni u obe sredine, ukazuje na to da se reakcija na ovim ravnima odigrava po različitim mehanizmima.

Uvodjenje stepenica u ravan kristal smanjuje aktivnost površine u zavisnosti od orijentacije terasa i stepenica i od gustine stepenica. Čestice čvrsto vezanih intermedijera se prvenstveno adsorbuju na stepenicama i blokiraju ih, pa se reakcija dalje odvija na terasama sve do potencijala na kojima se i ovi "otrovi" oksidišu.

U toku reakcije oksidacije D-glukoze stvaraju se intermedijeri koji se adsorbuju na površinama elektroda i smanjuju njihovu aktivnost za dalju reakciju. Čestice adsorbovane na površini ispitivanih elektroda igraju odredjenu ulogu u reakciji oksidacije glukoze. Pokazano je da se reakcija na ravnima Pt(111) i Pt(110) odigrava na

potencijalima izvan vodonične oblasti, dok se u slučaju ravni Pt(100) reakcija odvija na površini skoro potpuno pokrivenoj adsorbovanim vodonikom. Oksidacija glukoze na platini odigrava se, u stvari, na slobodnoj površini, bez adsorbata.

Mehanizam reakcije oksidacije glukoze je vrlo složen. Adsorpcija molekula glukoze je praćena otkidanjem i oksidacijom vodonikovog atoma na ugljeniku C<sub>1</sub> u prvom stupnju, dok u drugom dolazi do otkidanja drugog vodonikovog atoma. Glavni produkt reakcije je glukonska kiselina koja nastaje hidrolizom primarnog produkta oksidacije - glukono- $\delta$ -laktona.

Indirektan dokaz ovog mehanizma dobijen je ispitivanjem oksidacije sličnih molekula (D-fruktoze, glukonolaktona i glukonske kiseline) koji nemaju vodonik vezan za C<sub>1</sub> ugljenikov atom, a što se ogleda u nedostatku reakcije na potencijalu prvog strujnog maksimuma u oksidaciji glukoze, kao i u eksperimentu sa deuterisanom glukozom (vodonik vezan za C<sub>1</sub> atom zamenjen je deuterijumom) kroz pojavu primarnog izotopskog efekta.

Na osnovu činjenice da dolazi do velikog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kola na Pt(111) i Pt(100) u prisustvu glukoze u rastvoru, može se zaključiti da dolazi do katalitičke dehidrogenacije glukoze na obe ravni.

Ravni Pt(111) i Pt(100) se različito ponašaju u oksidaciji glukoze u obe sredine. Osnovni čvrsto vezani intermedijer na ravni Pt(111) je glukonolakton, dok je na ravni Pt(100) to smeša linearno vezanog CO i CO vezanog u obliku mosta.

Na različito ponašanje ravni Pt(111) i Pt(100) upućuju i različiti eksperimentalno dobijeni kinetički parametri: Tafelovi nagibi (120mV/dek na Pt(111) i 60mV/dek na Pt(100)) i redovi reakcije po glukozu (1 na Pt(111) i 0,5 na Pt(100)) i po H<sup>+</sup> jonu (0 na Pt(111) i -0,5 na Pt(100)).

Na osnovu eksperimentalnih rezultata ovog rada predložena su dva moguća reakciona oksidaciona puta: elektrohemijski i katalitički. Oba predložena mehanizma predviđaju različite uslove adsorpcije reakcionog intermedijera, što je uslovljeno geometrijom površine: Langmuir-ove uslovi na Pt(111) i Temkin-ove uslovi na Pt(100).

U prisustvu adatomske težkih metala u rastvoru reakcija oksidacije D-glukoze je uglavnom inhibirana, zbog sternih smetnji pri adsorpciji glukoze;

Joni Cl<sup>-</sup> prisutni u rastvoru u fiziološkoj koncentraciji (0,16M) potpuno blokiraju elektrodnu površinu za reakciju oksidacije glukoze.

**Ključne reči:** D-glukoza; Monokristali platine; Oksidacija; Elektrokataliza; Intermedijeri; Strukturni efekti; Adsorpcija; Tafelov nagib; Red reakcije; Mehanizam.

## ELECTROCATALYSIS OF OXIDATION OF D-GLUCOSE ON SINGLE CRYSTAL PLATINUM ELECTRODES

### ABSTRACT

Extensive work has been carried out during last two decades on the electrooxidation of glucose because of the possibility of the development of glucose sensors and implantable fuel cells as power sources for pacemakers. The oxidation of glucose has been studied on various electrode materials in various electrolytes. The understanding of the reaction kinetics is far from complete.

In this work electrochemical oxidation of D-glucose has been studied in acid and alkaline solutions on single crystal platinum electrodes with 13 different orientations. The goal of this work was to obtain information of the origin of the structural sensitivity of the reaction, as well as to learn about the role of adsorbed hydrogen in acid solutions, and hydroxyl species in alkaline solutions in the catalytic oxidation of glucose and its intermediates.

The reaction rate in both acid and alkaline solutions strongly depends on the crystallographic orientation of the electrode surfaces. The most active surface is Pt(111). The poisoning adsorbates seem to be less strongly adsorbed on this plane than on Pt(100) or Pt(110).

The (100) or (111) oriented steps cause a decrease of activity. Strongly bound species appear preferentially adsorbed on the step sites. In acid solutions hydrogen adatoms inhibit the reaction on all surfaces except on Pt(100) and the vicinal planes. In alkaline solutions the oxidation of strongly bound species was found to coincide with the  $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$  layer formation. It appears that the structural sensitivity is determined by the interplay of the surface species on platinum electrodes and the reactivity of the molecule and the strongly bound intermediates formed in the reaction. The strongly bound intermediate on Pt(111) appears to be gluconolactone, while for Pt(100) it is CO.

It is generally believed that the first stage in the oxidation of glucose is oxidation of the hydrogen atom bound to the hemiacetal  $\text{C}_1$  carbon atom. Because of that, oxidation of deuterated glucose with the  $\text{C}_1$  bound hydrogen atom replaced by a deuterium atom was investigated. The oxidation of deuterated glucose on Pt(100) and

Pt(111) surfaces is about three times slower than the oxidation of protonated glucose, showing a primary isotope effect.

The molecules of gluconolactone, gluconic acid and fructose have no hydrogen atom attached to the hemiacetal carbon  $C_1$  and therefore do not have the ability to release hydrogen upon chemisorption as glucose does in the first reaction step. The voltammograms obtained for the oxidation of gluconolactone and fructose showed that these two substances are oxidized only in the potential region where the second peak for glucose oxidation on Pt(100) surface appears. Gluconic acid can be oxidized only at very positive potentials at the electrode surface covered by oxide film.

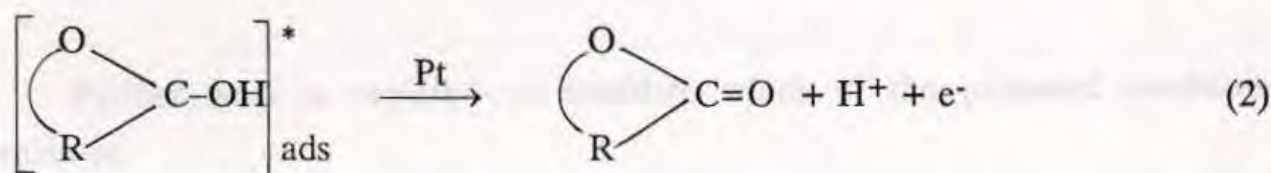
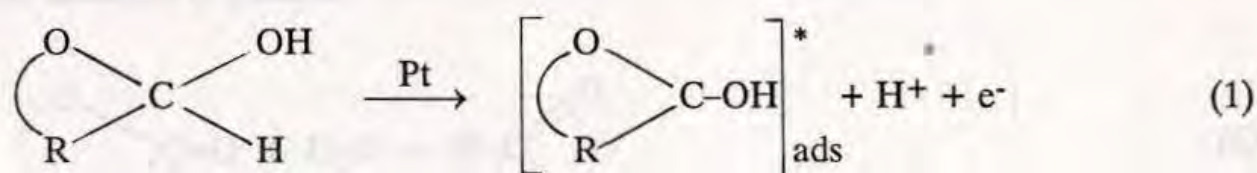
These results support the assumption regarding the first step in the oxidation of glucose.

Results obtained for glucose electrooxidation under steady-state conditions showed a Tafel slope of about 120mV per log unit for the Pt(111) plane and approximately 60mV for the Pt(100) plane in both, acid and alkaline solutions. This shows that the mechanism of glucose oxidation on Pt(100) differs from the mechanism for Pt(111).

The concentration dependence of the reaction rate offers additional information on the mechanism of the reaction.

On the basis of the data obtained in this work, two possible mechanism are proposed:

#### Mechanism I - Electrochemical mechanism

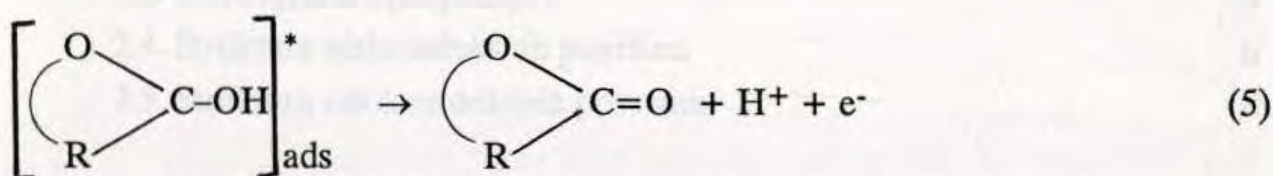
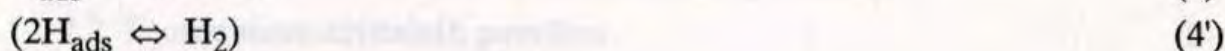
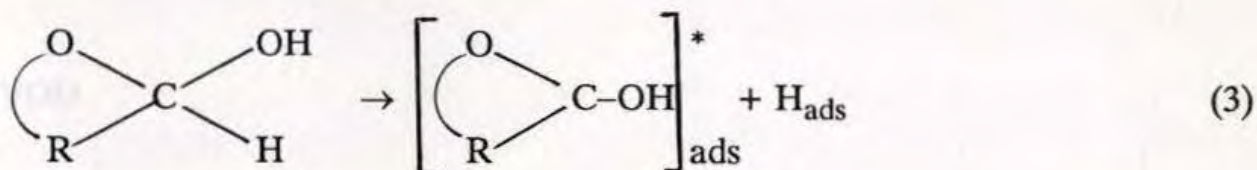


This mechanism can render different experimental behaviour for different conditions of the adsorption of reaction intermediates (depending on the surface geometry), and different rate determining steps of the reaction. Thus, on the Pt(111) surface, with the assumption of Langmuir adsorption, the rate determining step is the first electron transfer reaction, while on the Pt(100) the rate determining step is the second one with Temkin adsorption of the reaction intermediates. Here, catalytic



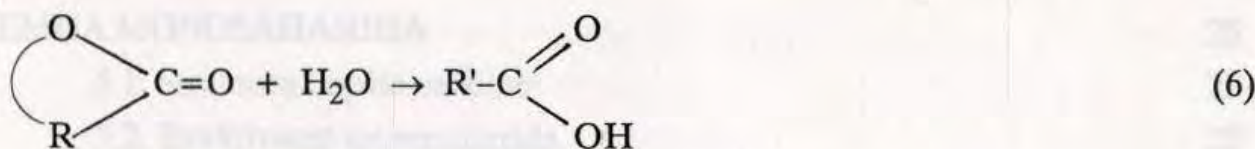
dehydrogenation of glucose is considered as a parallel reaction with a minor contribution to the overall reaction.

### Mechanism II - Catalytic mechanism



This mechanism involves catalytic dehydrogenation as the first fast step followed by electrochemical steps: hydrogen oxidation as a reversible fast reaction and electrochemical reaction of glucose radical ( $\text{G}'_{\text{ads}}$ ) to lactone which is the rate determining step for both surfaces. Langmuir adsorption for Pt(111) and Temkin adsorption for Pt(100) are assumed in the case of this mechanism as well.

In both cases hydrolysis of gluconolactone gives gluconic acid as the final product of the oxidation of glucose:



Further work is required to elucidate which of the proposed mechanism dominates.

**Keywords:** D-glucose; Platinum single crystal; Oxidation; Electrocatalysis; Intermediates; Structural effects; Adsorption; Tafel slope; Reaction order; Mechanism.

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. STRUKTURA ELEKTRODNE POVRŠINE</b>	3
2.1. Osobine i karakterizacija monokristalnih površina	3
2.2. Teorija monokristalnih površina	3
2.3. Stereografske projekcije	5
2.4. Struktura niskoindeksnih površina	6
2.5. Struktura visokoindeksnih površina	8
<b>3. ADSORPCIJA VODONIKA NA MONOKRISTALIMA PLATINE</b>	11
3.1. Uticaj anjona	15
<b>4. ELEKTROKATALITIČKA OKSIDACIJA MALIH ORGANSKIH MOLEKULA NA PLATINI</b>	18
4.1. Strukturni efekti elektrodne površine	19
4.1.1. Oksidacija mravlje kiseline	19
4.1.2. Oksidacija drugih malih organskih molekula	23
<b>5. HEMIJA MONOSAHARIDA</b>	25
5.1. Struktura i opšte osobine	25
5.2. Reaktivnost monosaharida	27
5.2.1. Ponašanje monosaharida prema kiselinama i bazama	28
5.2.2. Oksidacija monosaharida	30
<b>6. ELEKTROHEMIJSKA OKSIDACIJA D-GLUKOZE</b>	33
6.1. Struktura u rastvoru i fizičko-hemijske i elektrohemijske karakteristike glukoze	33
6.2. Adsorpcija i elektrooksidacija na platini	35
6.3. Uticaj različitih parametara na oksidaciju glukoze na platini	42
6.4. Uticaj adatomata teških metala na oksidaciju glukoze	43
6.5. Mehanizam reakcije	44
6.6. Elektrooksidacija glukoze na različitim elektrodnim površinama	46

<b>7. OPIS EKSPERIMENTA</b>	50
7.1 Priprema vode i rastvora	50
7.2. Priprema monokristalnih površina	51
7.3. Tehnike merenja	51
7.4. Aparatura	53

## REZULTATI I DISKUSIJA

<b>8. ELEKTROOKSIDACIJA D-GLUKOZE U KISELOJ SREDINI</b>	55
8.1. Strukturna osetljivost reakcije	55
8.1.1. Niskoindeksne ravni	55
8.1.2. Ravni sa stepenicama	57
8.2. Ponašanje intermedijera	63
8.2.1. Potencijalna zavisnost stvaranja čvrsto vezanih intermedijera	63
8.3. Mehanizam reakcije	67
8.3.1. Uloga adsorbovanog vodonika	67
8.3.2. Stacionarna merenja	71
8.3.3. Određivanje vrednosti Tafelove konstante $a$	72
8.3.4. Izotopski efekat	74
8.3.5. Zavisnost kinetike reakcije od koncentracije glukoze	77
8.3.6. Katalitički raspad glukoze	79
8.3.7. Oksidacija D-fruktoze i mogućih intermedijera i produkata reakcije	80
8.3.8. Oksidacija čvrsto vezanih intermedijera	84
8.3.9. Efekat adatomske težine metala	86
8.3.10. Analiza reakcionog mehanizma	92
8.3.10.1. Mehanizam I	92
8.3.10.2. Mehanizam II	96
8.4. Uticaj jona $Cl^-$ na oksidaciju D-glukoze	99
<b>9. ELEKTROOKSIDACIJA D-GLUKOZE U ALKALNOJ SREDINI</b>	102
9.1. Strukturna osetljivost reakcije	102
9.1.1. Niskoindeksne ravni	102
9.1.2. Ravni sa stepenicama	105
9.1.2.1. Ravni vicinalne (111)	105
9.1.2.2. Ravni vicinalne (100)	108
9.1.2.3. Ravni vicinalne (110)	108

9.2. Ponašanje intermedijera	112
9.2.1. Potencijalna zavisnost stvaranja čvrsto vezanih intermedijera	112
9.3. Mehanizam reakcije	117
9.3.1. Uloga čestica adsorbovanih na površini elektrode	117
9.3.2. Stacionarna merenja	119
9.3.3. Oksidacija D-fruktoze	120
9.3.4. Zavisnost kinetike reakcije od koncentracije glukoze	122
9.3.5. Analiza reakcionog mehanizma	123
<b>10. ZAKLJUČAK</b>	125
<b>11. LITERATURA</b>	128
<b>12. PRILOG</b>	133

Šećerna bolest je jedan od glavnih problema današnje medicine. Jedan od načina rešavanja tog problema je i konstrukcija veštačkog pankreasa sa ugrađenim senzorom za glukozu, koji će davati signal o koncentraciji glukoze u krvi obolelog. Razmatrana je mogućnost primene dva tipa senzora.

Senzor enzimsko-elektrohemijskog tipa zasniiva se na oksidaciji glukoze na enzimskoj elektrodi kisonikom sa nakasnim amperometrijskim određivanjem vodeniak peroksida, koji je nastao kao produkt redukcije kisonika. Ovaj tip senzora ima prednost koje pruža specifičnost same enzimske elektrode, ali joj je radni vek ograničen vremenom života enzima.

Drugi tip senzora je pravi elektrohemijski senzor koji se zasniiva na elektrohemijskoj oksidaciji glukoze na elektrodi, pri čemu dobijeni strujni signal zavisi od koncentracije glukoze u krvi. Senzori drugog tipa su u principu pristijli za izradu, jeftiniji i istali bi praktično neograničen vek trajanja. Ipak izrada ovih senzora se susrela sa ozbiljnim teškoćama; na pr. obično upotrebljavana platinska elektroda je gubila aktivnost sa vremenom, struja je padala i senzor je prestajao da reaguje na promenu koncentracije glukoze u krvi. I pored dugotrajnog rada i angažovanosti velikog broja istraživača ovi problemi još uvek nisu rešeni. Potrebno je do detalja razumeti mehanizam procesa oksidacije glukoze i njegovu zavisnost od podloge na kojoj se reakcija odigrava.

Vučina elektrokatalitičkih reakcija, kao i mnoge heterogene katalitičke reakcije su strukturno osetljive, što je posledica jakih interakcija reaktivnog molekula sa (elektro)katalitičkim materijalom. Tija površinske igre značajnu ulogu u reakcionom mehanizmu. Proces u elektrohemijskim, a naročito u elektrokatalitičkim reakcijama, kao što su adsorpcija reaktanta, intermedijera i produkta, migracija

## 1. UVOD

Intenzivno ispitivanje elektrohemijske oksidacije D-glukoze počelo je sedamdesetih godina radi konstruisanja kardiostimulatora koji će raditi na principu gorivnog sprega glukoza/kiseonik rastvorenih u krvi, a takodje i radi izrade amperometrijskog senzora za ispitivanje koncentracije glukoze u krvi (koji će funkcionisati *in vivo* i *in vitro*). U toku razvoja ovih implantirajućih gorivnih spregova istraživači su se vrlo brzo suočili sa brojnim problemima, kao što je niska efikasnost glukozne anode i njena nestabilnost sa vremenom.

Šećerna bolest je jedan od glavnih problema današnje medicine. Jedan od načina rešavanja tog problema je i konstrukcija veštačkog pankreasa sa ugrađenim senzorom za glukozu, koji će davati signal o koncentraciji glukoze u krvi obolelog. Razmatrana je mogućnost primene dva tipa senzora.

Senzor enzimsko-elektrohemijskog tipa zasniva se na oksidaciji glukoze na enzimskoj elektrodi kiseonikom sa naknadnim amperometrijskim određivanjem vodonik peroksida, koji je nastao kao produkt redukcije kiseonika. Ovaj tip senzora ima preimućstvo koje pruža specifičnost same enzimske elektrode, ali joj je radni vek ograničen vremenom života enzima.

Drugi tip senzora je pravi elektrohemijski senzor koji se zasniva na elektrohemijskoj oksidaciji glukoze na elektrodi, pri čemu dobijeni strujni signal zavisi od koncentracije glukoze u krvi. Senzori drugog tipa su u principu prostiji za izradu, jeftiniji i imali bi praktično neograničen vek trajanja. Ipak izrada ovih senzora se susrela sa ozbiljnim teškoćama; na pr. obično upotrebljavana platinska elektroda je gubila aktivnost sa vremenom, struja je padala i senzor je prestajao da reaguje na promenu koncentracije glukoze u krvi. I pored dugotrajnog rada i angažovanja velikog broja istraživača ovi problemi još uvek nisu rešeni. Potrebno je do detalja razumeti mehanizam procesa oksidacije glukoze i njegovu zavisnost od podloge na kojoj se reakcija odigrava.

Većina elektrokatalitičkih reakcija, kao i mnoge heterogene katalitičke reakcije su strukturno osetljive, što je posledica jake interakcije reaktivnog molekula sa (elektro)katalitičkim materijalom, čija struktura površine igra značajnu ulogu u reakcionom mehanizmu. Procesi u elektrohemijskim, a naročito u elektrokatalitičkim reakcijama, kao što su adsorpcija reaktanata, intermedijera i produkata, migracija

adsorbata po površini, površinska hemijska reakcija i desorpcija produkata zavise od lokalne simetrije atoma na površini elektrode.

U ovom radu ispitivana je reakcija oksidacije D-glukoze u kiselom i alkalnom elektrolitu na monokristalnom platinskim elektrodama niskih i visokih Millerovih indeksa. Strukturna osetljivost, koja je primećena kod velikog broja reakcija, kao što je oksidacija malih organskih molekula, redukcija kiseonika, adsorpcija i izdvajanje vodonika, formiranje oksida, kao i taloženje metala na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog, zapažena je i u slučaju oksidacije glukoze. Korišćenje monokristalnih površina, tj. površina dobro definisane strukture pruža mogućnost za ispitivanje značaja strukturnih efekata u ovakvim elektrokatalitičkim reakcijama. Monokristalne elektrode sa stepenicama omogućavaju da se na jedinstven način, kontrolisano, uvede poznat broj defekata u ravnu površinu. Stvaranje čvrsto vezanih intermedijera - katalitičkih otrova u reakciji oksidacije D-glukoze, pokazuje strukturnu zavisnost kinetike ove reakcije. Dobijeni rezultati daju neophodne informacije u vezi sa prirodom i načinom adsorpcije intermedijera i produkata stvorenih tokom procesa oksidacije. Svi ovi rezultati omogućili su nam da razjasnimo mehanizam reakcije oksidacije D-glukoze.

U radu su korišćene standardne elektrohemijske metode za ispitivanje kinetike reakcije oksidacije D-glukoze, kinetičkog izotopskog efekta, uticaja promene pH elektrolita i oksidacije srodnih molekula.

## 2. STRUKTURA ELEKTRODNE POVRŠINE

### 2.1. OSOBINE I KARAKTERIZACIJA MONOKRISTALNIH POVRŠINA

Većina reakcija u heterogenoj katalizi pokazuje zavisnost od strukture površine katalitičkog materijala. Isto zapažanje se odnosi i na elektrokatalizu u kojoj katalitička aktivnost i selektivnost zavise od prirode i strukture elektrodnog materijala.

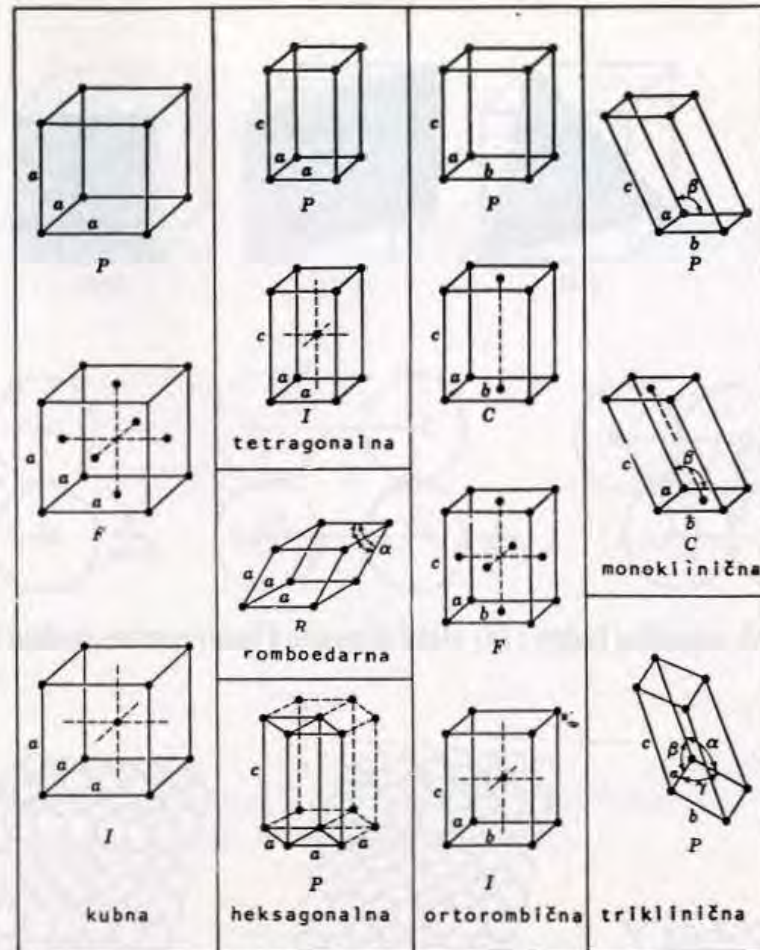
Tokom poslednje dve decenije fundamentalna ispitivanja čvrstih površina uglavnom su se odnosila na polikristalne ravni i monokristalne niskoindeksne površine, na ispitivanje njihovih osobina i interakcije sa stranim molekulima. Dostupnost velikog broja metalnih, poluprovodnih i izolatorskih materijala za elektrode, kao i rutinska primena visokovakumskih tehnika, postavili su osnovu za istraživanje dobro definisanih površina. Za karakterizaciju površinske strukture i određivanje hemijskog sastava, odnosno čistoće ispitivane površine, korišćene su i površinski osetljive eksperimentalne metode, kao što su difrakcija elektrona niske energije ( LEED ), Auger-ova elektronska spektroskopija ( AES ) i tunelirajuća skenirajuća mikroskopija ( STM ). Medjutim, čak i u slučaju dobro definisanih niskoindeksnih ravni, potpuno razumevanje njihovih osobina, kao i interakcija sa stranim atomima i molekulima često nije mogla da se sasvim objasni.

### 2.2. TEORIJA MONOKRISTALNIH POVRŠINA

Osnovna karakteristika monokristala je periodičnost njegove strukture, tj. on je stvoren beskonačnim ponavljanjem identičnih strukturnih jedinica u prostoru. To je, dakle, telo sačinjeno od atoma uredjenih u jedinične ćelije (dvodimenzionalna slika), pri čemu mora biti zadovoljen uslov da svaka tačka ima okolinu identičnu sa bilo kojom drugom tačkom. Proširujući sliku na tri dimenzije, pokazano je da postoji 14 različitih jediničnih rešetki, koje se mogu grupisati u 7 kristalnih sistema, čiji je izgled prikazan na slici 1.

Najveći broj metala kristališe u kubnom sistemu: površinski centriranom ili zapreminski centriranom. Platina, metal koji je od interesa za ovaj rad, kristališe u površinski centriranom kubnom sistemu ( PCK ).

Pozicija i orijentacija kristalne površine određena je koordinatama tri nekolinearna atoma koja leže na istoj ravni u odnosu na proizvoljno izabran koordinatni



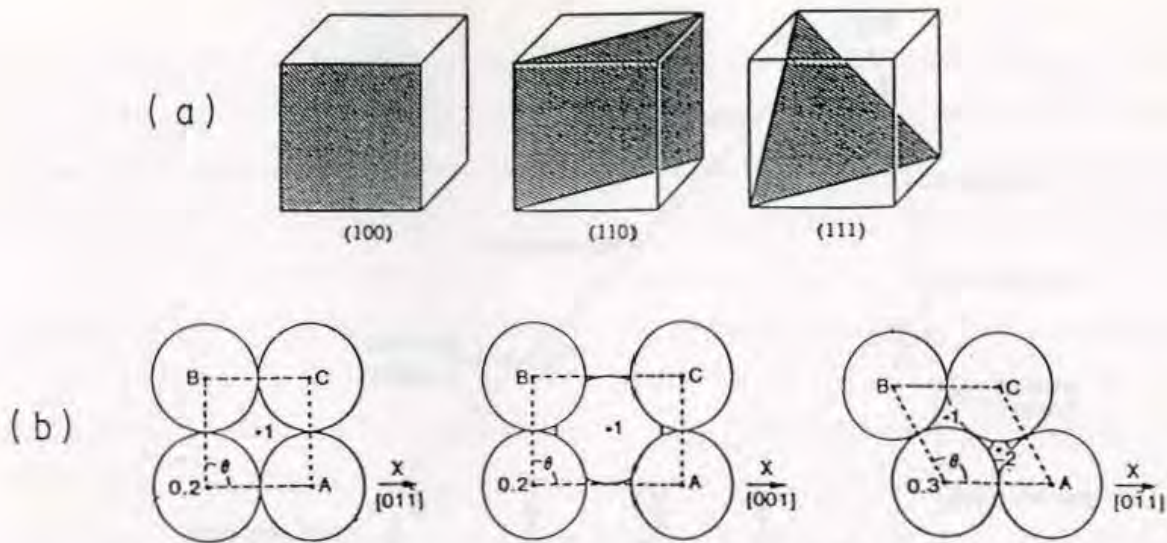
Slika 1. Četrnaest Bravais-ovih rešetki

početak. Pravila, koja omogućavaju nalaženje pravaca i mesta atomskih nizova jedan u odnosu na drugi, potpuno su određeni recipročnim ili Milerovim indeksima. Milerovi indeksi su uobičajeni način označavanja orijentacije kristala i nalaze se tako što se nadju preseki ravni sa osama ( na pr.  $3a$ ,  $4b$  i  $4c$  ), uzme recipročna vrednost ( u našem slučaju  $1/3$ ,  $1/4$  i  $1/4$  ), nadje najmanji zajednički sadržilac na koji se ta tri broja svedu (  $4/12$ ,  $3/12$  i  $3/12$  ), a sam sadržilac, tj. imenilac u razlomku se odbaci i konačno dobijeni brojevi se zatvore u zagrade i dobiju se vrednosti  $(hkl)$  (u ovom primeru to je  $(433)$ ).

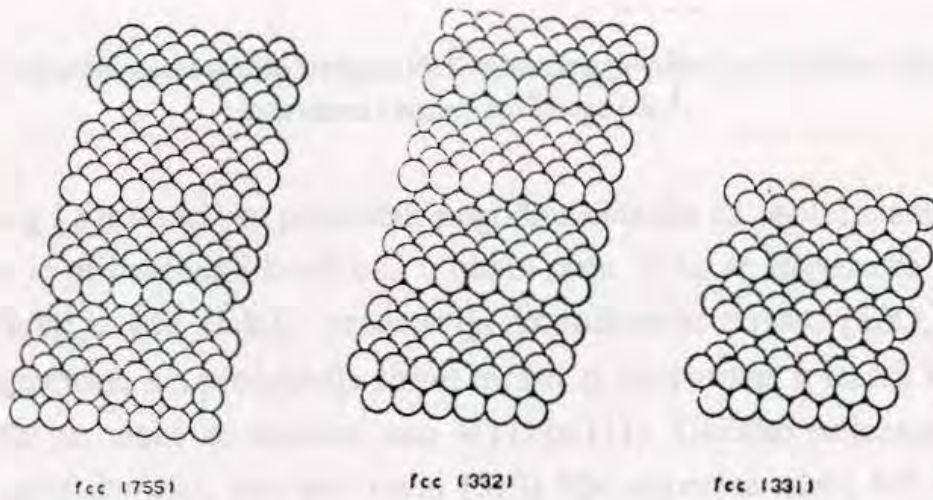
Na slici 2 prikazani su neki primeri monokristalnih površina dobijenih presecanjem kubnog kristala. Ako su Milerovi indeksi  $h$ ,  $k$ ,  $l \leq 1$  tada se atomska površina naziva niskoindeksnom. Ako se radi o kubnom kristalu, tada su vektori jedinične ćelije medjusobno jednakih intenziteta, pa su tada i atomske površine  $(100)$ ,  $(010)$  i  $(001)$  identične. Postoje samo tri različite niskoindeksne površine:  $(100)$ ,  $(110)$  i  $(111)$ .

Ako je kristal presečen pod malim uglom u odnosu na neku niskoindeksnu ravan, dobijena visokoindeksna površina može se posmatrati kao niz "terasa", jedne niskoindeksne orijentacije, medjusobno razdvojenih monoatomskim stepenicama iste ili druge niskoindeksne orijentacije. Na slici 3 prikazana je, izmedju ostalih, ravan  $(755)$  koja sadrži u terasi 6 atoma orijentacije  $(111)$  i monoatomsku stepenicu orijentacije  $(100)$ , tj.  $(755) = 6(111) \times (100)$ .





Slika 2. Tri niskoindeksne ravni kubnog kristala (a) i izgled jedinične ćelije (b).

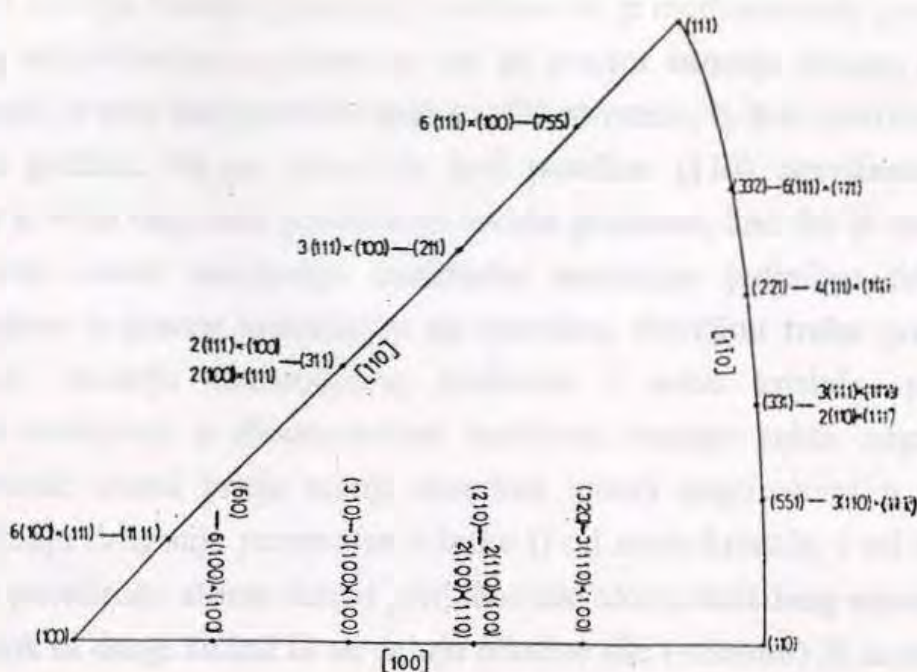


Slika 3. Izgledi površinskih struktura visokoindeksnih orijentacija.

### 2.3. STEREOGRAFSKE PROJEKCIJE

Ugaoni odnosi između kristalnih ravni, odnosno atomskih ravni, ne mogu se predstaviti tačno bez crtanja u perspektivi, ali ukoliko se projektuju na površinu na stereografski način, mogu se lako i precizno odrediti.

Kristal se postavi u centar tzv. referentne sfere, i sve ravni kristala predstave normalom. Presek te normale sa površinom sfere formira "polove" na referentnoj sferi, tj. sfernu projekciju kristala. Ako se u jedan od polova referentne sfere postavi svetlosni izvor, na pr. u južni, a u severni ravan normalna na osu koja spaja polove, i pusti da se tačke sa referentne sfere projektuju na tu ravan, dobija se stereografska projekcija. Jedan isečak te projekcije naziva se jedinični trougao stereografske projekcije (slika 4). Svaka ravan u kristalu označava se jednom tačkom u trouglu. Na rogljevima trougla nalaze se niskoindeksne ravni (100), (110) i (111), a unutar trougla i na stranama - visokoindeksne ravni obeležene tako da je ispunjen uslov  $h > k > l$ .



Slika 4. Jedinični stereografski trougao PCK strukture; površine su obeležene Milerovim indeksima i notacijom Langa i dr.<sup>1</sup>

Lang i saradnici<sup>1</sup> su predložili pogodnu notaciju za obeležavanje stepenastih površina i ona je prihvaćena i korišćena u ovom radu. Tako se stepenaste ravni opisuju sa  $n(h_t k_t l_t) \times (h_s k_s l_s)$ , gde  $(h_t k_t l_t)$  predstavlja koordinaciju terase,  $(h_s k_s l_s)$  predstavlja orijentaciju stepenice, a  $n$  predstavlja širinu terase, tj. broj atoma u terasi. Na ovaj način ravan (221) na pr. može se napisati kao  $4(111) \times (111)$ . Ukoliko orijentacija stepenice može da se opiše dvojako, kao kod ravni (310) čija stepenica može biti obeležena sa (110) ili (100), tada se uzima orijentacija one stepenice koja sa terasom zaklapa manji ugao. Tada je ravan  $(310) = 3(100) \times (100)$ .

Na stereografskom trouglu na poseban način su označene ravni (311) i (210), jer u njima dolazi do inverzije terase i stepenice. Usled toga su one označene na dva načina, tj.  $(311) = 2(111) \times (100)$  ili  $2(100) \times (111)$  i  $(210) = 2(110) \times (100)$  ili  $2(100) \times (110)$ . Za razliku od njih u slučaju ravni  $(331) = 3(111) \times (111)$  ili  $2(110) \times (111)$  ne dolazi do inverzije terasa i stepenica, jer je i sama površina (110) sačinjena od terasa i stepenica i može se predstaviti kao  $2(111) \times (111)$ . Modeli nekih površina koje su korišćene u ovom radu mogu se naći u Atlasu koji je dao Nicholas<sup>2</sup>.

## 2.4. STRUKTURA NISKOINDEKSNIH POVRŠINA

Difrakcija elektrona niske energije (LEED) u skorije vreme je otkrila dve vrlo važne osobine atomske strukture:

- a) relaksaciju i
- b) rekonstrukciju.

Kod mnogih čvrstih supstanci je nadjeno da je medjuatomska prostora između prvog i drugog sloja skraćena u odnosu na isti taj prostor između drugog i trećeg sloja itd<sup>3</sup>. To skraćenje je veće kod površina koje su više otvorene, tj. kod površina koje imaju malu atomsku gustinu. Na pr. skraćenje kod površine (110) površinsko-centriranih kubnih metala je veće nego kod površina sa većom gustinom, kao što je ravan (111). U površinskoj ravni atomi zadržavaju strukturnu projekciju jedinične ćelije, dok se kontrakcija dešava u pravcu normalnom na površinu. Površinu treba posmatrati kao prelazno stanje između dvoatomskog molekula i mase kristala, pri čemu je medjuatomska rastojanja u dvoatomskom molekulu mnogo kraće nego u čvrstom kristalu. Površinski atomi imaju manje susednih atoma nego atomi u unutrašnjosti kristala i oni imaju drugačije parametre rešetke (i od mase kristala, i od dvoatomskog molekula). Na površinske atome deluju privlačne sile atoma susednog atomskog sloja sa jedne strane, dok sa druge strane ili ne deluju nikakve sile (vakuum) ili su te sile slabijeg intenziteta (druga atomska vrsta).

Rekonstrukcija se javlja kao posledica relaksacije površinskih atoma. Kada se atom nalazi u anizotropnoj okolini, kakva je površina, ima puno slobodnih veza koje teže sparivanju u cilju smanjenja energije veze između površinskih atoma. Kao posledica javlja se težnja površinskih atoma za novom ravnotežnom pozicijom kako u z pravcu, tako i u x - y ravni. Ova dislokacija mase površinskih atoma dovodi do rekonstrukcije i pojave novih jediničnih ćelija na površini. Mnogi poluprovodnici i mnoge metalne površine (kao i platina) podležu ovakvoj rekonstrukciji.

Korišćenjem LEED tehnike pokazano je da otvorena površina kakva je Pt(100) pokazuje uredjenost površine tipa  $(1 \times 5)^4$ , ili čak i složenije strukture tipa  $(5 \times 20)^5$ . Karakteristična četveroosna simetrija orijentacije Pt(100) uočava se na slici 5. Postojanje tačaka različitog intenziteta na LEED difraktogramu ukazuje na rekonstrukciju površinskog sloja atoma.

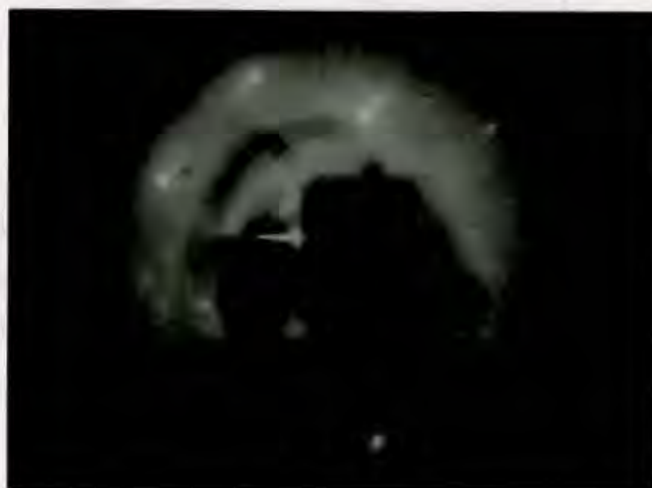


Slika 5. LEED difraktogram monokristala platine (100) orijentacije.



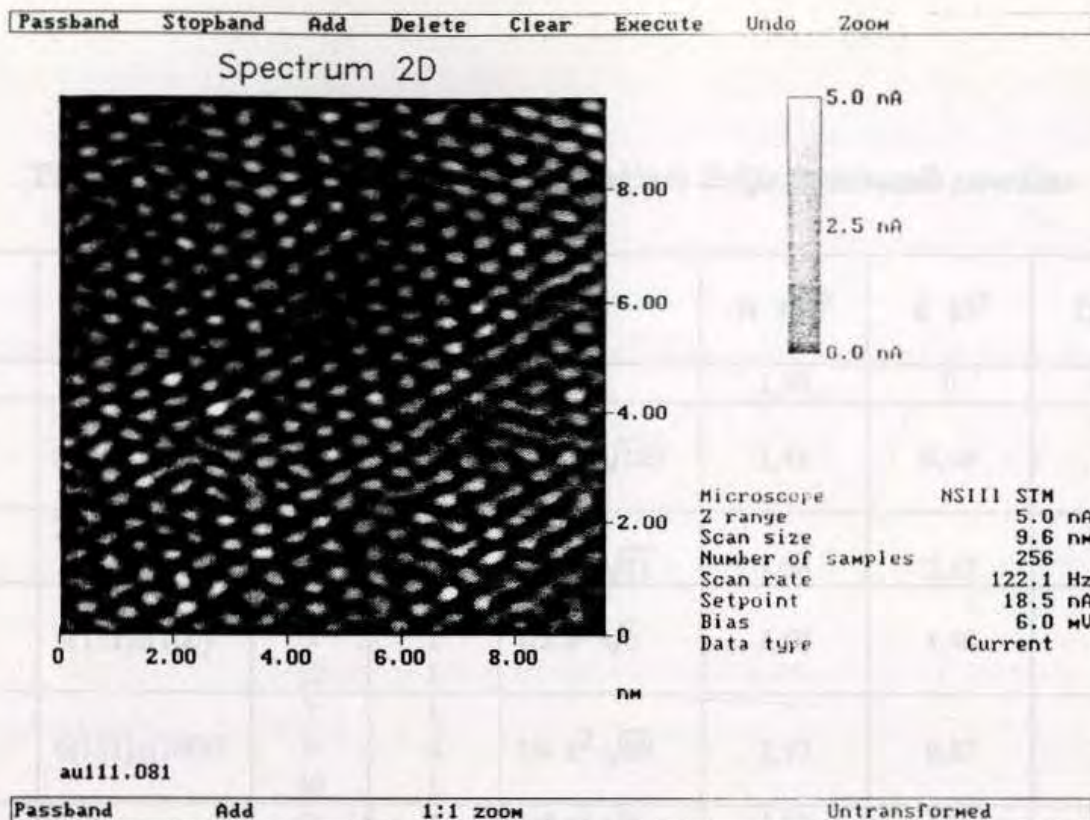
## 2.5. STRUKTURA VISOKOINDEKSNIH POVRŠINA

U cilju proučavanja defekata na površini pogodno je imati takve strukture čija je koncentracija defekata poznata. Površine sa orijentacijom u blizini niskoindeksnih ravni (na stereografskom trouglu) sadrže atomske defekte poznate gustine i orijentacije. Gustina stepenica je na jednostavan način povezana sa uglom koji zaklapa vicinalna površina sa niskoindeksnom ravni<sup>2</sup>. Površina jedinične ćelije (S) za sve strukture je reda veličine  $10^{-19}\text{m}^2$  i utoliko je veća što je vicinalna površina bliža niskoindeksnoj ravni. S obzirom na periodično ponavljanje površinskih defekata, odnosno stepenica i uglova moguće je karakterisati površinu LEED tehnikom (slika 6). LEED difraktogram orijentacije (332) pokazuje karakterističnu heksagonalnu strukturu terase (111). Udvajanje odredjenih tačaka ukazuje na postojanje stepenica. Rastojanje udvojenih tačaka i ugao izmedju jediničnih vektora recipročne rešetke određuje dužinu terase, odnosno orijentaciju stepenice. U slučaju ravni (332) terasa je dužine 6 atoma, a stepenica ima orijentaciju (111), pa je  $(332)=6(111)\times(111)$ .



Slika 6. LEED difraktogram monokristala platine orijentacije  $(332)=6(111)\times(111)$ .

Skaniрајућа tunelirajuća mikroskopija (STM) se sve više koristi za određivanje topografije monokristalne površine na atomskom nivou, kako niskoindeksnih<sup>6</sup>, tako i visokoindeksnih struktura<sup>7</sup>. Najnoviji rezultati korišćenjem STM tehnike pokazali su da se Au(111) (slika 7) reverzibilno rekonstruiše pod dejstvom potencijala u oblasti dvosloja, od (1x1) konfiguracije na potencijalu nultog naelektrisanja, do (1x5) heksagonalne površinske strukture, svega 200mV anodno<sup>8</sup>. Treba napomenuti da se rekonstruisana površina uspostavlja zadržavanjem potencijala na jednoj vrednosti oko 10min, pa se postavlja pitanje da li bi do toga došlo i cikliziranjem potencijala brzinom od  $50\text{mVs}^{-1}$ . U našoj laboratoriji u toku su preliminarna istraživanja topografije površine platine STM tehnikom.



Slika 7. STM topografija ravni Au(111).

U tabeli 1 date su neke karakteristike ispitivanih površina. Korišćeni simboli označavaju:

$C_j$  - koncentracija površinskih atoma,

$N(C_j)$  - broj atoma tipa  $C_j$  u primitivnoj ćeliji površine,

$S_{hkl} = 1/4 Qa^2(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$  - površina jedinične ćelije ( $Q = 1$  ili  $2$ ),

$N$  - broj atoma po  $cm^2$  površine,

$d$  - gustina stepenica po cm dužine,

$Q_{teor.}$  - teorijska količina naelektrisanja potrebna za formiranje monosloja adsorbovanog vodonika

$a$  - konstanta rešetke Pt atoma, jednaka 0.3923 nm

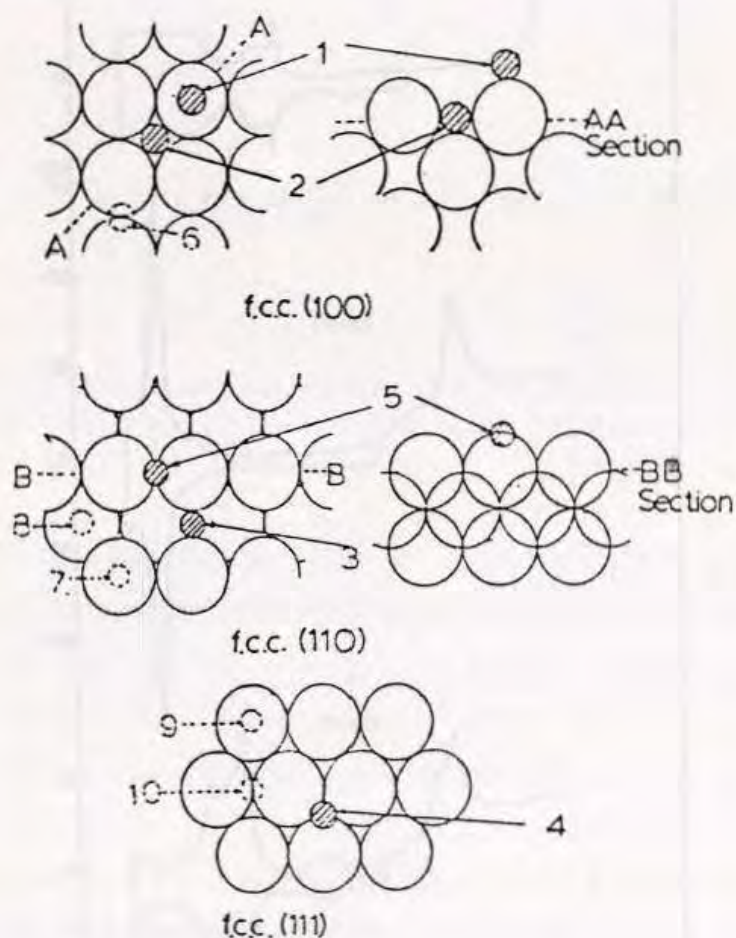
Tabela 1. - Važnije karakteristike jediničnih ćelija ispitivanih površina

(hkl)	TLK	C <sub>j</sub>	N(C <sub>j</sub> )	S	N 10 <sup>15</sup>	d 10 <sup>7</sup>	Q <sub>teor.</sub>
(100)		8	1	1/2 a <sup>2</sup>	1,30	0	208
(11,1,1)	6(100)x(111)	7	1	1/4 a <sup>2</sup> √123	1,41	0,66	225
		8	4				
		10	1				
(311)	2(100)x(111)	7	1	1/4 a <sup>2</sup> √11	1,56	2,17	251
	2(111)x(100)	10	1				
(211)	3(111)x(100)	7	1	1/2 a <sup>2</sup> √6	1,59	1,48	239
		9	1				
		10	1				
(755)	6(111)x(100)7	7	1	1/4 a <sup>2</sup> √99	1,57	0,87	251
		9	4				
		10	1				
(111)		9	1	1/4 a <sup>2</sup> √3	1,50	0	240
(332)	6(111)x(111)	7	1	1/2 a <sup>2</sup> √22	1,66	0,76	266
		9	4				
		11	1				
(221)	4(111)x(111)	7	1	3/2 a <sup>2</sup>	1,73	1,21	277
		9	2				
		11	1				
(331)	3(111)x(111) 2(110)x(111)	7	1	1/4 a <sup>2</sup> √11	1,79	1,65	286
		9	1				
		11	1				
(551)	3(110)x(111)	7	2	1/4 a <sup>2</sup> √51	1,82	1,03	291
		9	1				
		11	2				
(110)	2(111)x(111)	7	1	1/2 a <sup>2</sup> √2	1,84	2,51	294
(320)	3(110)x(100)	6	1	1/2 a <sup>2</sup> √13	1,80	1,42	288
		7	1				
		9	1				
		11	2				
(210)	2(110)x(100) 2(100)x(110)	6	1	1/2 a <sup>2</sup> √5	1,74	2,28	279
		9	1				
		11	1				
(310)	3(100)x(100)	6	1	1/2 a <sup>2</sup> √10	1,64	1,63	263
		8	1				
		9	1				
(610)	6(100)x(100)	6	1	1/2 a <sup>2</sup> √37	1,50	0,85	239
		8	4				
		9	1				
		11	1				

### 3. ADSORPCIJA VODONIKA NA MONOKRISTALIMA PLATINE

Na osnovu brojnih istraživanja velikog broja elektrohemijara zaključeno je da adsorpcija vodonika u mnogome zavisi od geometrije površine. Posmatrajući modele monokristalnih ravni moguće je objasniti različite količine naelektrisanja, koje su potrebne za hemisorpciju vodonika na njima, na pr. na Pt(100) utrošeno je  $208 \mu\text{Ccm}^{-2}$ , na Pt(110)  $294 \mu\text{Ccm}^{-2}$  i na Pt(111)  $240 \mu\text{Ccm}^{-2}$  - Tabela 1. Iz odnosa aktivnosti različitih centara za adsorpciju vodonika moguće je predvideti na kojim ravnima adsorpcija započinje ranije, kao što je moguće izvesti i eventualne zaključke o količinama naelektrisanja na ovim ravnima.

Na slici 8 prikazani su modeli tri niskoindeksne ravni i moguća mesta za adsorpciju vodonika na njima.



Slika 8. Moguća mesta za adsorpciju vodonika na niskoindeksnim platinskim monokristalima

Predložen je model za objašnjenje adsorpcije vodonika na niskoindeksnim površinama<sup>9</sup>, koji se zasniva na teoriji valentnih veza, kristalnog polja i kvantnomehaničkim izračunavanjima. Čisto geometrijskim razmatranjima mogu se naći

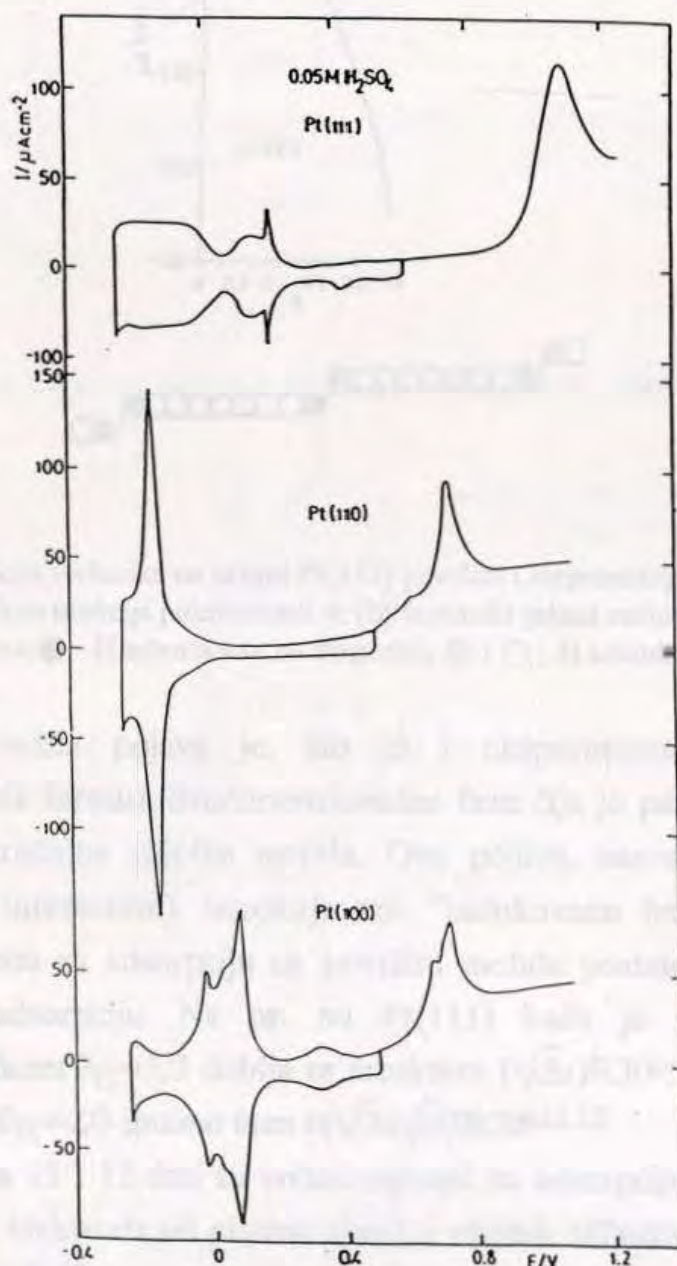


aktivna mesta za adsorpciju vodonika. Na osnovu ovog modela može se odrediti relativan odnos mesta pogodnih za adsorpciju:

$$2 \gg 3; 5 > 1 > 4 > 7; 8; 9 \gg 10 > 6.$$

Najverovatnije adsorpciono mesto na Pt(100) je mesto broj 2, na Pt(110) mesto broj 3 ili 5, dok je na Pt(111) najaktivnije mesto broj 4. Ovaj zaključak će biti korišćen i u interpretaciji rezultata dobijenih u ovom radu.

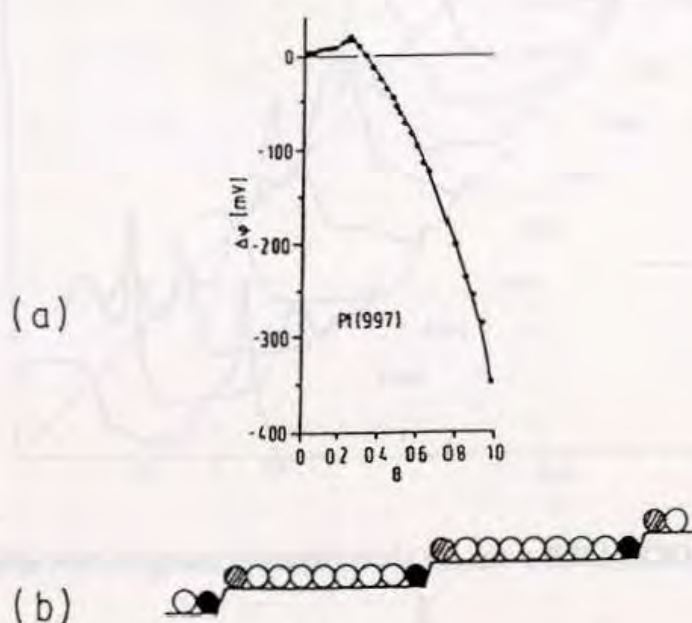
Na slici 9 prikazani su osnovni voltamogrami, tj. voltamogrami za adsorpciju/desorpciju vodonika na tri niskoindeksne monokristalne ravni platine u kiseloj sredini, na kojima se jasno ogleda zavisnost aktivnosti ovih površina od strukture elektrodnog materijala.



Slika 9. Ciklični voltamogrami tri niskoindeksna monokristala platine u 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



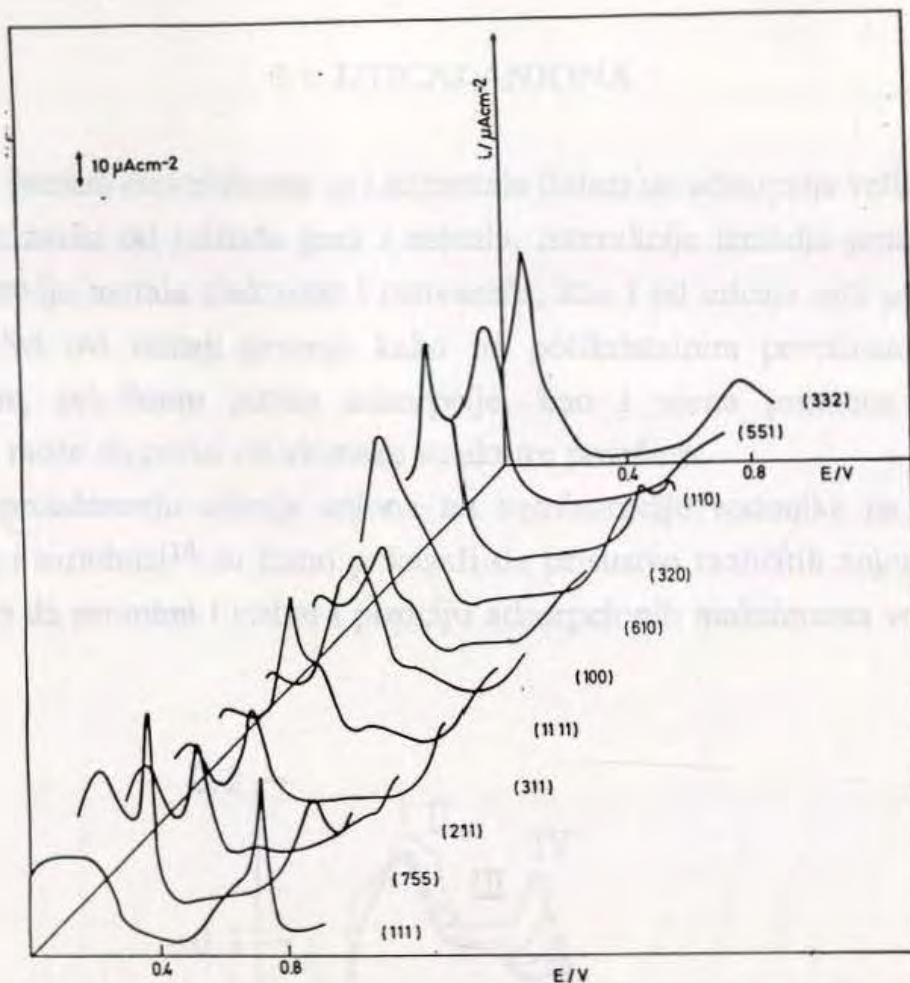
Adsorpcija vodonika na visokoindeksnim ravnima teče tako što se prvo popunjavaju mesta u stepenicama, pošto ta mesta imaju za 5-10KJ/mol nižu površinsku energiju od mesta na terasama. Osim toga, pri adsorpciji vodonika dolazi do promene funkcije rada  $\Delta\Phi$  platine, koja može iznositi od nekoliko mV do nekoliko V. Znak  $\Delta\Phi$  određuje polarizaciju adsorbovane čestice. Christmann i Ertl<sup>10</sup> su pronašli da je vodonik adsorbovan na stepenici visokoindeksne strukture Pt(977)=9(111)x(111) negativno polarizovan, a vodonik adsorbovan na terasi pozitivno (slika 10).



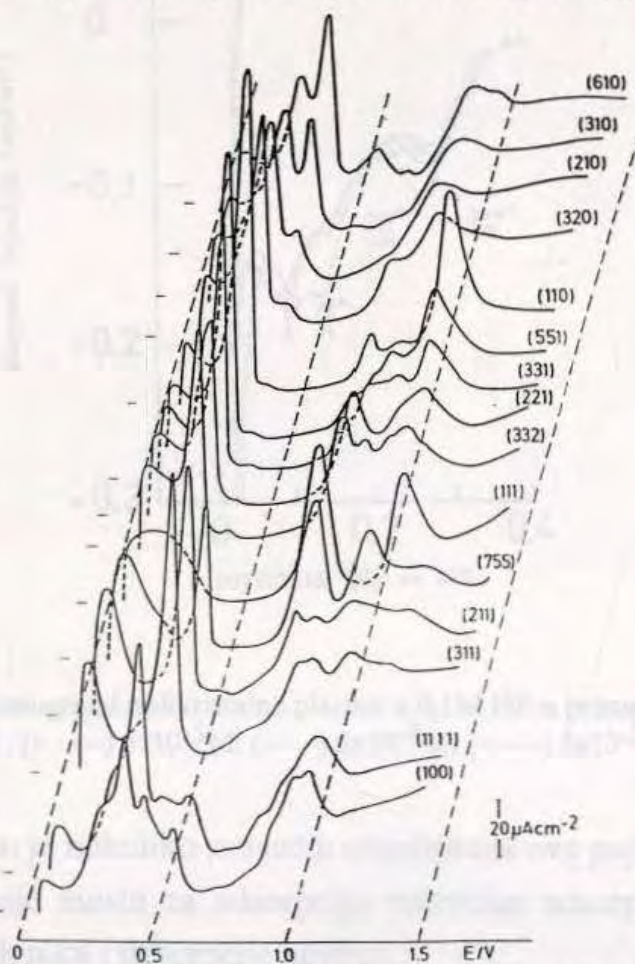
Slika 10. Adsorpcija vodonika na ravnoj Pt(111) površini i stepenastoj Pt(977) površini: (a) Funkcija rada  $\Delta\phi$  kao funkcija pokrivenosti  $\theta$ ; (b) šematski prikaz ravni Pt(977) sa tri različita adsorpciona mesta: ● - H adsorbovan na stepenici, ⊗ i ○ - H adsorbovan na terasi<sup>10</sup>.

Takodje važna pojava je, što je i eksperimentalno potvrđeno, da hemisorbovani vodonik formira dvodimenzionalne faze čija je periodičnost uredjenosti veća od konstante kristalne rešetke metala. Ova pojava, nazvana interakcija dugog dometa (long-range interaction), uzrokuje tzv. "indukovanu heterogenost" površine. Naime, identična mesta za adsorpciju na površini metala postaju pogodnija ili manje pogodna za dalju adsorpciju. Na pr. na Pt(111) kada je pokrivenost površine adsorbovanim vodonikom  $\theta_H = 1/3$  dobija se struktura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , pri  $\theta_H = 0,5$  struktura je  $c(2 \times 2)-2H$ , dok pri  $\theta_H = 2/3$  imamo fazu  $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ <sup>11,12</sup>.

Na slikama 11 i 12 dati su voltamogrami za adsorpciju/desorpciju vodonika na 15 monokristalnih elektroda od platine niskih i visokih Milerovih indeksa, dobijenih u kiseljoj i alkalnoj sredini<sup>13</sup>.



**Slika 11.** Ciklični voltamogrami monokristala platine u 0,1M HClO<sub>4</sub> predstavljeni u prostoru 13.

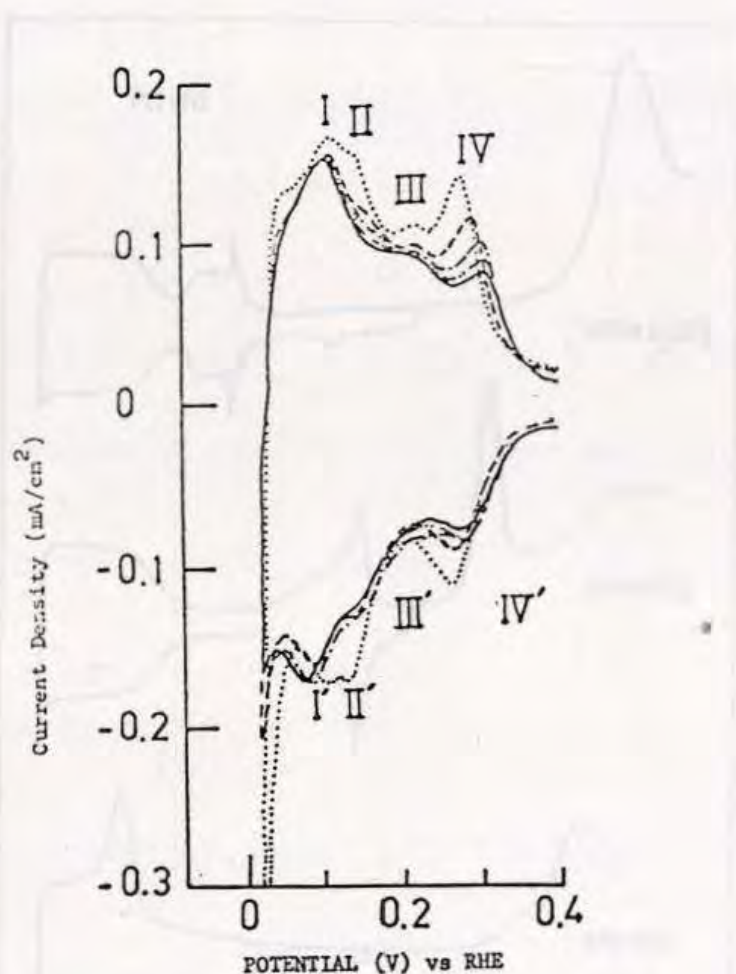


**Slika 12.** Ciklični voltamogrami monokristala platine u 0,01M NaOH predstavljeni u prostoru.

## 3.1. UTICAJ ANJONA

Na čvrstim elektrodama *sp* i *sd* metala dolazi do adsorpcije velikog broja jona iz rastvora što zavisi od prirode jona i metala, interakcije između jona i rastvarača, interakcije između metala elektrode i rastvarača, kao i od uticaja svih ovih interakcija međusobno. Svi ovi uticaji postoje kako na polikristalnim površinama, tako i na monokristalnim, pri čemu jačina adsorpcije, kao i njena promena sa gustinom naelektrisanja može da zavisi od atomske strukture površine.

U proučavanju uticaja anjona na hemisorpciju vodonika na polikristalnoj platini Huang i saradnici<sup>14</sup> su jasno pokazali da prisustvo različitih anjona u rastvoru, može značajno da promeni i visinu i poziciju adsorpcionih maksimuma vodonika (slika 13).



Slika 13. Ciklični voltamogrami polikristalne platine u 0,1M HF u prisustvu različitih koncentracija  $H_2SO_4$ : (—) 0M; (- · - ·)  $5 \times 10^{-5}M$ ; (- · - ·)  $5 \times 10^{-4}M$ ; (- - -)  $5 \times 10^{-3}M$ ; (· · · ·)  $5 \times 10^{-2}M$ <sup>14</sup>.

Predloženo je nekoliko mogućih objašnjenja ove pojave i to:

1. blokiranje mesta za adsorpciju vodonika adsorpcijom anjona i uporedni proces adsorpcije vodonika i desorpcije anjona,

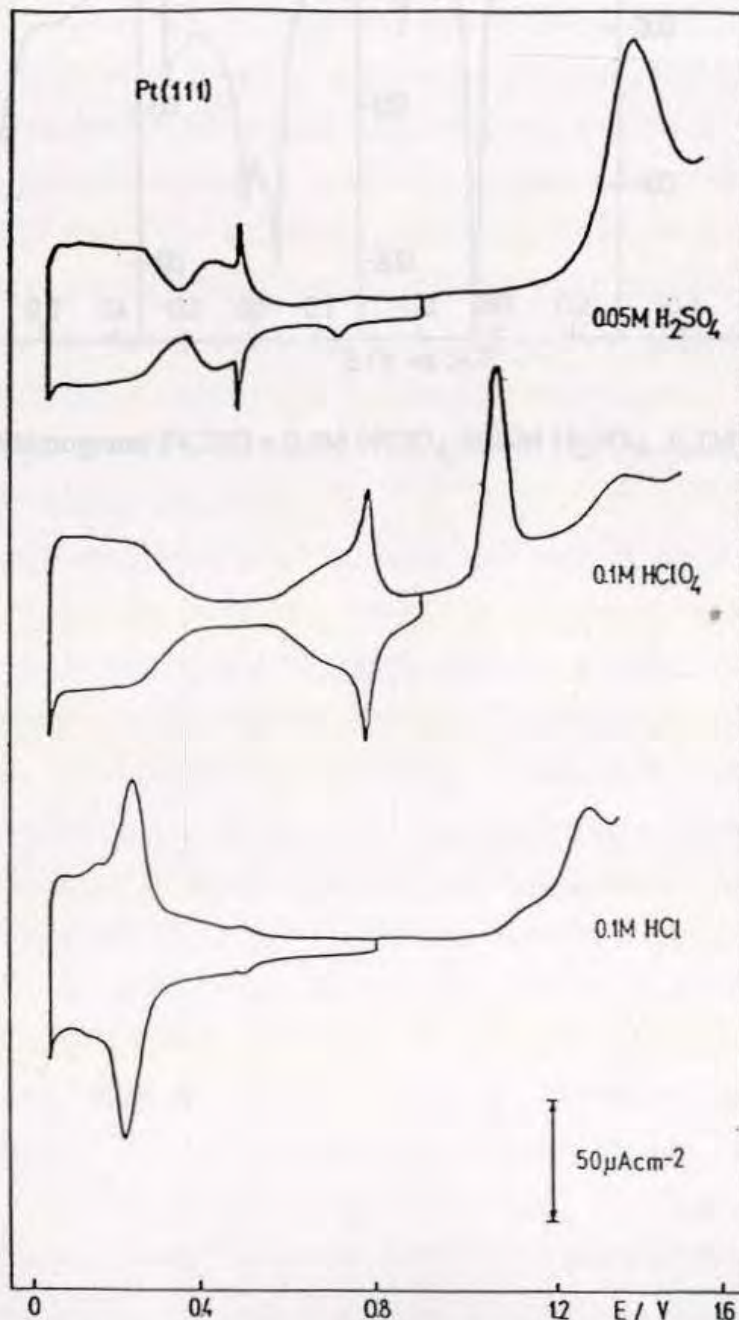
2. promene energije adsorpcije vodonika na mestima u blizini adsorbovanih anjona,

3. promena raspodele potencijala duž granice faza, i

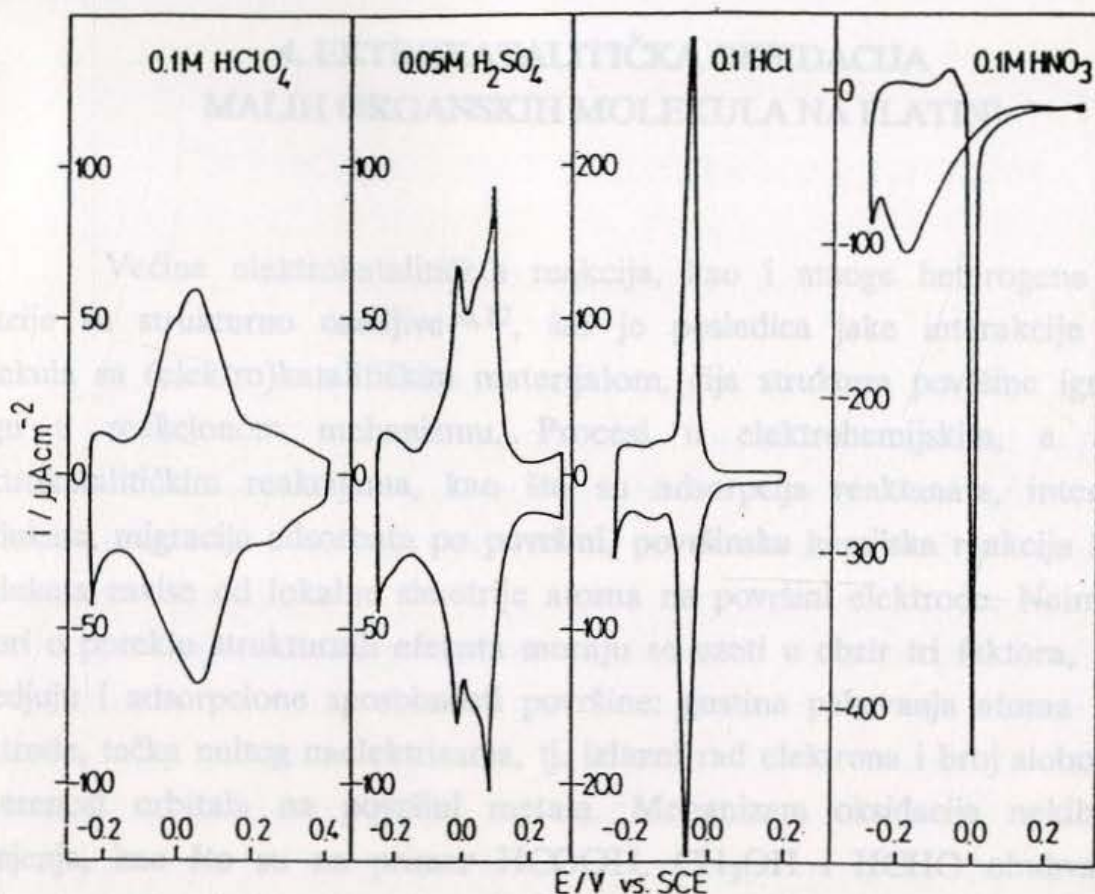
4. rekonstruisanje površine.

Na osnovu svojih istraživanja autori<sup>14</sup> su zaključili da prvi mehanizam objašnjava uticaj anjona na adsorpciju.

Kao što je već poznato, prisustvo drugih čestica u elektrolitu u velikoj meri menja oblik voltamograma adsorpcije vodonika, kako na polikristalnoj, tako i na monokristalnim ravnima platine. Sa druge strana specifična adsorpcija različitih anjona je različita, pa su i izgledi voltamograma drugačiji u prisustvu tih anjona u oblasti potencijala u kojima dolazi do njihove adsorpcije (slike 14 i 15).



Slika 14. Ciklični voltamogrami Pt(111) u 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M HClO<sub>4</sub> i 0,1M HCl<sup>13</sup>.



Slika 15. Ciklični voltamogrami Pt(100) u 0,1M HClO<sub>4</sub>, 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1M HCl i 0,1M HNO<sub>3</sub><sup>13</sup>.

strukture u ukupnoj reakciji oksidacije.

Strukturalna osjetljivost je primećena kod velikog broja reakcija, kao što je oksidacija malih organskih molekula, redukcija kisovika, adsorpcija i izdvajanje vodika, formiranje oksida, kao i taloženje metala na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog. Koriscenje monokristalnih površina, tj. površina dobro definisane strukture pruža mogućnost za ispitivanje značaja strukturalnih efekata u ovakvim elektrokatalitičkim reakcijama. Priprema i elektrohemijska karakterizacija platinskih monokristala nije laka, jer se mnogi početni pokušaji opisani u literaturi nisu pokazali dobrih, naradilo se razvući Pt(111)<sup>19-21</sup>. Naime, monokristalne površine su u početku obično pripremane modifikacijom ili rekonstrukcijom prvobitno dobro uređene kristalne površine dugotrajnom cikličnom potencijalima između oblasti adsorpcije vodika i kisovika, čime se, kako se verovalo, površina čistila, ali umesto toga površina se narušavala<sup>22-24</sup>. U pionirskom radu Clavilier, Faure i Durand<sup>25</sup> su pokazali način pripreme i elektrohemijske karakterizacije monokristalnih površina bez narušavanja početne površinske strukture. Pošto toga mnoge laboratorije ponovile su i površine njihovu strukturu<sup>25-28</sup>. Monokristalne elektrode sa stepenicama omogućavaju da se na jednostavan način, kontrolisano, uvede potpuni broj defekata u ravnu površinu.

#### 4. EKTROKATALITIČKA OKSIDACIJA MALIH ORGANSKIH MOLEKULA NA PLATINI

Većina elektrokatalitičkih reakcija, kao i mnoge heterogene katalitičke reakcije su strukturno osjetljive<sup>16,17</sup>, što je posledica jake interakcije reaktivnog molekula sa (elektro)katalitičkim materijalom, čija struktura površine igra značajnu ulogu u reakcionom mehanizmu. Procesi u elektrohemijским, a naročito u elektrokatalitičkim reakcijama, kao što su adsorpcija reaktanata, intermedijera i produkata, migracija adsorbata po površini, površinska hemijska reakcija i desorpcija produkata zavise od lokalne simetrije atoma na površini elektrode. Naime, kada se govori o poreklu strukturnih efekata moraju se uzeti u obzir tri faktora, koji ujedno određuju i adsorpcione sposobnosti površine: gustina pakovanja atoma na površini elektrode, tačka nultog naelektrisanja, tj. izlazni rad elektrona i broj slobodnih veza i usmerenost orbitala na površini metala. Mehanizam oksidacije nekih organskih jedinjenja, kao što su na primer HCOOH, CH<sub>3</sub>OH i HCHO obuhvata transfer elektrona i disocijativnu hemisorpciju<sup>18</sup>. Kinetika disocijativne hemisorpcije veoma zavisi od katalitičkih osobina površine, što takodje ukazuje na značaj površinske strukture u ukupnoj reakciji oksidacije.

Strukturna osjetljivost je primećena kod velikog broja reakcija, kao što je oksidacija malih organskih molekula, redukcija kiseonika, adsorpcija i izdvajanje vodonika, formiranje oksida, kao i taloženje metala na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog. Korišćenje monokristalnih površina, tj. površina dobro definisane strukture pruža mogućnost za ispitivanje značaja strukturnih efekata u ovakvim elektrokatalitičkim reakcijama. Priprema i elektrohemijska karakterizacija platinskih monokristala nije laka, pa se mnogi početni pokušaji opisani u literaturi nisu pokazali dobrim, naročito za ravan Pt(111)<sup>19-22</sup>. Naime, monokristalne površine su u početku obično pripremane modifikacijom ili rekonstrukcijom prvobitno dobro uredjene kristalne površine dugotrajnom ciklizacijom potencijala između oblasti adsorpcija vodonika i kiseonika, čime se, kako se verovalo, površina čistila, ali umesto toga površina se narušavala<sup>23,24</sup>. U pionirskom radu Clavilier, Faure i Durand<sup>23</sup> su pokazali način pripreme i elektrohemijske karakterizacije monokristalnih površina bez narušavanja početne površinske strukture. Posle toga mnoge laboratorije ponovile su i potvrdile njihove rezultate<sup>25-28</sup>. Monokristalne elektrode sa stepenicama omogućavaju da se na jedinstven način, kontrolisano, uvede poznat broj defekata u ravnu površinu.

Na taj način moguće je racionalizovati koncept "aktivnih mesta" i bolje razumeti ponašanje površina visoke uredjenosti<sup>29,30</sup>. *Ex situ* karakterizacija stepenastih ravni se obično vrši pomoću LEED tehnike.

#### 4.1. STRUKTURNI EFEKTI ELEKTRODNE POVRŠINE

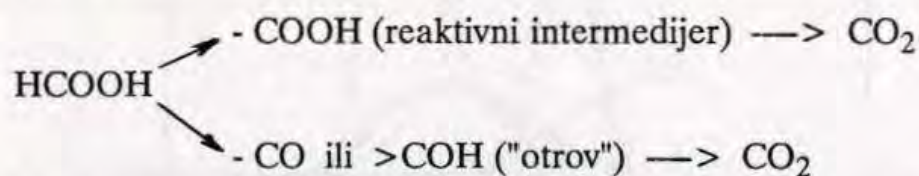
##### 4.1.1. Oksidacija mravlje kiseline

Elektrooksidacija molekula sa jednim C-atomom, kao što su HCOOH, HCHO i CH<sub>3</sub>OH je mnogo ispitivana kako sa fundamentalnog, tako i sa praktičnog aspekta. U istraživanjima mehanizma i kinetike elektrohemijskih procesa problemu oksidacije HCOOH u vodenim rastvorima na elektrodama od plemenitih metala posvećena je velika pažnja.

Sa fundamentalnog aspekta posmatrano, zbog jednostavnosti molekula mravlja kiselina se može smatrati model-supstancom za razmatranje problema elektrohemijske oksidacije organskih jedinjenja. Zatim, s obzirom na povećano interesovanje za gorivne spregove<sup>31</sup> kao direktne konvertore energije, mravlja kiselina dobija u značaju jer predstavlja potencijalno gorivo i verovatan tip intermedijera koji se formira pri sagorevanju drugih organskih materija.

Oksidacija HCOOH u kiselim rastvorima na elektrodama od plemenitih metala je primer elektrokatalizovane reakcije koja se odvija preko adsorbovanih intermedijera. Karakteristika ove reakcije su male brzine i na najboljoj katalizatorskoj površini kakva je platina. Aktivnost katalizatora opada kontinualno sa vremenom kao posledica adsorpcije jako vezanih intermedijera.

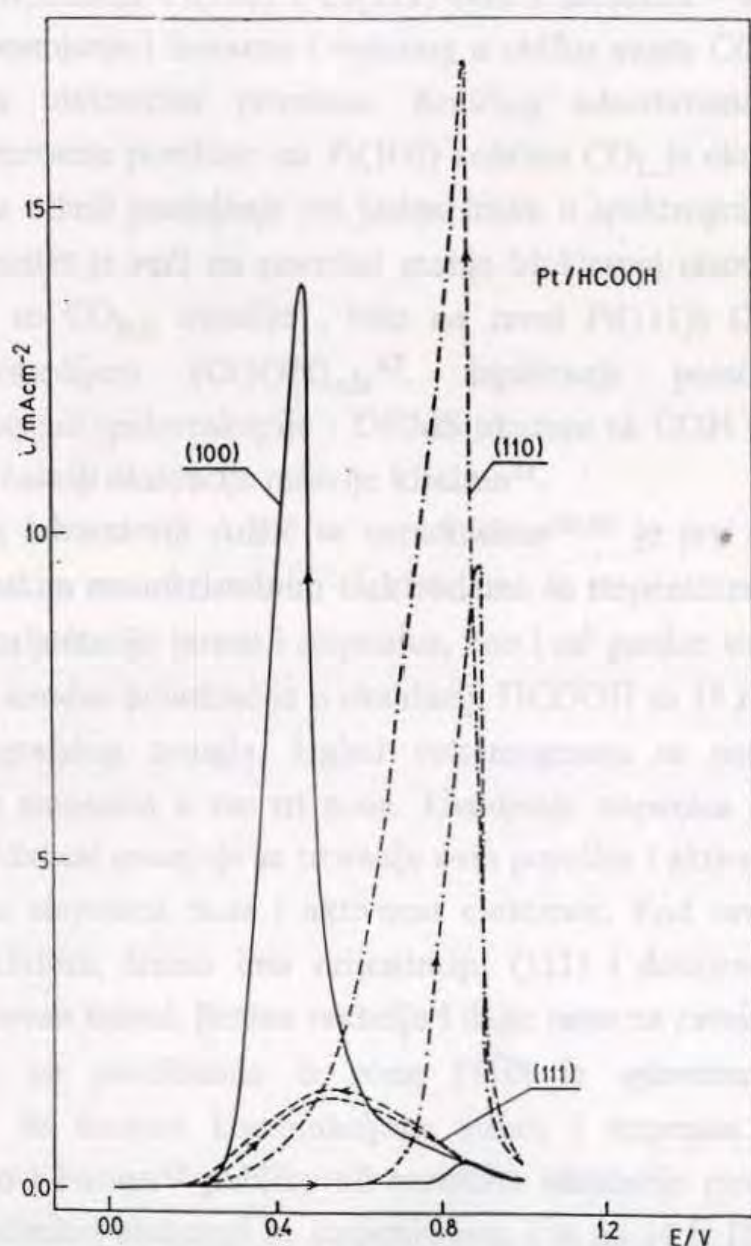
Mehanizam oksidacije HCOOH na platini su ispitivali mnogi autori, ali se može reći da ne postoji opšta saglasnost u vezi sa mehanizmom adsorpcije reakcionih stupnjeva, prirode i uloge čestica koje se adsorbuju na površini elektrode. Prava priroda adsorbovanih intermedijera (reaktivne čestice i čestice tzv. "otrova") zbog dvostrukog reakcionog puta oksidacije, koji su predložili Capon i Parsons<sup>32</sup>, predmet je dugotrajnog spora medju istraživačima<sup>33</sup>: čvrsto adsorbovana čestica ("otrov") može da bude ili COH<sup>34-36</sup> ili CO<sup>37-40</sup>.



Ove razlike u interpretaciji rezultata dobijenih istim tipom eksperimenata verovatno se javljaju usled nepreciznosti u merenjima, naročito zbog toga što struktura elektrode nije dovoljno dobro kontrolisana.

Priroda, struktura i raspored različitih čestica koje se adsorbuju na površini izuzetno zavise od strukture elektrode. Hamelin i saradnici<sup>41</sup> su prvi put to pokazali još 1976. godine na monokristalima zlata orijentacije (100), (111), (110) i (221). Na platinskim monokristalima, pripremljenim žarenjem u vodoničnom plamenu Clavilier<sup>42,43</sup> je 1981. godine pokazao značajne strukturne efekte u oksidaciji HCOOH u kiseloj sredini. Oblik voltamograma i maksimalne gustine struja dobijene u prvom ciklusu promene potencijala, kao i ponašanje "otrova" značajno se razlikuju na različitim niskoindeksnim monokristalnim elektrodama.

Na slici 16 prikazane su potenciodinamičke krive za oksidaciju mravlje kiseline na niskoindeksnim monokristalnim elektrodama od Pt. Površina Pt(100) je potpuno blokirana intermedijerima pri anodnoj polarizaciji. Tek na 0,8V, sa formiranjem PtOH čestice čvrsto vezani intermedijeri ("katalitički otrovi") se oksidišu, da bi pri povratnoj promeni potencijala aktivnost elektrode rasla dajući na potencijalu



Slika 16. Ciklični voltamogrami oksidacije mravlje kiseline na tri niskoindeksne monokristalne Pt elektrode u 0,1M HClO<sub>4</sub><sup>29</sup>.

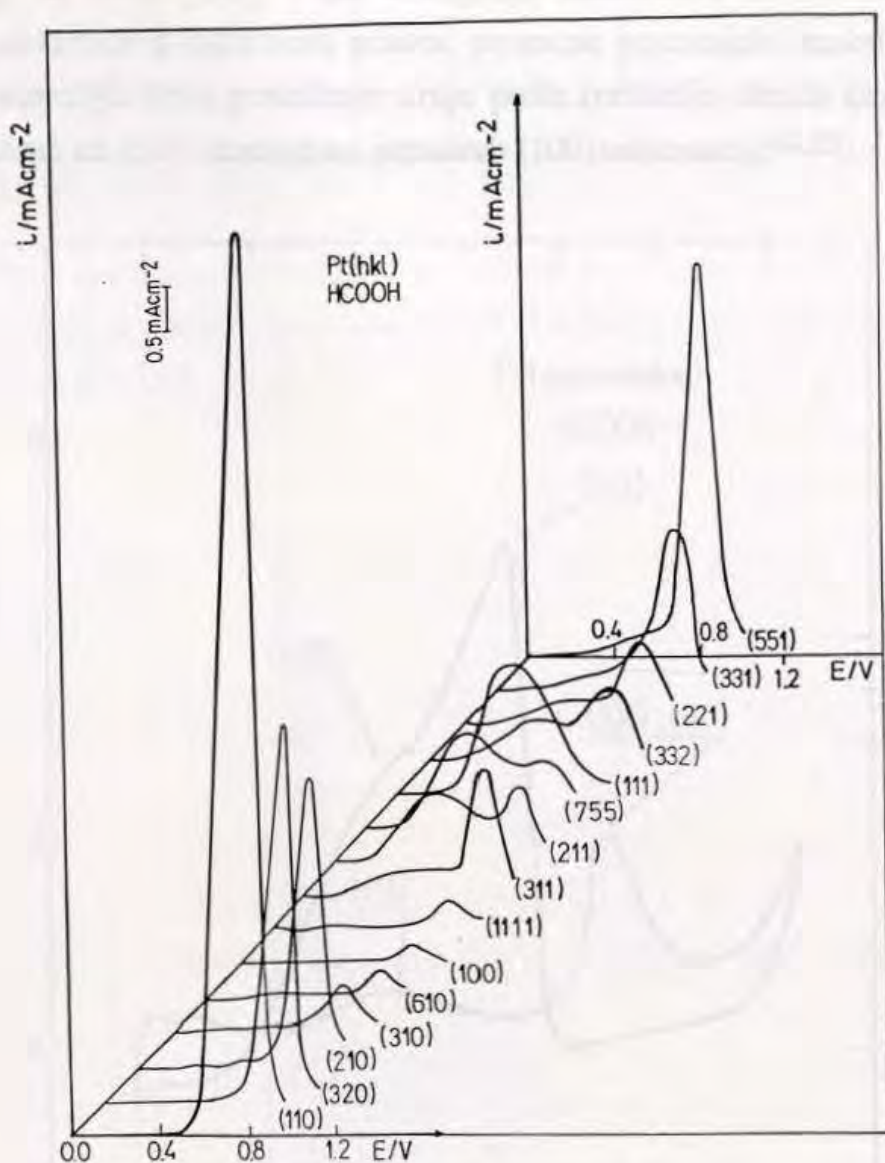


od 0,4V čak struju od 10-15mAcm<sup>-2</sup>. Na Pt(110) reakcija je inhibirana do 0,68V, kada struja počinje naglo da raste. Posle maksimuma, u katodnom pravcu promene potencijala struja se smanjuje sa smanjenjem potencijala. Na ravni Pt(111) reakcija počinje na najnegativnijim potencijalima, na oko 0,25V, pri čemu ova površina ne pokazuje efekte trovanja.

Ispitivanja su pokazala da je na ravni Pt(100) efekat trovanja površine najveći, dok na ravni Pt(111) trovanja tako reći nema<sup>29</sup>. Malo trovanje površine Pt(111) pokazali su Motoo i Furuya<sup>44</sup> potenciostatskim merenjima.

Stvarnu prirodu čestica otrova bilo je moguće odrediti tek upotrebom *in situ* spektroskopskih tehnika, kao što je elektrohemijski modulirana infracrvena refleksijska spektroskopija - EMIRS. Beden sa saradnicima<sup>45,46</sup> je pokazao da se kao glavni intermedijer nastao u reakciji oksidaciji HCOOH na polikristalnoj platini javlja CO, linearno vezan CO<sub>L</sub> (na 2060cm<sup>-1</sup>) i vezan u obliku mosta CO<sub>B</sub> (na 1850cm<sup>-1</sup>). Na monokristalnim površinama Pt(100) i Pt(111) Sun i saradnici<sup>47</sup> su pomoću EMIRS tehnike potvrdili postojanje i linearno i vezanog u obliku mosta CO kao čvrsto vezane čestice koja truje elektrodnu površinu. Količina adsorbovanog CO zavisi od kristalografske orijentacije površine: na Pt(100) količina CO<sub>L</sub> je oko 10 puta veća nego na Pt(111). Oni su otkrili postojanje još jedne trake u spektrogramu u oblasti 1750-1800cm<sup>-1</sup> čiji intenzitet je veći na površini manje blokiranoj otrovima (bilo na višim potencijalima gde se CO<sub>ads</sub> oksidiše, bilo na ravni Pt(111)) Ova traka odgovara reaktivnom intermedijeru (COOH)<sub>ads</sub><sup>47</sup>. Ispitivanja pomoću diferencijalne elektrohemijske masene spektroskopije - DEMS ukazuju na COH i u novije vreme na HCO kao otrov u reakciji oksidacije mravlje kiseline<sup>31</sup>.

U našoj laboratoriji Adžić sa saradnicima<sup>29,30</sup> je prvi ispitivao oksidaciju HCOOH na platinskim monokristalnim elektrodama sa stepenicama i pokazao da ova reakcija zavisi od orijentacije terasa i stepenica, kao i od gustine stepenica. Na slici 17 prikazane su krive anodne polarizacije u oksidaciji HCOOH za 16 različitih orijentacija iz 3 zone stereografskog trougla. Izgled voltamograma se sistematski menja sa promenom gustine stepenica u sve tri zone. Uvodjenje stepenica (111) orijentacije u ravan (100) i (110) kristal smanjuje se trovanje ovih površina i aktivnost elektroda raste. Kako raste gustina stepenica raste i aktivnost elektroda. Kod ravni (311), koja ima dvostruku nomenklaturu, terasa ima orijentaciju (111) i dobijene krive ličena one dobijene za (111) ravan kristal. Brzina reakcije i dalje raste na ravnima vicinalnim ravni Pt(111). Reakcija na površinama iz zone [110] je uglavnom određena (110) geometrijom koja se formira kombinacijom terasa i stepenica orijentacije (111). Nedavno su Motoo i Furuya<sup>48</sup> publikovali rezultate oksidacije mravlje kiseline na 31 monokristalnoj platinskoj elektrodi sa stepenicama, i to na 14 iz [100] zone i na 17 iz zone [110]. Rezultati prikazani na slici 17 su u dobroj saglasnosti sa njihovim.

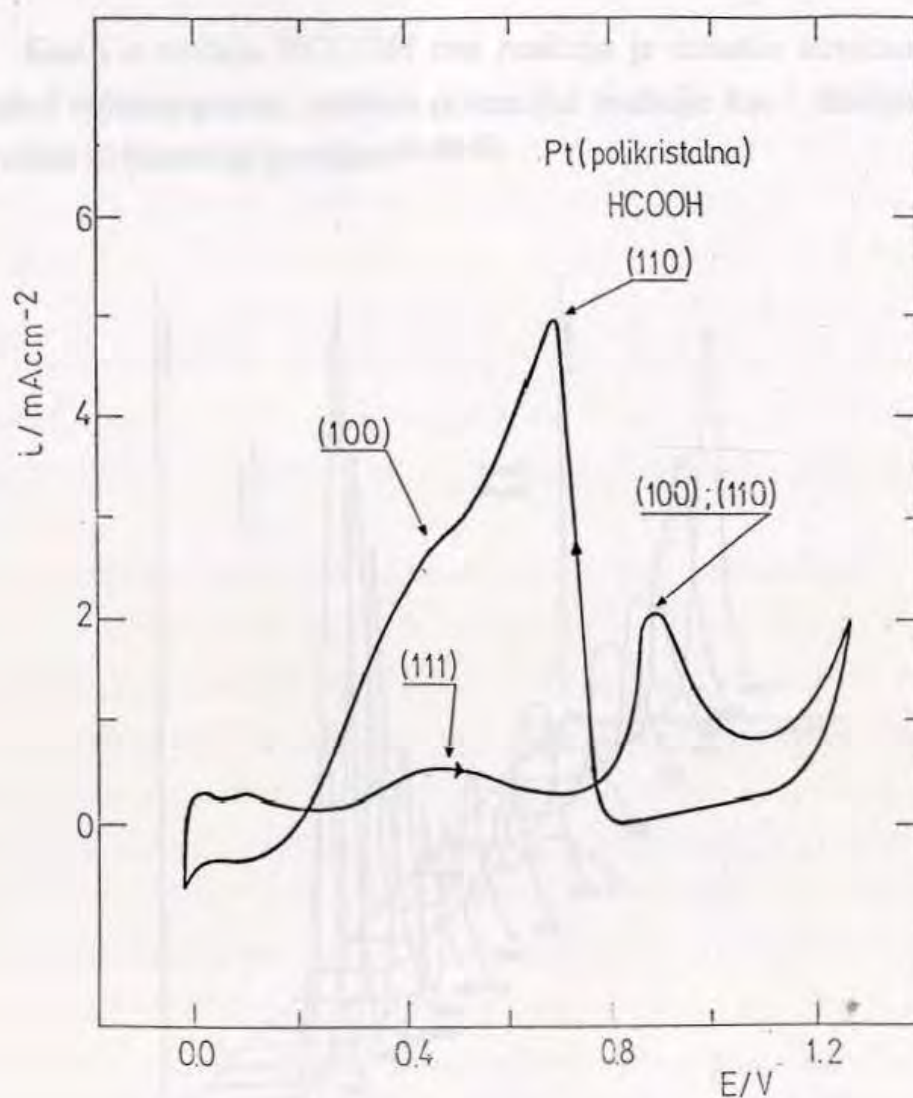


Slika 17. Ciklični voltamogrami oksidacije mravlje kiseline na monokristalnim Pt elektrodama u 0,1M HClO<sub>4</sub><sup>51</sup>.

Pokazano je da adatomski stranih metala uzrokuju značajne efekte u reakciji oksidacije HCOOH kako na polikristalnoj<sup>49,50</sup> tako i na monokristalnim elektrodama od platine<sup>51,52</sup>. Adatomski Bi i Pb značajno povećavaju elektrokatalitičku aktivnost monokristalnih ravni, naročito Pt(100) i Pt(110) koje su i najviše zatrovane. Autori objašnjavaju snažan efekat olova dvostrukom akcijom njegovog adatomska koji gotovo sasvim sprečava nastanak i adsorpciju čvrsto vezanog intermedijera >COH inhibirajući adsorpciju vodonika<sup>51</sup>.

Elektrokatalitičko ponašanje ravne polikristalne Pt elektrode pripremljene pod istim eksperimentalnim uslovima kao i monokristalne ravni objašnjeno je rezultatima dobijenim na tri niskoindeksne monokristalne ravni (slika 18). Prvi strujni maksimum dobijen u anodnom pravcu promene potencijala na polikristalnoj ravni nastaje u delom (111) površine. Njegovom formiranju verovatno doprinosi u manjoj meri i (110) orijentacija. Maksimum na 0,9V je posledica čvrsto vezanih intermedijera i

najizraženiji je na ravni (100). Posle uklanjanja katalitičkih otrova elektrohemijom aktiviranjem elektrode u katodnom pravcu promene potencijala maksimum određuju (110) i (100) simetrije. Prvo povećanje struje posle redukcije oksida karakteriše učešće (110) ravni. Rame na 0,4V ukazuje na prisustvo (100) orijentacije<sup>42,53</sup>.

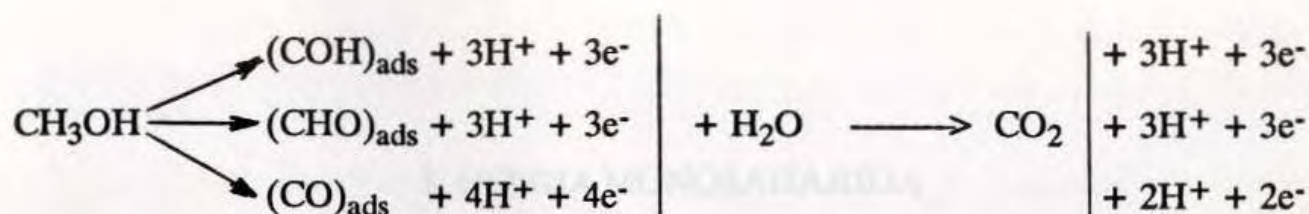


Slika 18. Potenciodinamička kriva oksidacije HCOOH na polikristalnoj Pt elektrodi u 1M HClO<sub>4</sub><sup>53</sup>.

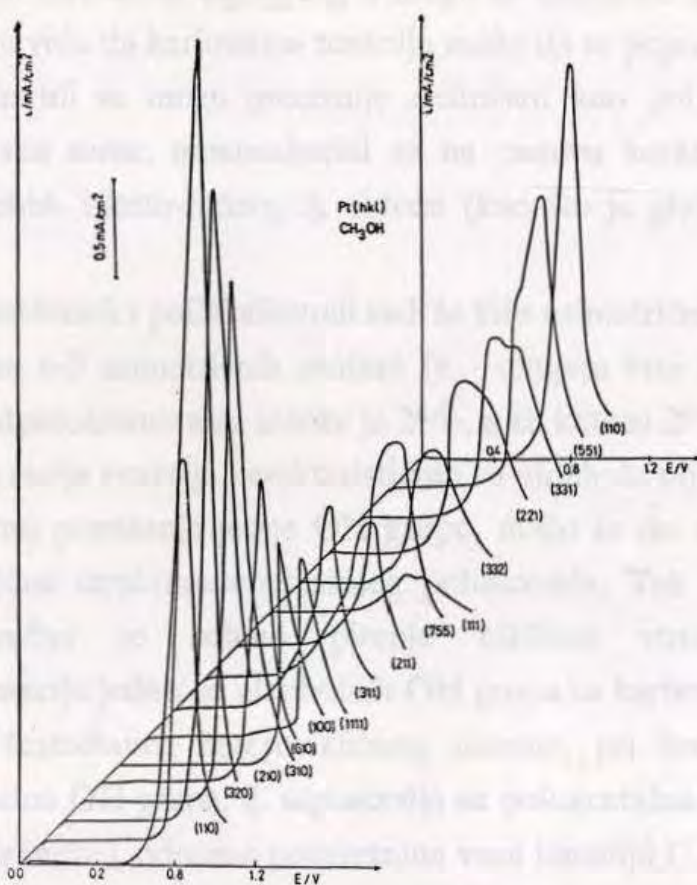
#### 4.1.2. Oksidacija drugih malih organskih molekula

Pored oksidacije mravlje kiseline, kao model reakcije takodje su ispitivane i reakcije oksidacije metanola i nešto manje formaldehida sa aspekta mehanizma reakcije i katalitičkih efekata elektroda. Medjutim, može se reći da nisu rasvetljeni svi detalji u vezi sa mehanizmom oksidacije i toka reakcije, a naročito prirode hemisorbovanih intermedijera koji blokiraju aktivna mesta na elektrodi.

Elektrohemijaska oksidacija metanola do CO<sub>2</sub> je reakcija u kojoj se razmenjuje 6 elektrona i u kojoj se stvaraju različiti čvrsto vezani intermedijeri (čestice otrova): (CHO)<sub>ads</sub><sup>54</sup>, ili (COH)<sub>ads</sub><sup>34,34,54-56</sup>, ili (CO)<sub>ads</sub><sup>37-40</sup> kao i slabo adsorbovane čestice (reaktivni intermedijeri) prema reakciji<sup>57</sup>:



Kao i u slučaju HCOOH ova reakcija je izrazito strukturno osetljiva (slika 19), tj. izgled voltamograma, početni potencijal reakcije kao i dobijene struje zavise od kristalografske orijentacije površine<sup>43,58-60</sup>.



Slika 19. Ciklični voltamogrami oksidacije metanola na monokristalima Pt u 0,1M HClO<sub>4</sub><sup>58</sup>.

Sličan strukturni efekat dobijen je i za reakciju oksidacije etanola, etilen-glikola i butanola na monokristalima platine<sup>61-63</sup>. I u ovim reakcijama ravan Pt(111) se najmanje truje, dok je ravan Pt(110) na početku najaktivnija, ali se zato i brzo truje adsorbovanim CO<sup>62,64-67</sup>.

## 5. HEMIJA MONOSAHARIDA

### 5.1. STRUKTURA I OPŠTE OSOBINE

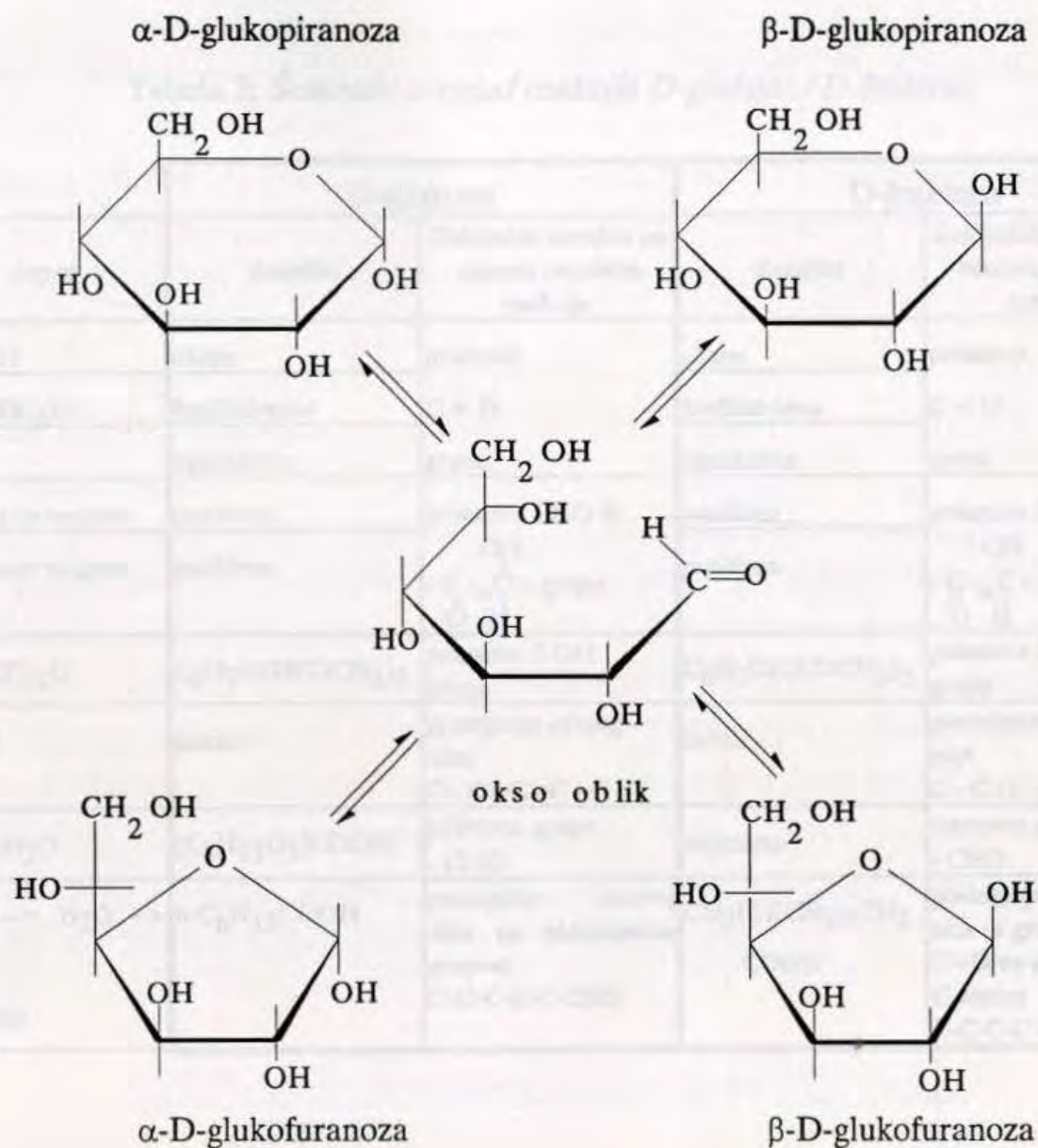
Monosaharidi predstavljaju jednostavne ugljene hidrate koji ne mogu više hidrolizovati pod dejstvom razblaženih mineralnih kiselina. To su polifunkcionalna jedinjenja sa opštom formulom  $C_nH_{2n}O_n$ , a mogu se definisati kao mono-oksipolioksijedinjenja. Imajući u vidu da karbonilna funkcija može da se pojavi i kao aldehidna i kao ketonska, monosaharidi se mogu preciznije definisati kao polioksialdehidi, odnosno polioksiketoni. Prema tome, monosaharidi se na osnovu karaktera svoje karbonilne grupe dele na aldehid- i keto-šećere, tj. aldoze (kao što je glukoza) i ketoze (na pr. fruktoza).

Polioksialdehidi i polioksiketoni sadrže više asimetričnih C atoma i to: aldoze sadrže  $n-2$ , a ketoze  $n-3$  asimetričnih centara ( $n$  - ukupan broj C atoma u molekulu). Shodno tome broj stereoizomera za aldoze je  $2^{n-2}$ , a za ketoze  $2^{n-3}$ .

Kako se serija reakcija karakterističnih za aldehide nije odvijala na očekivani način, kao i izuzetno ponašanje jedne OH grupe, došlo se do zaključka da dolazi do uspostavljanja ciklične strukture unutrašnjeg poluacetalnog sistema. Tek zahvaljujući radovima Haworth-a<sup>68</sup> konačno je rešeno pitanje ciklične strukture monosaharida. Intramolekulska reakcija jedne od alkoholnih OH grupa sa karbonilnom grupom dovodi do uspostavljanja šestočlanog heterocikličnog sistema, pri čemu nastaje i izuzetno reaktivna poluacetalna OH grupa, tj. uspostavlja se poluacetalna veza između C atoma 1 i 5 kod aldoza (piranoze), odnosno poluketalna veza između C atoma 2 i 6 kod ketoza (furanoze). U toku ove reakcije C atom karbonilne grupe od planarnog postaje tetragonalno hibridizovan, kao i asimetričan, što znači da na ovaj način nastaju dva nova izomerna oblika ( $\alpha$  i  $\beta$  izomeri) koji su u ravnoteži preko otvorenog okso-oblika (fizičku manifestaciju ove pojave predstavlja mutarotacija, tj. dolazi do promene ugla skretanja ravni polarizovane svetlosti). Uspostavljanje ove ravnoteže je relativno jednostavan proces i odgovara ravnotežnim reakcijama prvog reda. Smatra se da je stadijum koji određuje brzinu celokupne reakcije ustvari nastajanje intermedijarnog, otvorenog okso-oblika.

Kinetičkim ispitivanjima niza monosaharida utvrđeno je da do uspostavljanja ravnoteže ne dolazi uvek na isti način. Konstatovano je da brzina uspostavljanja ravnoteže ne odgovara uvek reakcijama prvog reda, na osnovu čega je zaključeno da je sama ravnoteža znatno složenija i da se u ravnotežnoj smeši, u приметnim količinama,

susreću više od dva izomera. U tim slučajevima u rastvoru se, sem piranoznih, javljaju i furanozni, pa čak i otvoreni okso-oblici:



*Šema složenog uspostavljanja ravnotežnog stanja kod D-glukoze*

Iako se monosaharidi praktično pojavljuju samo u cikličnim oblicima u rastvoru, kad više i ne postoji slobodna C = O grupa, neophodno je da se odredi karakter ove grupe i da se na taj način ne samo utvrdi detalj strukture, već i da se razjasne i neke specifičnosti u ponašanju. U ovome nam pomaže niz reakcija na karbonilnu grupu kojima se podvrgavaju i aldoze i ketoze i koje ukazuju na razlike u strukturi ove dve grupe monosaharida, kao što može da se vidi iz šematskih pregleda za reakcije D-glukoze i D-fruktoze<sup>69</sup> -Tabela 2.

Kontrolisanim reakcijama razgradnje monosaharidi mogu da se svedu na jedinjenja poznate strukture i da im se na taj način odredi konfiguracija na asimetričnim

C-atomima. Za potpuno definisanje molekula monosaharida od izuzetnog značaja je i određivanje veličine prstena i konfiguracije anomernog centra.

Tabela 2: Šematski pregled reakcija D-glukoze i D-fruktoze

Agens	D-glukoza		D-fruktoza	
	Rezultat	Zaključak izveden na osnovu rezultata reakcije	Rezultat	Zaključak izveden na osnovu rezultata reakcije
H <sub>2</sub> NOH	oksim	prisustvo	oksim	prisustvo
H <sub>2</sub> NNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	fenilhidrazon	C = O	fenilhidrazon	C = O
HCN	cijanhidrin	grupe	cijanhidrin	grupe
Fehling-ov reagens	pozitivan	prisustvo CHO ili	pozitivan	prisustvo CHO ili
Tollens-ov reagens	pozitivan	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{C}-\alpha\text{C}- \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ grupe	pozitivan	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ -\text{C}-\alpha\text{C}- \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ grupe
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	prisustvo 5 OH grupa	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O(OCOCH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	prisustvo 5 OH grupa
Na/Hg	heksit	postojanje ravnog niza C - C - C - C - C	heksit	postojanje ravnog niza C - C - C - C - C
Br <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> )COOH	prisustvo grupe - CHO	negativan	odsustvo grupe - CHO
HCN --> H <sub>2</sub> O --> HJ redukcija	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	postojanje ravnog niza sa aldehidnom grupom C-C-C-C-C-CHO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	postojanje ravnog niza sa grupom C=O na drugom C-atomu C-C-C-C-CO-C

## 5.2. REAKTIVNOST MONOSAHARIDA

Monosaharidi su jedinjenja bogata funkcionalnim grupama. Na reaktivnost monosaharida utiču kako pojedine funkcionalne grupe, tako isto ona zavisi i od njihovih međusobnih uticaja, a konačno i od prostornog rasporeda ovih grupa. Da bi se sagledala ukupna reaktivnost monosaharida neophodno je da se razmotre reakcione mogućnosti pojedinih funkcionalnih grupa.

Pri razmatranju optičke aktivnosti monosaharida i njihovih derivata, uočeno je da doprinosi pojedinih fragmenata molekula nisu isti. Po svom doprinosu ističe se glikozidni C atom (po svom hemijskom ponašanju on se upadljivo razlikuje od ostalih delova sistema).

Glikozidni C atom je reaktivno mesto u molekulu monosaharida; preko ovog C atoma uspostavljaju se glikozidi raznih vrsta, zatim acil derivati, unutrašnji acetali, tj.

anhidro-šećeri, kao i halogen-šećeri, a na ovom C atomu dolazi do hidrogenolize i do dehidrogenovanja. Razmatranjem reaktivnosti glikozidnog C atoma i karbonilne grupe (iz koje je i nastao), sagledaće se i reaktivnost ovog dela molekula monosaharida. Ukoliko je glikozidni C-atom blokiran uspostavljanjem nekih novih veza, sistem će u celini pokazivati znatno veću stabilnost, što se može videti i na osnovu izostajanja transformacija u baznoj sredini, iako su slobodni monosaharidi u ovoj sredini veoma reaktivni. U tom slučaju doćiće do izražaja reaktivnost ostalih funkcionalnih grupa, koja i inače nije beznačajna, ali je ipak sistem tada u celini znatno manje osetljiv, nego kada je OH grupa na glikozidnom C-atomu slobodna, ili pak ukoliko bi karbonilna grupa bila slobodna.

Pri razmatranju reaktivnosti glikozidnog C-atoma, na prvom mestu se misli na reaktivnost OH grupe, koja je prisutna na glikozidnom C-atomu kod svih cikličnih oblika monosaharida.

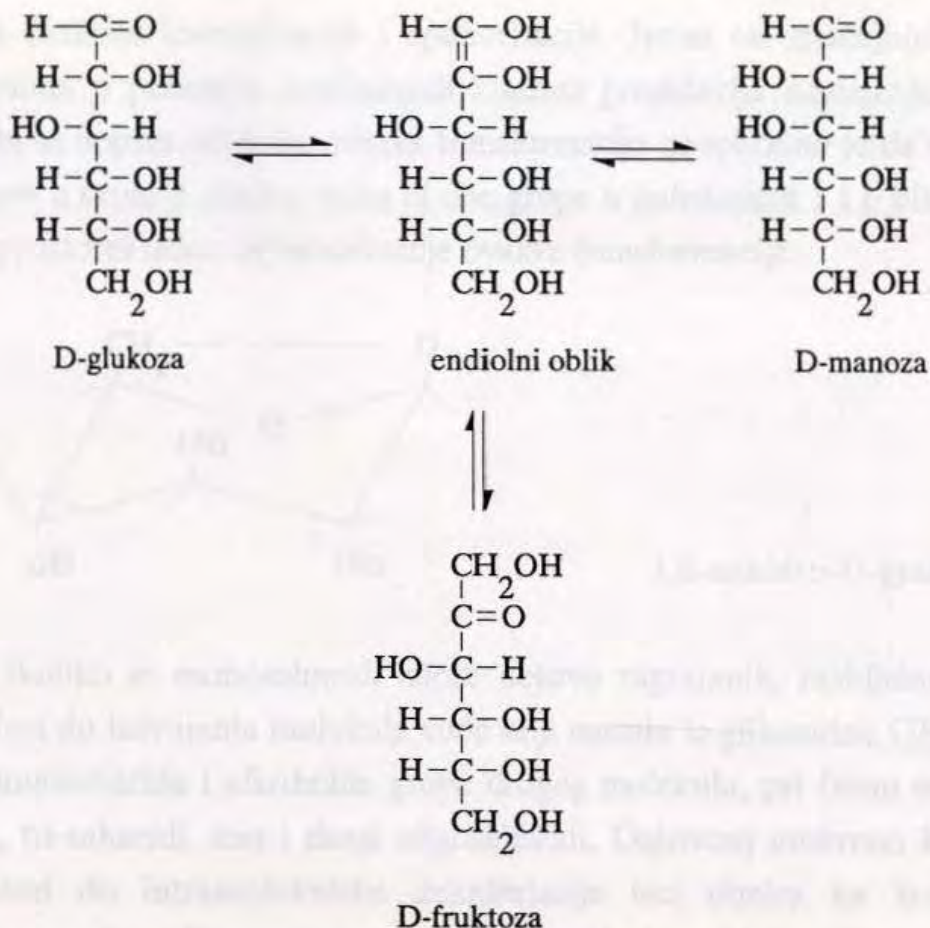
Po svom karakteru hidroksilna grupa na glikozidnom C-atomu, poznata inače i kao glikozidna OH grupa, je poluacetalna, pošto je nastala intramolekulskom reakcijom alkoholne OH grupe sa C-atomima 4, 5 ili 6 i aldehidne grupe kod aldoza, odnosno keto grupe kod ketoza. Ova OH grupa se po svom hemijskom ponašanju veoma mnogo razlikuje od ostalih alkoholnih OH grupa, prisutnih u molekulu monosaharida. Reakciona specifičnost ove grupe sastoji se u tome što veoma lako može da se izvede nukleofilna supstitucija ove grupe, pri čemu kiseonik poluacetalne veze, u ovom slučaju kiseonik prstena, svojim induktivnim efektom samo potpomaže uspostavljanju prelaznog stanja za nukleofilnu supstituciju.

### 5.2.1. Ponašanje monosaharida prema kiselinama i bazama

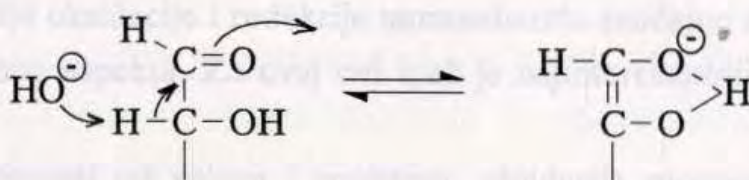
Monosaharidi, zbog prisustva većeg broja funkcionalnih grupa, u prisustvu kiselina ili baza pokazuju izuzetnu reaktivnost. Pokazano je da pod dejstvom ovih sredstava može da dodje do promena unutar samog molekula kao i do promene veličine molekula. Naročito izražena raznovrsnost promena je zapažena pri dejstvu alkalija.

Monosaharidi se u prisustvu blagih alkalija brzo transformišu u smešu monosaharida. Tako na pr. D-glukoza u prisustvu 0,04% NaOH na sobnoj temperaturi transformiše se u smešu koja sadrži 66% polazne D-glukoze, oko 30% D-fruktoze i oko 1% D-manoze. Ovde se radi o istovremenoj izomerizaciji i epimerizaciji preko zajedničkog endiolnog oblika prema šemi:

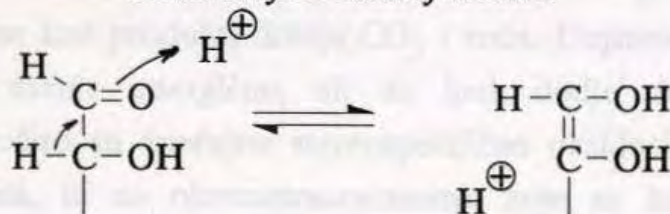




Uspostavljanje ovakve ravnoteže između epimernih aldoha i ketoza, koja odgovara epimernom paru, zavisi i od uslova izvodjenja ove reakcije. U prisustvu alkalija ravnoteža se uspostavlja brže i potpunije nego u prisustvu kiselina, a u oba slučaja nastajanje endiola predstavlja prvi stupanj ove složene transformacije.



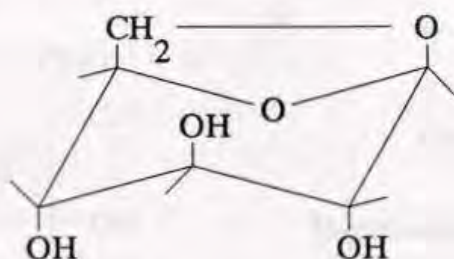
*Enolizacija u baznoj sredini*



*Enolizacija u kiseljoj sredini*

Iako dejstvom kiselina na monosaharide dolazi do niza promena, u većini slučajeva ove promene ne izazivaju dublje transformacije osnovnih sistema i uglavnom

se svode na reakcije izomerizacije i epimerizacije. Jedna od značajnijih promena na monosaharidima u prisustvu razblaženih kiselina predstavlja nastajanje 1,6-anhidrida šećera. Da bi se uopšte odigrala ovakva transformacija neophodno je da se aldoheksoze D-reda pojave u svom  $\beta$  obliku, kako bi obe grupe u položajima 1 i 6 bile aksijalne, što predstavlja prostorni uslov za ostvarivanje ovakve transformacije.



1,6-anhidro-D-glukoza

Ukoliko se monosaharidi izlože dejstvu zagrejanih, razblaženih mineralnih kiselina, dolazi do izdvajanja molekula vode koji nastaju iz glikozidne OH grupe jednog molekula monosaharida i alkoholne grupe drugog molekula, pri čemu se kao produkti dobijaju di-, tri-saharidi, kao i drugi oligosaharidi. Dejstvom umereno koncentrovanih kiselina dolazi do intramolekulske dehidratacije bez obzira na konfiguracije na asimetričnim centrima. Koncentrovane mineralne kiseline deluju znatno energičnije što dovodi do stvaranja smolastih makromolekulskih produkata, ili čak do ugljenisanja šećera.

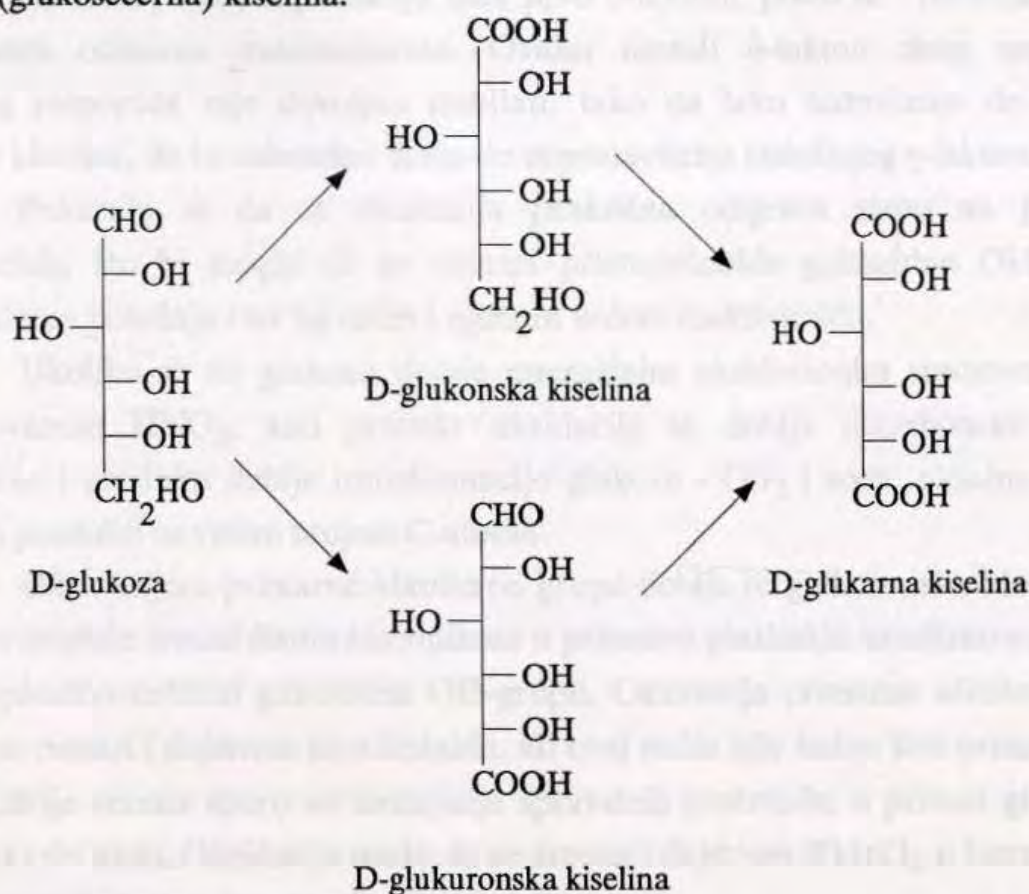
### 5.2.2. Oksidacija monosaharida

Reakcije oksidacije i redukcije monosaharida značajne su kako sa teorijskog, tako i sa praktičnog aspekta. Za ovaj rad ipak je najinteresantnija reakcija oksidacije glukoze.

U zavisnosti od uslova i sredstava, oksidacija monosaharida može da se odigra na različite načine, tako da je i broj proizvoda koji mogu da nastanu oksidacijom znatan. Pre svega, oksidacija može i tako da se izvede da se u potpunosti razgradi skelet monosaharida i da se kao produkti dobiju  $\text{CO}_2$  i voda. Dejstvo oksidacionih sredstava može da bude i manje energično, ali da ipak dodje do narušavanja skeleta monosaharida. Naročito su značajne stereospecifične oksidacione transformacije (sa perjodnom kiselinom, ili sa olovotetraacetatom), koje se koriste pri određivanju strukture monosaharida.

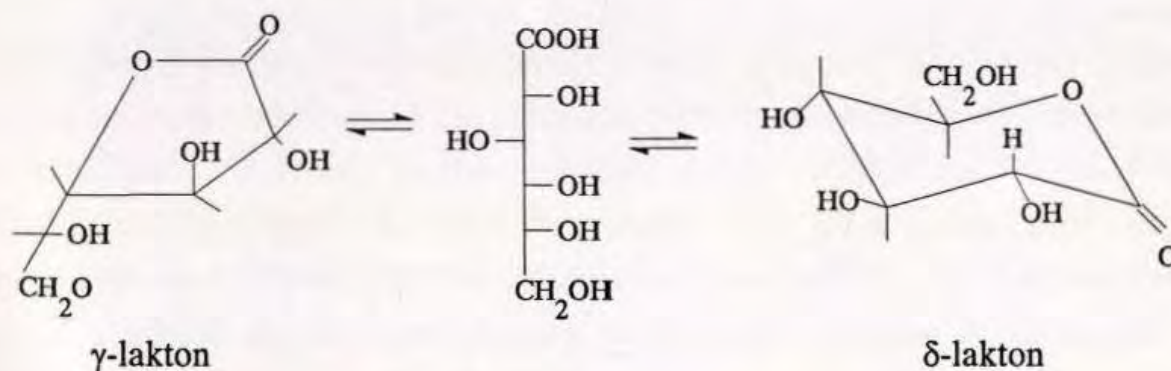
Za nas su najinteresantnije one oksidacione transformacije monosaharida pri kojima ne dolazi do narušavanja njihovog skeleta. Ukoliko razmatramo oksidaciju D-glukoze, jasno je da do oksidacije može da dodje na aldehidnoj, zatim na primarnoj alkoholnoj i konačno i na jednoj i na drugoj funkcionalnoj grupi.

Polazeći od D-glukoze mogu, prema tome, izvođenjem kontrolisanih reakcija oksidacije, da nastanu tri kiseline i to: D-glukonska, D-glukuronska i D-glukarna (glukošćerna) kiselina.



Dejstvom blagih oksidacionih sredstava (na pr. bromna voda) lako dolazi do oksidacije D-glukoze u D-glukonsku kiselinu, pri čemu se oksidacija odigrava na glikozidnom C-atomu.

Glukonska kiselina, kao polioksikarbonska kiselina, pojavljuje se u obliku  $\gamma$ - i  $\delta$ -laktona, tako da u vodenim rastvorima dolazi do uspostavljanja ravnoteže između slobodne kiseline i jednog ili čak oba laktonska oblika.



Za razliku od same glukoze, koja je u rastvoru uglavnom u piranoznom obliku, glukonska kiselina se najčešće pojavljuje u obliku  $\gamma$ -laktone. Ovo se objašnjava time što se laktonska C = O grupa kod šestočlanog prstena nalazi u nepovoljnom,

zaklonjenom položaju u odnosu na ekvatorijalni supstituent na drugom C-atomu, dok se u petočlanom prstenu iste grupe nalaze u iskošenoj konformaciji.

Pri samoj oksidaciji nastaju ipak prvo  $\delta$ -laktoni, pošto se i reakcija odigrava na cikličnim oblicima monosaharida. Ovako nastali  $\delta$ -lakton zbog nepovoljnog prostornog rasporeda nije dovoljno stabilan, tako da lako hidrolizuje do slobodne glukonske kiseline, da bi naknadno došlo do uspostavljanja stabilnijeg  $\gamma$ -laktona.

Pokazalo se da se oksidacija praktično odigrava samo na  $\beta$ -oblicima monosaharida, što bi moglo da se objasni pristupačnošću glikozidne OH grupe u ekvatorijalnom položaju i na taj način i njenom većom reaktivnošću.

Ukoliko se na glukozu deluje energičnim oksidacionim sredstvom, na pr. koncentrovanom  $\text{HNO}_3$ , kao produkt oksidacije se dobija dikarbonska glukarna kiselina, kao i produkti dublje transformacije glukoze -  $\text{CO}_2$  i voda, oksalna kiselina i neki drugi produkti sa većim brojem C-atoma.

Oksidacijom primarne alkoholne grupe dobija se glukuronska kiselina. Ovu reakciju je moguće izvesti čistim kiseonikom u prisustvu platinskih katalizatora, ali je pri tome neophodno zaštititi glikozidnu OH-grupu. Oksidacija primarne alkoholne grupe može da se ostvari i dejstvom azotdioksida, ali ovaj način nije našao širu primenu, jer se reakcija odvija veoma sporo uz nastajanje sporednih proizvoda, a prinosi glukuronske kiseline su vrlo niski. Oksidacija može da se izvede i dejstvom  $\text{KMnO}_4$  u baznoj sredini, pri čemu se hidroksilne grupe zaštićuju.

## 6. ELEKTROHEMIJSKA OKSIDACIJA D-GLUKOZE

Elektrohemijska oksidacija glukoze uglavnom je ispitivana u interesu razvoja senzora za glukozu<sup>71-86</sup>. Ugradnja minijaturnog, preciznog i pouzdanog senzora u organizam obolelog od šećerne bolesti, koji bi pratio koncentraciju glukoze u krvi i kontrolisao inplantiranu insulinsku pumpu, je način rešavanja jednog od najvećih problema današnje medicine.

Ova ideja je predstavljala impuls velikom broju istraživača za detaljnije ispitivanje anodne oksidacije glukoze na platinskoj elektrodi<sup>71-74,77-80</sup>, uglavnom u neutralnim medijima koji simuliraju fiziološke uslove. Iako je oksidacija glukoze na elektrodi-katalizatoru prvi put opisana još 1964. god<sup>70,120</sup>, ni do danas nisu rasvetljene mnoge misterije u vezi sa mehanizmom ove reakcije. Osamdesetih godina javlja se nova grupa radova posvećenih izučavanju adsorpcije glukoze i produkata oksidacije<sup>87-90</sup>, pojašnjavanju kinetičkih zakonitosti procesa oksidacije glukoze i drugih monosaharida na raznim polikristalnim elektrodama<sup>91-97</sup> i na različitim monokristalima<sup>98,99</sup>, izučavanju uticaja komponenata nosećeg elektrolita i dodataka drugih organskih supstanci<sup>89,100,101</sup>, zatim ispitivanju katalize adatomima stranih metala<sup>102-105</sup>, i utvrđivanju mehanizma reakcije<sup>87,90,94,97</sup>.

### 6.1. STRUKTURA U RASTVORU I FIZIČKO-HEMIJSKE I ELEKTROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE GLUKOZE

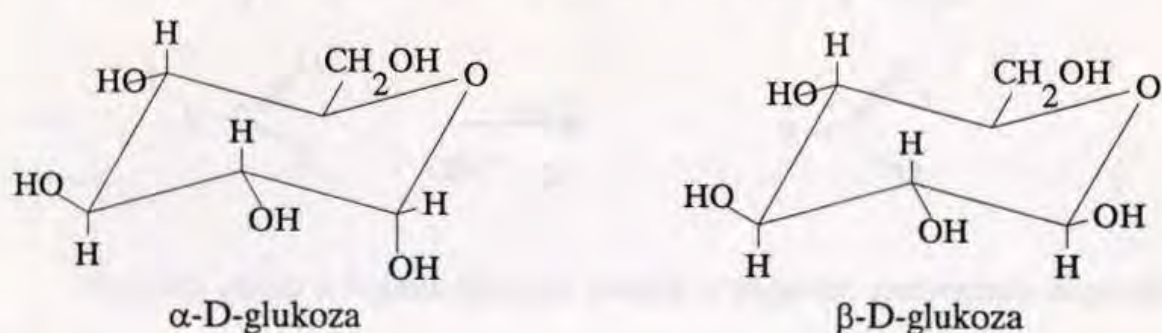
Nema saglasnosti oko toga koja je forma glukoze u rastvoru ( $\alpha$ ,  $\beta$  ili  $\gamma$ ) koja podleže elektrooksidaciji na platini. Merenjem brzine formiranja intermedijernih hemisorbovanih čestica Giner sa saradnicima<sup>71</sup> pokazuje da se elektrooksidaciji podvrgla otvorena - aldehidna forma glukoze. Sa druge strane, Ernst<sup>87,122</sup> je masenom spektroskopijom pronašao glukono- $\delta$ -laktan medju produktima elektrooksidacije glukoze odmah posle elektrokatalize, što ukazuje na to da je glavna reaktivna čestica molekula glukoze u cikličnom obliku. Vassilyev i koautori<sup>89,94</sup> su na osnovu kinetičkih rezultata zaključili da se otrovi stvaraju oksidacijom otvorene ili aldehidne forme glukoze.

Činjenica da postoji više mogućih struktura glukoze u rastvoru i razlike u reaktivnosti koje iz toga proizilaze, početni oblik u sveže pripremljenom rastvoru (što

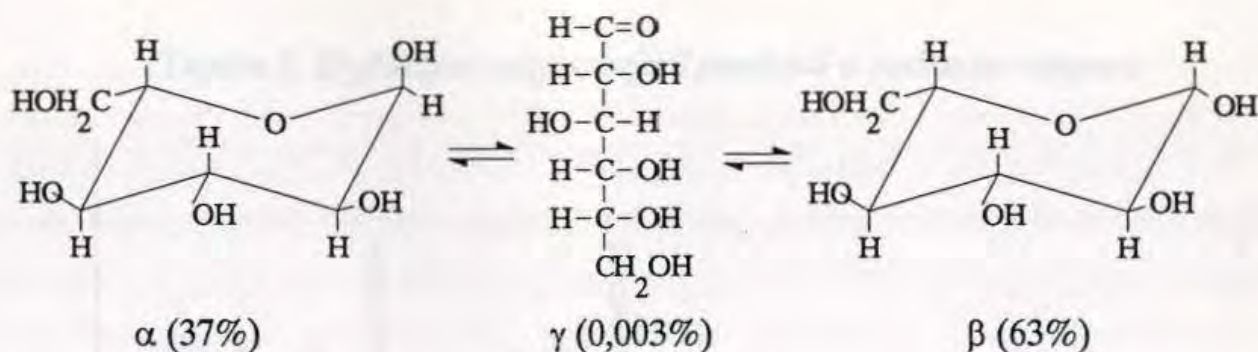
nikada do tada nije stvarno razmatrano u elektrohemijским ispitivanjima) je predmet diskusije u radu Lamy-a i saradnika<sup>96</sup>.

Opšte je prihvaćeno da glukoza u rastvoru može da postoji u pet različitih strukturnih oblika: linearna - aldehidna, ciklična -  $\alpha$ - i  $\beta$ -glukopiranozna i ciklična -  $\alpha$ - i  $\beta$ -glukofuranozna struktura. Alkalni rastvor glukoze je verovatno mnogo kompleksniji zbog moguće konverzije glukoze u D-manozu i D-fruktozu (konverzija po Lobry de Brun-u<sup>69</sup>), koji takodje mogu da postoje u pet različitih oblika. Osim toga, u rastvoru verovatno dolazi do hidrolize, naročito u alkaliji, što dovodi do kidanja jedne od C-C veza i do spore produkcije molekula sa kraćim lancem. Sličan proces je primećen i kod katalize enzima (dobijanje dihidroksiacetonfosfata i D-glicerinaldehidfosfata u reakciji aldolaze na fruktozu-1cis-difosfat), ili u elektrohemijскоj reakciji koja uključuje adsorpciju na odgovarajućoj površini. Osim toga, i mutarotacija dovodi do ravnoteže između  $\alpha$ - i  $\beta$ - anomera kod svih cikličnih ugljenih hidrata.

Moguća razlika u reaktivnosti glukoze, koja potiče ili od različitih oblika samog molekula (pitanje je koliko dugo oni mogu da budu stabilni u rastvoru da ne bi došlo do eventualnog cepanja molekula), ili od njihove ravnoteže u rastvoru (koja prvenstveno zavisi od načina pripreme rastvora, starosti rastvora ili od parametara kao što su temperatura, koncentracija, itd.), mora se uzeti u obzir pri interpretaciji dobijenih elektrohemijških rezultata. Na primer, ako se pretpostavi da se dehidrogenacija u reakciji oksidacije glukoze ogleda u prvom voltametrijskom maksimumu (slika 20), mora se uzeti u obzir sterni efekat koji može da utiče na hemisorpcioni stupanj. Na šemi je prikazan molekul glukoze u dve moguće konformacije stolice. Vidi se da je vodonik, koji je odgovoran za proces dehidrogenacije, vezan za ugljenik C<sub>1</sub> u ekvatorijalnom položaju kod  $\alpha$ -D-glukoze, odnosno u aksijalnom položaju kod  $\beta$ -D-glukoze.

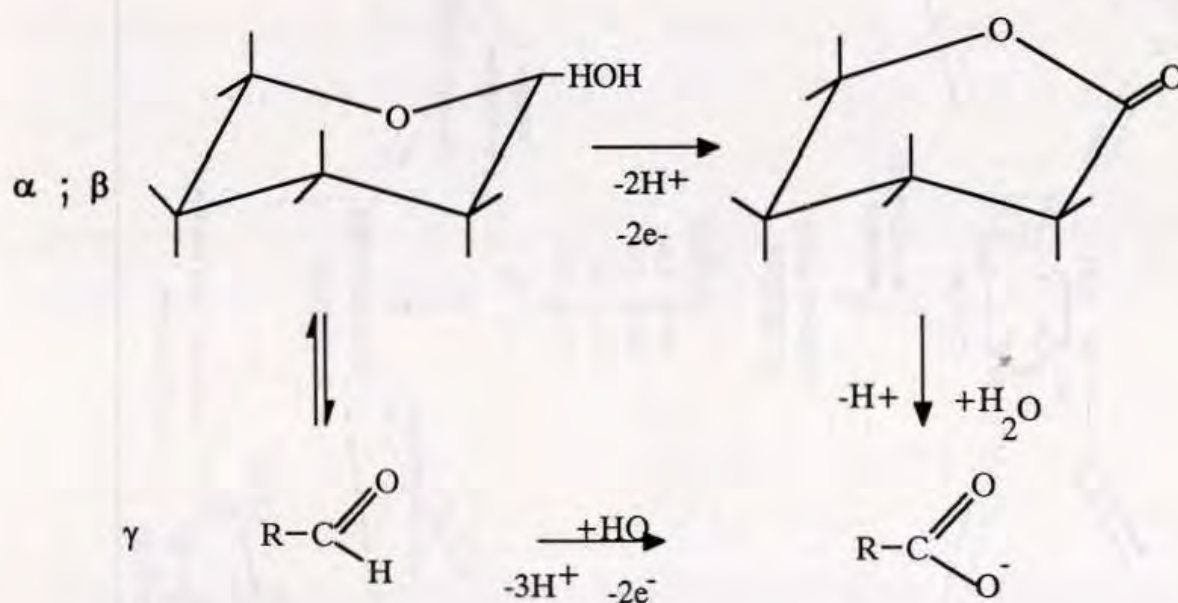


Prelazak jednog oblika glukoze u drugi u vodenom rastvoru je kiselo-bazno katalizovan i ide preko otvaranja prstena kroz aldehidnu  $\gamma$ -glukozu:



Hemiacetalna OH grupa je jača kiselina ( $pK_s=12,3$ ) od alkoholne OH grupe ( $pK_s=16$ ), pa je zbog toga H atom vezan za  $C_1$  atom unekoliko aktiviran u odnosu na druge i svi oksidacioni procesi će prvo ići na njemu<sup>122</sup>. I zaista, glukonska kiselina je nadjena kao oksidacioni produkt i u homogenoj hemijskoj i u elektrohemijskoj reakciji.

Anodna oksidacija može se odigrati ili na  $\alpha$ - i  $\beta$ -glukozi, pri čemu se stvara glukonolakton kao intermedijer, ili se aldehidna forma  $\gamma$ -glukoze direktno oksidiše do glukonske kiseline. Glukonolakton podleže hidrolizi sa konstantom brzine hidrolize od  $10^{-3}s^{-1}$  pri  $pH=7,5$  i  $t=20^\circ C$ , što odgovara poluvremenu života od oko 10min. U svakom slučaju glukonska kiselina je stabilan produkt dvoelektronske oksidacije glukoze.

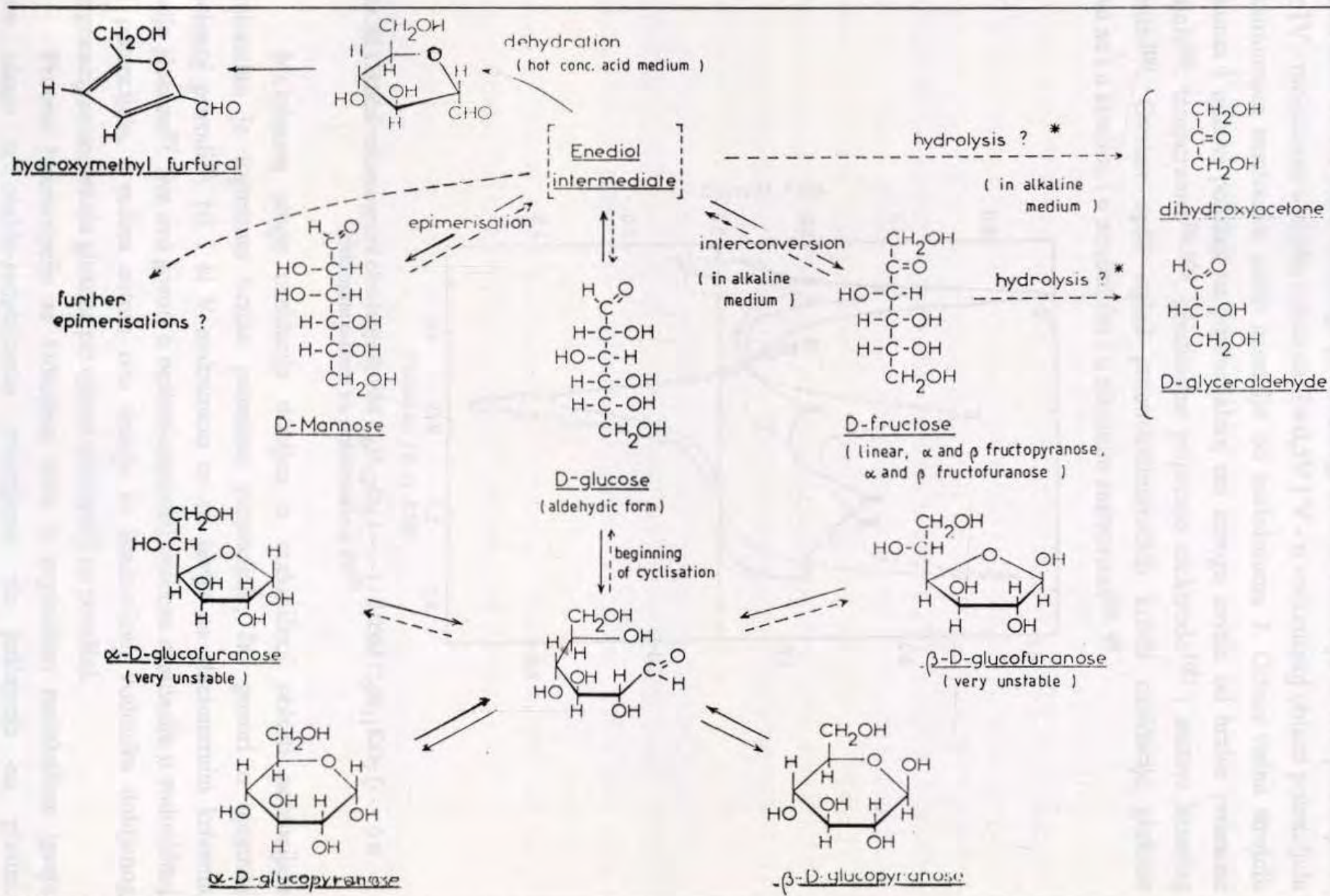


Različiti oblici u kojima glukoza postoji u vodenim rastvorima sumirani su u Tabeli 3.

## 6.2. ADSORPCIJA I ELEKTROOKSIDACIJA NA PLATINI

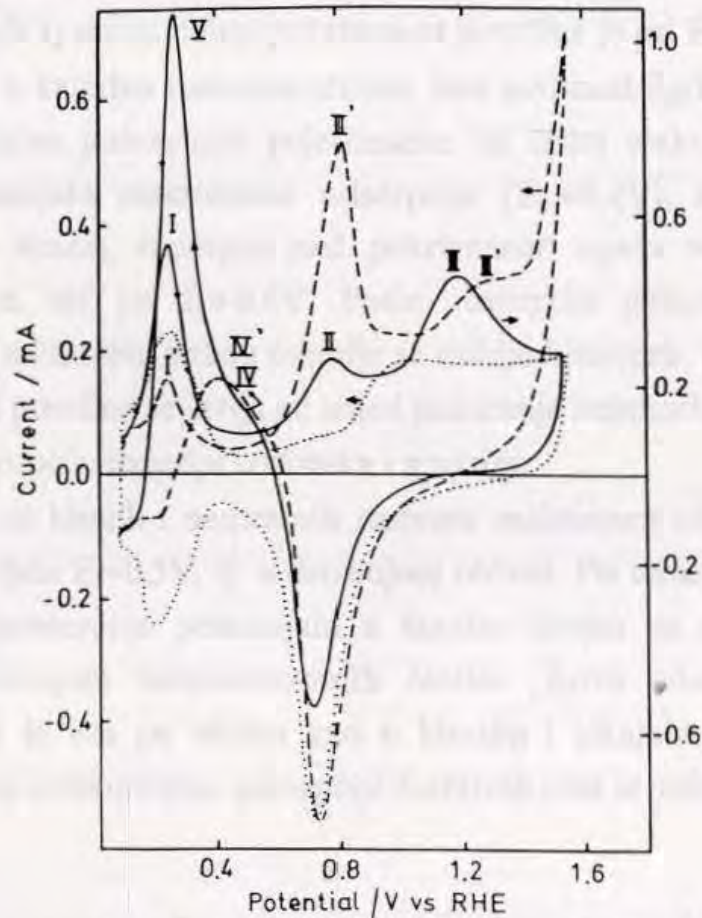
Elektrohemijska oksidacija glukoze ispitivana je uglavnom metodom ciklične voltametrije<sup>87,90,95,96,98-100</sup>. Na slici 20 prikazana je karakteristična voltametrijska kriva za oksidaciju glukoze i produkta njene oksidacije kalijum-glukonata dobijena na polikristalnoj platinskoj elektrodi u neutralnim rastvorima<sup>90</sup>. U anodnom delu krive

Tabela 3: D-glukoza i odgovarajući produkti u vodenom rastvoru





moгуće je razlikovati tri oksidaciona strujna maksimuma u tri potencijalne oblasti, kako je prikazano u nizu radova<sup>89,90,100</sup>: I - vodonična oblast potencijala (0,05 - 0,4V); II - oblast dvojnog sloja (0,4 - 0,9V); III - oblast formiranja oksida na platini (0,9 - 1,3V). U katodnom delu krive, posle redukcije površinskog oksida, razlikuju se dve potencijalne oblasti: IV - maksimum u obliku talasa na  $E=0,5V$  i V - u vodoničnoj oblasti potencijala sa maksimumom smeštenim nešto anodnije od maksimuma I. Odnos visina strujnih maksimuma i njihovi položaji na potencijalnoj osi mnogo zavise od brzine promene potencijala<sup>96</sup>, temperature<sup>96,100</sup>, predhodne pripreme elektrode<sup>100</sup> i sastava nosećeg elektrolita<sup>100</sup>. Ovakav opšti izgled potenciodinamičkih krivih oksidacije glukoze zadržava se i u kiselim, i u neutralnim i u alkalnim rastvorima<sup>89, 93</sup>.



Slika 20. Ciklični voltamogrami oksidacije 0,03M  $C_6H_{12}O_6$  (—) i 0,03M  $C_6H_{11}KO_7$  (- - -) u fosfatnom puferu na polikristalnoj Pt<sup>90</sup>.

Maksimum struje oksidacije dobijen u vodoničnoj oblasti potencijala proporcionalan je logaritmu brzine promene potencijala, što govori o njegovoj adsorpcionoj prirodi<sup>96</sup>. Ni I ni V maksimum se ne javlja na stacionarnim krivama oksidacije glukoze<sup>89</sup>. Sve ovo govori o nestacionarnosti procesa oksidacije u vodoničnoj oblasti potencijala, i većina autora ovo vezuje sa jonizacijom vodonika dobijenog dehidrogenacijom molekula glukoze pri njenoj adsorpciji na površini.

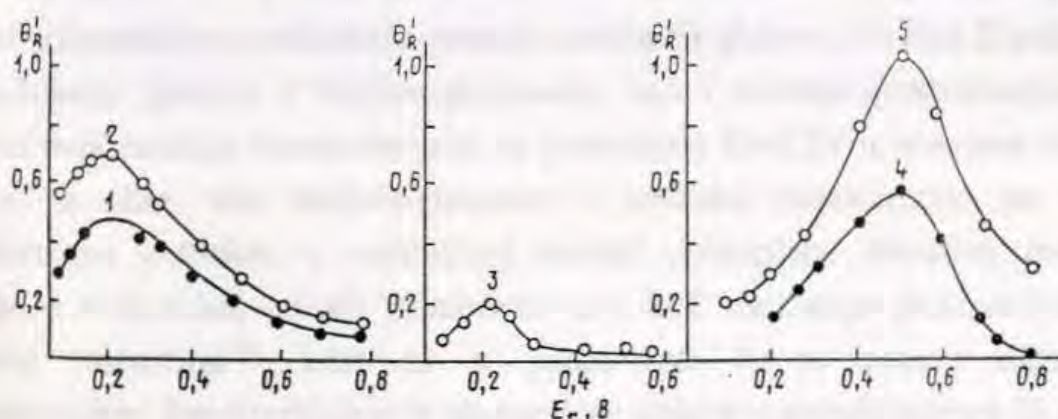
Procesi hemisorpcije sa kidanjem veza u organskim molekulima igraju značajnu ulogu u oksido-redukcionim reakcijama tih jedinjenja na platini.

Nestacionarnost struja oksidacije u rastvorima glukoze, njihova zavisnost od brzine promene potencijala, odsustvo proporcionalnosti izmedju izmerene struje i koncentracije glukoze ukazuje na to da su adsorpcioni procesi suštinski u procesu elektrooksidacije glukoze.

Adsorpcija glukoze na platini, kao i u slučaju drugih organskih supstanci, nosi hemisorpcioni karakter i dovodi do sniženja adsorpcije vodonika. Eksperimenti Vassilyev-a<sup>88,89</sup> su pokazali da posle adsorpcije iz kiselog rastvora na platiniziranoj platini i mnogostrukog ispiranja elektrode nosećim elektrolitom zaostaje znatan deo hemisorbovanih čestica, čak oko 70%.

Na slici 21 pokazana je zavisnost stacionarne vrednosti pokrivenosti platinske elektrode hemisorbovanim česticama od potencijala u kiselim, neutralnim i alkalnim rastvorima. U 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maksimalna pokrivenost površine je pri E=0,2V i opada pri pomeranju potencijala u katodnu i anodnu stranu. Ista zavisnost  $\theta_R/E_T$  se dobija ako se adsorpcija vrši na svakom potencijalu pojedinačno na čistoj elektrodi. Ako glukozu adsorbujemo na potencijalu maksimalne adsorpcije (E<sub>T</sub>=0,2V), a zatim potencijal pomeramo u anodnu stranu, značajan pad pokrivenosti opaža se usled oksidacije hemisorbovanih čestica, tek pri E>0,6V. Posle adsorpcije glukoze na E<sub>T</sub>=0,2V i pomeranja potencijala u katodnu stranu takodje se dobija histerezis, pa se može reći da smanjenje pokrivenosti površine se javlja ne usled hidriranja hemisorbovanih čestica, već usled konkurentne adsorpcije izmedju vodonika i glukoze.

Za razliku od kiselih i neutralnih rastvora maksimum adsorpcije glukoze u 1M KOH je na potencijalu E=0,5V, tj. u dvoslojnoj oblasti. Pri tome se može reći da je pad pokrivenosti pri pomeranju potencijala u anodnu stranu na stacionarnoj  $\theta_R/E_T$  krivoj vezan sa oksidacijom hemisorbovanih čestica. Kriva adsorpcije glukoze u neutralnom elektrolitu je ista po obliku kao u kiselim i alkalnim rastvorima, ali je pokrivenost manja usled konkurentne adsorpcije fosfatnih jona iz pufera.



Slika 21. Zavisnost stepena pokrivenosti polikristalne Pt glukozom od potencijala u 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1, 2); u fosfatnom puferu pH=7,4 (3) i u 0,1M KOH (4, 5)<sup>90</sup>.

Brzina adsorpcije glukoze se značajno menja sa potencijalom elektrode i maksimalna je pri  $E=0,2V$  u kiselim i neutralnim rastvorima i u dvoslojnoj oblasti za alkaliju<sup>89</sup>.

Zavisnost pokrivenosti površine od koncentracije glukoze u rastvoru, opisuju izoterma Temkin-a (kriva  $\theta - \ln c$ ):

$$\theta = a + 1/f \ln c \quad (1)$$

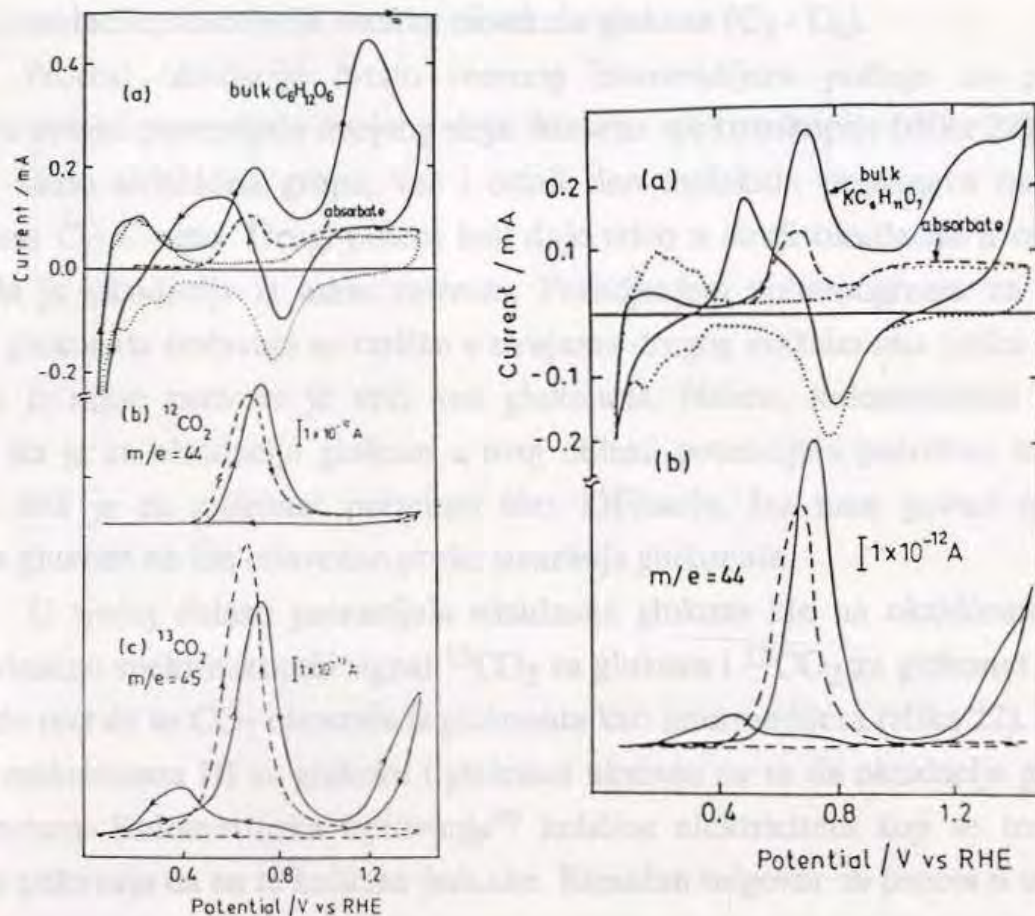
gde je  $f=15,3$ ;  $a_{E=0,4V}=0,72$  u kiseloj sredini, a  $f=9,3$ ;  $a_{E=0,5V}=0,96V$  u alkalnoj sredini. Najveća pokrivenost platinske elektrode u kiseloj sredini u oblasti maksimalne adsorpcije je 0,5, a u alkaliji 0,56, tj. hemisorbovane čestice glukoze pokrivaju oko 50% mesta, dok su ostala mesta blokirana zbog sternih smetnji (ali na njima može da se adsorbuje vodonik)<sup>87,89</sup>.

Ispitujući oksidaciju glukoze u neutralnim fosfatnim puferima, Rao i Drake<sup>74</sup> su otkrili da je glavni produkt oksidacije glukonska kiselina koja se adsorbuje na površini platinske elektrode i inhibira dalju oksidaciju glukoze. Autori pretpostavljaju da glukonska kiselina nije podložna daljoj oksidaciji. Medjutim, drugi radovi<sup>71,72</sup> pokazuju da je anodno ponašanje glukonske kiseline na platini skoro identično ponašanju glukoze, izuzev u oblasti visokih anodnih potencijala. Yao i saradnici<sup>72</sup> smatraju da je spori stupanj u elektrooksidaciji i glukoze i glukonske kiseline isti.

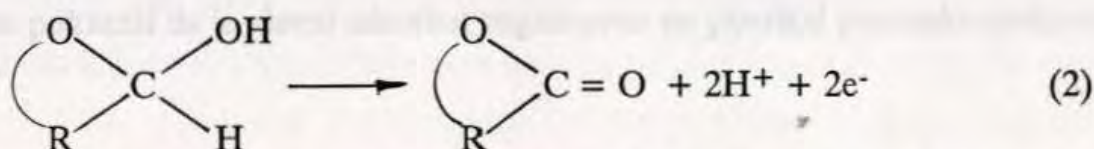
Rao i Drake<sup>74</sup> i Skou<sup>77,121</sup> veruju da su hemisorbovane čestice koje se akumuliraju na površini platinske elektrode i inhibiraju dalju oksidaciju glukoze, čestice glukonske kiseline (nasuprot njima Giner i Malachesky<sup>71</sup> smatraju da su hemisorbovane čestice nastale od glukoze i od glukonske kiseline ustvari produkti redukcije  $CO_2$  koji je krajnji produkt reakcije oksidacije glukoze). U većini novijih radova pokazano je da su ove čestice rezultat dehidrogenacije molekula glukoze na ugljenikovom atomu  $C_1$ <sup>87,95-98,122,123</sup>.

Vielstich<sup>90</sup> je u svom radu upotrebio *on-line* masenu spektroskopiju da bi dobio više informacija o produktima reakcije oksidacije glukoze. Na slici 22 prikazane su krive oksidacije glukoze i kalijum-glukonata, kao i maseno-spektroskopski signali produkata ovih reakcija hemisorbovani na potencijalu  $E=0,2V$  u nosećem elektrolitu. Kako se sa slike vidi kalijum-glukonat i produkti hemisorpcije ne pokazuju elektrohemijsku aktivnost u vodoničnoj oblasti potencijala. Otsustvo maksimuma oksidacije u vodoničnoj oblasti primećeno je i kod oksidacije glukono- $\delta$ -laktone u neutralnim rastvorima<sup>95</sup>, tako da se može reći da se proces adsorpcije sa dehidrogenacijom, karakterističan za glukozu, ne dešava u slučaju laktone ili glukonske kiseline.

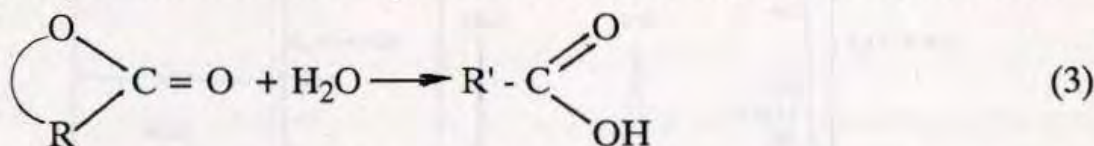
Ovo se dobro slaže sa podacima prikazanim u radovima Heitbaum-a<sup>87,122</sup> gde je kao produkt adsorpcije sa dehidrogenacijom dobijen glukono- $\delta$ -laktone po reakciji:



Slika 22. Ciklični voltamogrami oksidacije glukoze i kalijum-glukonata na polikristalnoj Pt (a) i maseno-spektroskopski signali produkata ove reakcije hemisorbovani na  $E=0,2\text{V}$  u toku  $300\text{s}$ <sup>90</sup> (b).



koji hidrolizuje u glukonsku kiselinu ili glukonat u neutralnim i alkalnim rastvorima:



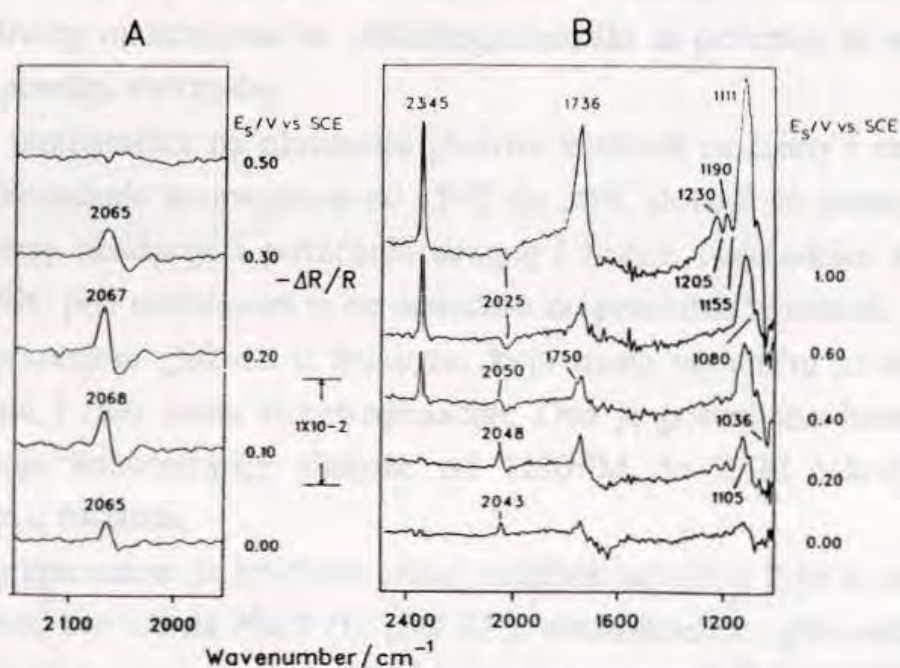
Voltamogrami prikazani na slici 22 upoređeni su sa maseno spektroskopskim signalom za CO<sub>2</sub>, dobijenim posebno za slučaj kada se oksidacija vrši u rastvoru glukoze, a posebno za oksidaciju hemisorbovanih čestica u nosećem elektrolitu i pokazuju da se CO<sub>2</sub> stvara čak i pri potencijalu  $E=0,2\text{V}$  i to samo iz aldehidne grupe (C<sub>1</sub> zamenjen izotopom C<sup>13</sup>). Kako nije dobijen nikakav signal za <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> u vodonočnoj oblasti potencijala, može se reći da oksidacioni procesi u ovoj oblasti potencijala su vezani sa dekarboksilacijom prvobitno adsorbovane čestice i oksidacijom aldehidne grupe, a ostali deo molekula formira čvrsto vezani intermedijer. Ovo ukazuje na to da se u niskoj anodnoj oblasti potencijala odigrava nekoliko procesa istovremeno: oksidacija

glukoze do laktone ili glukonata; adsorpcija  $\text{CO}_2$  stvorenog iz  $\text{C}_1$  atoma prvobitnog produkta oksidacije; adsorpcija ostatka molekula glukoze ( $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ).

Procesi oksidacije čvrsto vezanog intermedijera počinje na potencijalu  $E=0,5\text{V}$ , u oblasti potencijala dvojnog sloja. Masena spektroskopija (slika 22) pokazuje, da se ne samo aldehidna grupa, već i ostali deo molekula podvrgava oksidaciji sa raskidanjem C - C veza. Drugi proces koji daje udeo u struji oksidacije u ovoj oblasti potencijala je oksidacija iz mase rastvora. Poredjenjem voltamograma za oksidaciju glukoze i glukonata uočavaju se razlike u strujama drugog maksimuma (slika 20). Udeo oksidacije iz mase rastvora je veći kod glukonata. Naime, kulometrijska ispitivanja pokazuju da je za oksidaciju glukoze u ovoj oblasti potencijala potrebno između 5 i 9F/molu, dok je za glukonat potrebno oko 13F/molu, što nam govori o tome da oksidacija glukoze ne ide obavezno preko stvaranja glukonata.

U trećoj oblasti potencijala oksidacija glukoze ide na oksidisanju površini platine. Maseno spektroskopski signal  $^{13}\text{CO}_2$  za glukozu i  $^{12}\text{CO}_2$  za glukonat su jednaki pa se može reći da se  $\text{CO}_2$  obrazuje iz glukonata kao intermedijera (slika 22). Ipak oblik i položaj maksimuma III za glukozu i glukonat ukazuju na to da oksidacija glukoze ide drugim putem. Kulometrijska ispitivanja<sup>90</sup> količine elektriciteta koji se troši za obe supstance pokazuju da su te količine jednake. Konačan odgovor za proces u ovoj oblasti potencijala ne može da da kulometrija zbog paralelnog stvaranja oksida na platini.

I.T.Bae i saradnici<sup>124</sup> su ispitivali elektrohemijisku oksidaciju glukoze u 0,1M  $\text{HClO}_4$  na polikristalnoj platini *in situ* FTIRRA spektroskopijom. Dobijeni spektri su nedvosmisleno pokazali da je glavni adsorbat registrovan na površini platinske elektrode



Slika 23. *In situ* FTIRRA spektar oksidacije glukoze u 0,1M  $\text{HClO}_4$  na polikristalnoj Pt<sup>124</sup>.

u oblasti potencijala od  $-0,2V$  do  $0,4V$  vs. SCE linearno vezan CO, koji daje traku na  $2030-2080\text{cm}^{-1}$  (slika 23). Jaka adsorpcija ove čestice inhibira dalju reakciju.

Osnovni produkt koji je nadjen u oblasti potencijala adsorpcije vodonika i u oblasti dvojnog sloja je glukono- $\delta$ -lakton i glukonska kiselina. Mogući produkt oksidacije na potencijalu pozitivnijem od  $0,2V$  vs. SCE je i glukarna kiselina, zbog oksidacije primarne alkoholne grupe. U oblasti potencijala gde je površina platine pokrivena oksidom produkt oksidacije glukoze je  $\text{CO}_2$ , o čemu svedoči kontinualan rast maksimuma na  $2345\text{cm}^{-1}$ , čak i posle potpune oksidacije CO adsorbovanog na elektrodi.

De Mele i saradnici<sup>95,123</sup> su ispitivali oksidaciju D-glukoze, glukono- $\delta$ -laktona, glukonske kiseline i drugih monosaharida u fosfatnom puferu na različitim temperaturama. Ova komparativna analiza je omogućila autorima da nadju odnos između elektrohemijškog ponašanja i strukturnih karakteristika tih molekula.

### 6.3. UTICAJ RAZLIČITIH PARAMETARA NA OKSIDACIJU GLUKOZE NA PLATINI

Ispitivanja oksidacije glukoze u najvećem broju slučajeva vršena su u neutralnoj sredini, u uslovima koji bi trebalo da simuliraju fiziološke uslove, uglavnom radi moguće praktične primene ovog procesa<sup>83,89,100,110</sup>.

Arvia i saradnici<sup>100</sup> detaljno su ispitivali uticaj sastava rastvora pufera, koji se sastoji iz smeše fosfata  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  i  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  i neutralne soli  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , na elektrohemijšku oksidaciju glukoze u potenciodinamičkim uslovima. Ispitivanja su pokazala da povećanje koncentracije fosfata, pri stalnoj koncentraciji sulfata, značajno inhibira reakciju u oblasti drugog i trećeg maksimuma na voltamogramu, što se povezuje sa adsorpcijom fosfatnih jona na površini elektrode.

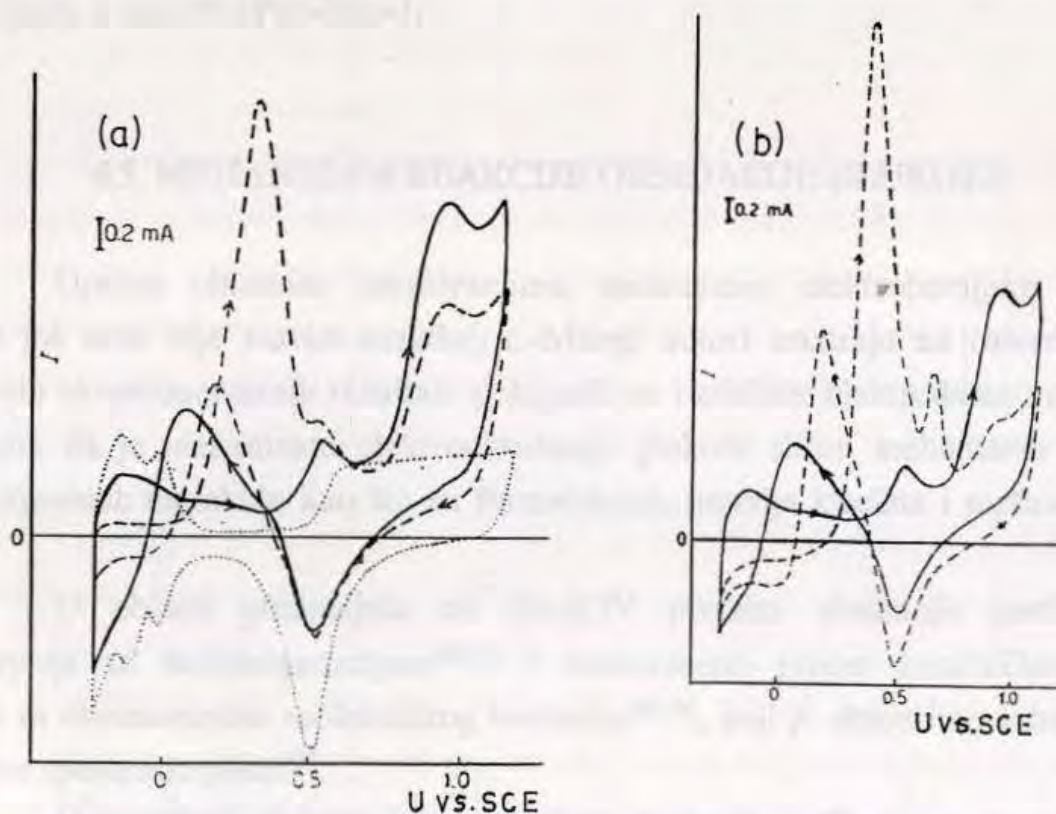
Uticaj temperature na oksidaciju glukoze ispitivali su Lamy i saradnici<sup>96</sup> u alkalnoj sredini. Povećanje temperature od  $-5^\circ\text{C}$  do  $30^\circ\text{C}$  dovodi do smanjenja prvog strujnog maksimuma oksidacije i povećanja drugog i trećeg. Naknadnim smanjenjem temperature do  $-5^\circ\text{C}$  prvi maksimum se ne povećava do prvobitne vrednosti. Autori ovo objašnjavaju pretvaranjem glukoze u fruktozu, koja nema vodonični atom vezan za poluacetalnu grupu i zato nema dehidrogenacije. Ovo je potvrđeno hromatografski (HPLC). Povećanje koncentracije glukoze od  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  do  $0,5\text{M}$  takodje ubrzava konverziju glukoze u fruktozu.

Veća grupa autora je ispitivala uticaj različitih supstanci koje su sastavni deo fiziološkog rastvora, kao što su NaCl (tj. joni  $\text{Cl}^-$ ), aminokiseline, glukonska kiselina, askorbinska kiselina itd., na elektrohemijšku oksidaciju glukoze<sup>71,74,77-80,83,89,93,109-113</sup>.

#### 6.4. UTICAJ ADATOMA TEŠKIH METALA NA OKSIDACIJU GLUKOZE

Kako sama polikristalna platina ne pokazuje dovoljnu aktivnost i stabilnost za praktičnu primenu, zbog stvaranja otrova koji blokiraju dalju reakciju oksidacije glukoze, pokušalo se sa platinom modifikovanom adatomima. Veliki broj autora je ispitivao uticaj adatomske teških metala na katalitičku aktivnost elektroda od plemenitih metala za oksidaciju glukoze.

Sakamoto i Takamura<sup>102</sup> su pokazali povećanu katalitičku aktivnost polikristalne platinske elektrode u kiselj sredini (za oko red veličine) za oksidaciju glukoze u prisustvu adatomske Pb i Bi nataloženih na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnih (slika 24), kao što je to primećeno u slučaju oksidacije drugih organskih molekula<sup>115</sup>, dok adatomski Ag i Cu nemaju uticaja. Efekat  $M_{ad}$  se svodi na onemogućavanje vezivanja otrova nastalog u oksidaciji glukoze. U stvari, adatomski smanjuju adsorpciju vodonika i na taj način sprečavaju stvaranje čvrsto vezanih intermedijera koji inhibiraju dalju reakciju, kao što je to slučaj u oksidaciji mravlje kiseline u prisustvu adatomske<sup>45</sup>.



Slika 24. Ciklični voltamogrami oksidacije 0,5M glukoze u 0,1M  $HClO_4$  u odsustvu (—) i prisustvu adatomske teških metala u rastvoru (- -): (a)  $Pb^{+2}$ ; (b)  $Bi^{3+}$ .<sup>102</sup>

Katalitička aktivnost Pt elektrode zavisi od stepena pokrivenosti površine adatomima. Adsorpcione izoterme sistema Pt-Tl, Pt-Pb i Pt-Bi pokazuju da se

maksimalni efekat postiže pri stepenu pokrivenosti  $\theta_M=0,5^{103-105,125}$ . Osim toga, povećana katalitička aktivnost se dobija i pri vrlo malim koncentracijama metalnih jona u rastvoru. Rezultati takodje pokazuju da ovi efekti zavise ne samo od prirode adatomska, već i od sternih i strukturnih karakteristika molekula monosaharida<sup>104</sup>. U prisustvu adatomska oksidaciona struja raste sa povećanjem koncentracije glukoze.

Uticaj adatomska na oksidaciju glukoze i sličnih jedinjenja istraživači<sup>103-105</sup> objašnjavaju efektom "trećeg tela"<sup>116</sup>, koji se sastoji u tome, da prisustvo adatomska ometa adsorpciju čvrsto hemisorbovanog intermedijera glukoze i na taj način sprečava dalju oksidaciju glukoze. Teorija "trećeg tela" razmatrana u radu Kokkinidis-a i saradnika<sup>104</sup> ipak ne može da objasni razliku u katalitičkom efektu kod različitih monosaharida i uticaj prirode samog adatomska.

Oksidacija glukoze na Pt, kako u kiseljoj, tako i u alkalnoj sredini je katalizovana adatomima Pb, Tl i Bi<sup>103</sup>. Kataliza se ogleda u pomeranju potencijala maksimuma u dvoslojnoj oblasti u negativnu stranu, kao i u povećanju struje tog maksimuma. Uticaj adatomska je ispitivan i na drugim metalima platinske grupe u 0,2M NaOH<sup>105</sup>, i pokazalo se da se najveći katalitički efekat dobija na onim metalima gde se stvaraju čvrsto hemisorbovani produkti (izuzev Pd gde nema značajnijeg povećanja aktivnosti). Sa vulkanske krive se vidi da kataliza oksidacije D-glukoze adatomima Pb, Tl i Bi opada u nizu Pt>Pd>Rh>Ir.

## 6.5. MEHANIZAM REAKCIJE OKSIDACIJE GLUKOZE

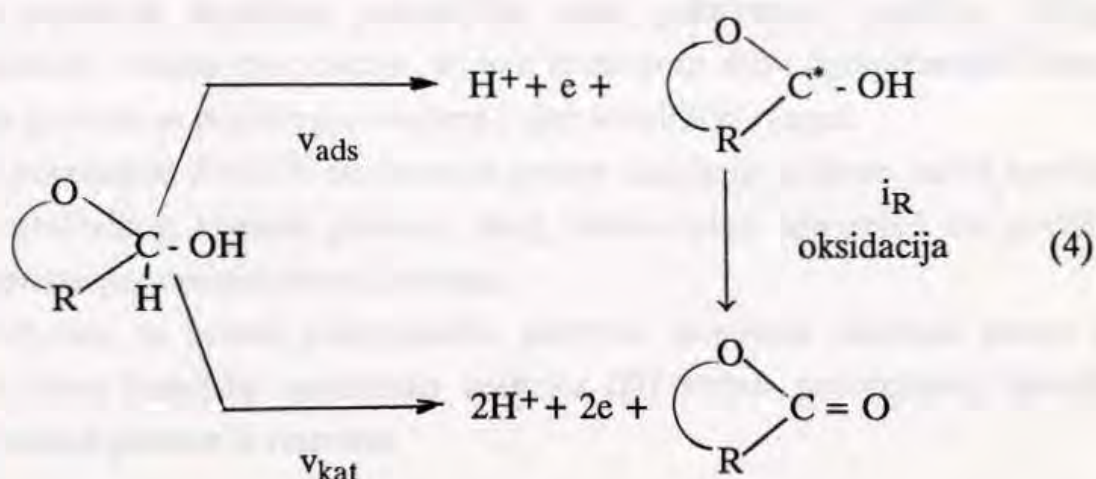
Uprkos obimnim istraživanjima mehanizam elektrohemijske oksidacije glukoze još uvek nije sasvim razjašnjen. Mnogi autori smatraju na osnovu do sada prikazanih eksperimentalnih rezultata dobijenih na različitim elektrodama i u različitim sredinama da je mehanizam elektrooksidacije glukoze sličan mehanizmu oksidacije malih organskih molekula kao što su formaldehid, mravlja kiselina i metanol<sup>89,94,106-108</sup>.

U oblasti potencijala od 0,0-0,7V procesu oksidacije prethodi brza hemisorpcija sa dehidrogenacijom<sup>89,93</sup> i istovremeno proces katalitičkog raspada glukoze sa obrazovanjem molekulskog vodonika<sup>89,94</sup>, koji je eksperimentalno dokazan masenom spektroskopijom<sup>90</sup>.

U molekulu glukoze prvo se otkida vodonik sa C<sub>1</sub>-atoma iz poluacetalne grupe. Proces dehidrogenacije se ne pojavljuje kod drugih monosaharida koji nemaju aldehidnu grupu, ili kod heterocikličnih jedinjenja koja nemaju poluacetalnu strukturu molekula<sup>95</sup>. Dehidrogenacija glukoze praćena je hemisorpcijom ostatka molekula glukoze, koji zauzimaju slobodna mesta na površini platine i dovode do pada



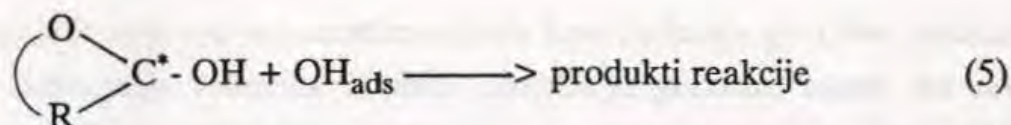
nestacionarne struje jonizacije vodonika. Struje oksidacije u vodoničnoj oblasti potencijala su na taj način povezane sa jonizacijom vodonika, dobijenog kao rezultat dehidrogenacije i katalitičkog raspada molekula glukoze<sup>94</sup>:



Prvobitni produkt adsorpcije je glukono- $\delta$ -lakton, koji hidrolizuje u glukonsku kiselinu i odlazi u rastvor. Glukonska kiselina je jedini rastvorni produkt reakcije dokazan eksperimentalno<sup>87,90</sup>. Glukono- $\delta$ -lakton, kao prvi adsorbovani produkt, podvrgava se daljem raspadu na površini elektrode. Kao isparljiv produkt reakcije na svim potencijalima dobija se  $\text{CO}_2$ , pri čemu u vodoničnoj oblasti potencijala u njegovom stvaranju učestvuje samo aldehidna grupa sa  $\text{C}_1$ -atoma. Upravo ovo govori o dekarboksilaciji prvog produkta adsorpcije.

Uklanjanje hemisorbovanog produkta sa površine u procesu oksidacije glukoze počinje u drugoj oblasti potencijala (oblast dvojnog sloja). U radu Vielstich-a<sup>90</sup> određen je broj elektrona utrošenih za oksidaciju hemisorbovane čestice računat na jedan molekul stvorenog  $\text{CO}_2$ ,  $e/\text{molekulu CO}_2 = 1,6 + 0,1$ , i broj elektrona za oksidaciju adsorbata po jednom adsorpcionom mestu na platini (određen po smanjenju adsorpcije vodonika),  $e/n_{\text{Pt}} = 1,2 + 0,3$ . Ove vrednosti pokazuju da glukono- $\delta$ -lakton ne može biti adsorbat, tj ne može biti vezan za površinu preko  $\text{C}_1$ -atoma, jer bi mu za to bio potreban veći broj elektrona, kako po adsorpcionom mestu, tako i za stvaranje molekula  $\text{CO}_2$ . Zbog toga autori<sup>90</sup> predlažu kao adsorbate produkte dublje oksidacije glukoze:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}$ , ili njihovu smešu. Ovo potvrđuje pretpostavke iz ranijih radova<sup>71</sup> da se u rastvorima glukoze kao adsorbat javlja  $(\text{CO}_2)_{\text{red}}$ . Struje oksidacije hemisorbovane čestice dobijene u ovoj oblasti potencijala slažu se sa strujama dobijenim za oksidaciju glukoze i glukonske kiseline iz rastvora. Oksidacijom glukonske kiseline dobija se  $\text{CO}_2$  i  $\text{HCOOH}$  (ili  $\text{HCOO}^-$  u neutralnim rastvorima), kao i formijat-jon, koji se za razliku od  $\text{CO}_2$  ne vidi masenom spektroskopijom.

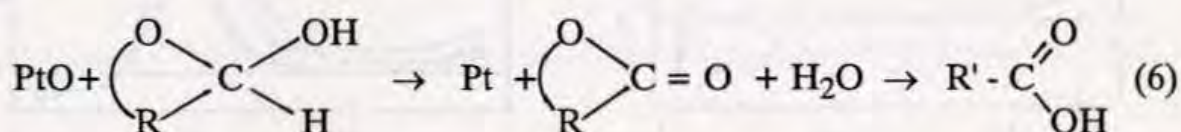
Pod stacionarnim uslovima anodnu struju određuje oksidacija hemisorbovanih čestica. U sporom stupnju reakcije ove čestice se oksidišu pomoću  $\text{OH}_{\text{ads}}$  nastalim iz vode<sup>89,94</sup>:



Sa porastom anodnog potencijala raste pokrivenost površine  $\text{OH}_{\text{ads}}$  česticama, a takodje i brzina ove reakcije, ali je u konačnom zbiru ograničavajući faktor ipak adsorpcija glukoze sa dehidrogenovanjem i njen katalitički raspad.

Pri potencijalu  $E > 0,8\text{V}$  usporava se proces oksidacije glukoze, usled sporije i adsorpcije i katalitičkog raspada glukoze, zbog hemisorpcije kiseonika na površini platine koji predstavlja smetnju za ovu reakciju.

Medjutim, sa većom pokrivenošću površine elektrode oksidom otvara se mogućnost za novu hemijsku površinsku reakciju (III oblast potencijala), između površinskog oksida i glukoze iz rastvora:



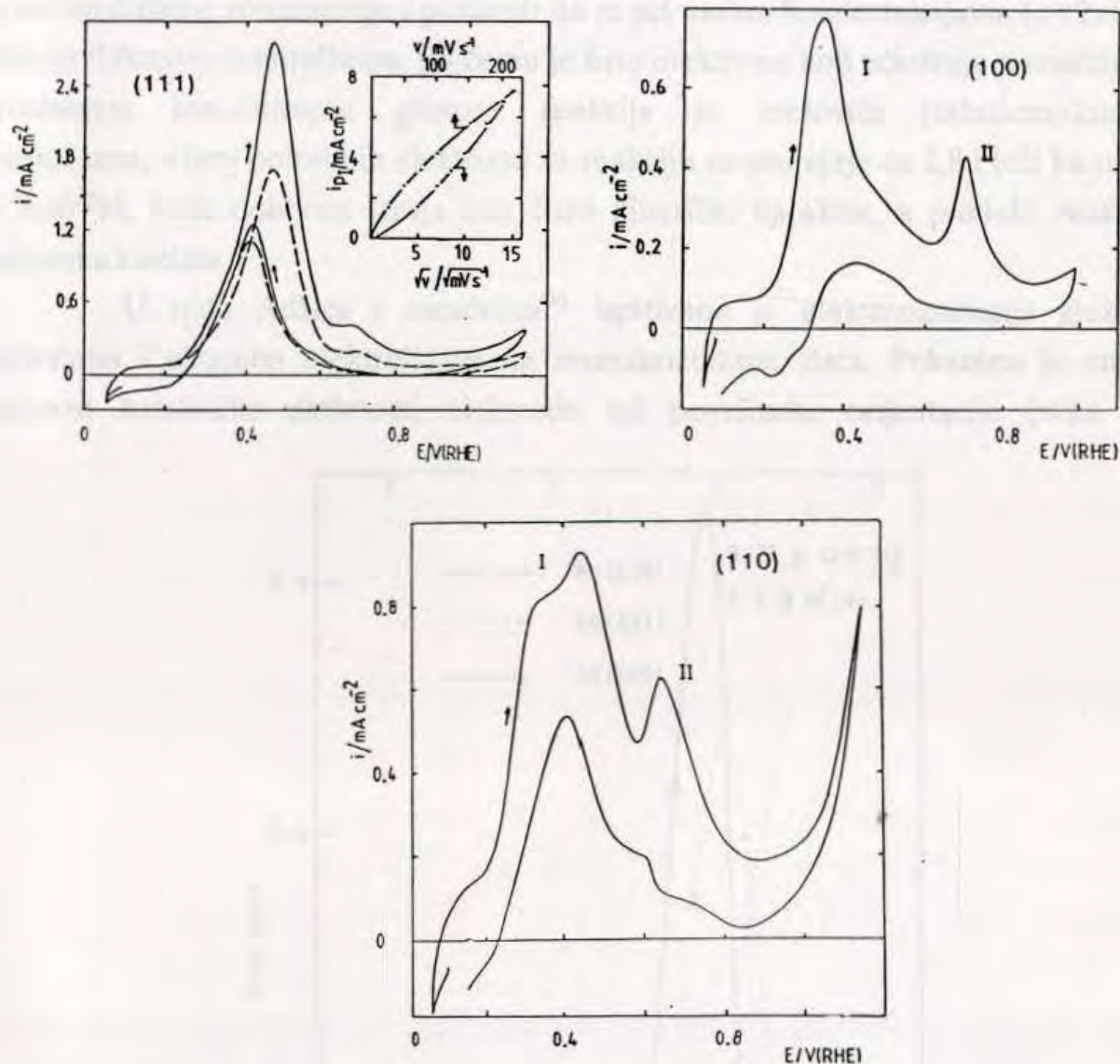
Posle trećeg strujnog maksimuma struja oksidacije glukoze opada, kao i u slučaju reakcija drugih organskih molekula, što je verovatno vezano sa prelaskom površinskog oksida u neko drugo kiseonično jedinjenje.

## 6.6. ELEKTROOKSIDACIJA GLUKOZE NA RAZLIČITIM ELEKTRODNIM POVRŠINAMA

Elektrooksidacija glukoze u vodenim rastvorima, kao i mnoge heterogene (elektro)katalitičke reakcije, vrlo je osetljiva na strukturu površine i materijal elektrode. Ideja da se koriste monokristalne elektrode kontrolisanih različito orijentisanih površina rodila se u pokušaju da se dobiju rezultati korisni kako za praktičnu primenu, tako i za rasvetljavanje adsorpcionog mehanizma.

Kokkinidis i saradnici<sup>98</sup> su pokazali postojanje strukturne zavisnosti ove reakcije, kao i to da su otrovi koji se stvaraju u ovoj reakciji slični onim dobijenim u reakciji oksidacije  $\text{HCOOH}$  (slika 25). Llorca i koautori<sup>126</sup> su u svom radu ispitivali oksidaciju glukoze na  $\text{Pt}(100)$  i vicinalnim ravnima u  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i u  $\text{HClO}_4$  u zavisnosti od načina pripreme monokristalnih površina. Budući da je poznato da struktura (100) površine značajno zavisi od načina pripreme elektrode, najveću aktivnost pokazala je elektroda (100) koja je posle žarenja hladjena u smeši  $\text{H}_2 + \text{Ar}$ . Autori su ukazali na postojanje dva reakciona puta oksidacije glukoze: jedan koji uključuje aktivne

intermedijere i drugi koji vodi stvaranju čestica otrova koje blokiraju površinu elektrode za dalju reakciju. Adsorpcija vodonika inhibira oksidaciju glukoze, izuzev na ravni Pt(100). Brzina reakcije na vicinalnim ravnima je proporcionalna broju (100) orijentisanih mesta na površini. Ovo objašnjavaju adsorpcijom vodonika na mestima sa četveroosnom simetrijom na ravni (100), koja ne sprečava glukozu da dodje u kontakt sa površinom.



Slika 25. Ciklični voltamogrami oksidacije D-glukoze na tri niskoindeksna monokristala platine u 0,1M HClO<sub>4</sub><sup>98</sup>.

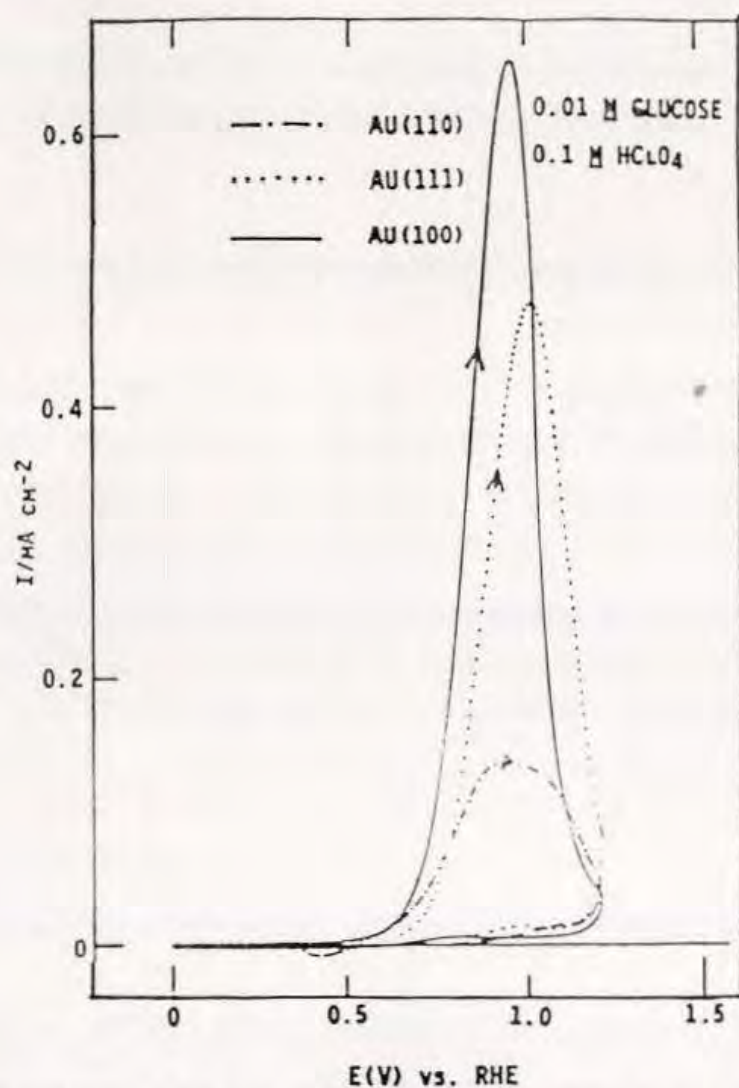
Tražeci najbolju elektrodu-katalizator Vassilyev i saradnici<sup>91,94</sup> su ispitivali oksidaciju glukoze na metalima VIII grupe, na Ag, Au i Cu, zatim na staklastom ugljeniku, ftalocijaninima i porfirinima Co, Mn i Fe nanetim na pirolitički grafit. Značajnije oksidacione struje dobijaju se na Ir i Rh (VIII grupa) i na Au i Cu.

U neutralnoj i alkalnoj sredini zlato se pokazalo kao najaktivniji katalizator za oksidaciju glukoze i samim tim kao najperspektivnija elektroda za izradu glukoznog

senzora. U radovima Nikolaeva<sup>92,94</sup> sistematski je ispitivana kinetika i mehanizam elektrooksidacije glukoze na zlatu u širokom opsegu koncentracija i pH rastvora. Pokazano je da je mehanizam oksidacije glukoze sličan mehanizmu oksidacije HCOOH i HCHO na toj elektrodi. Ispitivan je i uticaj Cl<sup>-</sup> jona i glukonske kiseline na ovu reakciju.

Larew i saradnici<sup>97,118</sup> su ispitivali koncentracionu zavisnost elektrooksidacije glukoze u alkalnim rastvorima na rotirajućoj zlatnoj elektrodi metodom ciklične voltametrije i pokazali da je pri malim koncentracijama ( $c < 2 \times 10^{-3} \text{M}$ ) reakcija difuziono kontrolisana, pri čemu je broj elektrona koji učestvuju u reakciji 8. Sa povećanjem koncentracije glukoze reakcija je mešovito (difuziono-kinetički) kontrolisana, a broj potrebnih elektrona za reakciju se smanjuje na 2,8 i teži ka  $n=2$  pri  $c > 3 \times 10^{-2} \text{M}$ , kada dobijena struja ima čisto kinetički karakter, a produkt reakcije je glukonska kiselina.

U radu Adžića i saradnika<sup>99</sup> ispitivana je elektrooksidacija glukoze u neutralnim i alkalnim elektrolitima na monokristalima zlata. Pokazana je značajna zavisnost katalitičke aktivnosti elektrode od površinske orijentacije (slika 26) i



Slika 26. Ciklični voltamogrami oksidacije glukoze na tri niskoindeksna monokristala zlata u 0,1M HClO<sub>4</sub><sup>127</sup>.

postojanje korelacije između veličine oksidacione struje i postojanja  $\text{Au(OH)}_{\text{ads}}$  čestice na površini elektrode, što potvrđuje predloženi mehanizam reakcije. Isti autori su ispitivali oksidaciju glukoze na monokristalima zlata i u  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i  $\text{HCl}$  i pokazali da je ova reakcija delimično ili potpuno inhibirana u kiseloj sredini zbog specifične adsorpcije anjona<sup>127</sup>.

Sva do sada objavljena, ovde ukratko prikazana istraživanja, ipak nisu u potpunosti razjasnila mehanizam reakcije elektrohemijske oksidacije glukoze. To nas je navelo da pokušamo da ovaj problem dodatno osvetlimo koristeći monokristalne platinske elektrode niskih i visokih Millerovih indeksa.

## 2.1. PRIPREMA VODE I RAŠTVOBA

Reagensi za kristale su najviše pripremljeni iz pH 10-12, a voda dobijena iz destilovane vode. Jednokratna destilovana voda je pročišćavana kroz Millipore membranirane filtere, a zatim kroz aktivni ugljen, specifična otpornost  $18\text{M}\Omega$ , još dva puta je destilovana, prvi put u vakuumu rastvorom permutanata, a drugi put bez filtera. Na ovaj način se eliminišu sve nečistoće iz vode, naročito organske prirode.

Maseć elektroliti su proizvedeni od koncentrovanog kiselina  $\text{HClO}_4$  (Merck, 70%), natrijum od granula  $\text{NaOH}$  (Barber's Chemicals, Phillipsburg, NY) i to u koncentraciji od  $0.1\text{M}$ . U masećim elektrolitima su takođe prisutni natrijum koji se koristi.

- D-glukoz (Merck, 99%)
- D-glukoz-1- $\beta$ -D (destarizovana glukoza sa 99% čistoće) (D; Aldrich Chemical Company, Inc.)
- D-fruktosa (Merck - for Biochemical and Microbiological Studies)
- glukozaminska (Merck - for Biochemical and Microbiological Studies)
- glukonska kiselina (Merck - for Biochemical and Microbiological Studies)

## 7. OPIS EKSPERIMENTA

U ovom radu vršena su ispitivanja oksidacije D-glukoze i niza srodnih molekula na 3 niskoindeksna i 12 visokoindeksnih monokristala platine u 0,1M HClO<sub>4</sub> i 0,1M NaOH. Eksperimenti su radjeni u ćeliji sa meniskom, pri čemu je kvalitet površine elektrode proveravan snimanjem osnovne krive za hemisorpciju vodonika u nosećem elektrolitu, pre dodatka molekula koji se ispituje u rastvor. Elektrode su unošene u ćeliju pod naponom da bi se zatim potencijal menjao prvo u katodnu, a potom u anodnu stranu. Sniman ju obavezno prvi ciklus, a u nekim slučajevima i naredni ciklusi.

Svi eksperimenti su izvodjeni u atmosferi azota, koji je prethodno prečišćen prevodjenjem preko bakarnih opiljaka koji se greju, a zatim kroz molekulska sita raznih granulacija.

Za ispitivanje oksidacionih i adsorpcionih procesa korišćene su standardne potenciodinamičke i potenciostatske tehnike. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi.

### 7.1. PRIPREMA VODE I RASTVORA

Rastvori sa kojima je radjeno pravljeni su od ultračiste vode dobijene na sledeći način: jedanput destilovana voda je propuštana kroz Millipore jonoizmenjivačke kolone, a zatim tako dobijena voda, specifične otpornosti 18MΩ, još dva puta je destilisana, prvi put u baznom rastvoru permanganata, a drugi put bez ičega. Na ovaj način se uklanjaju sve nečistoće iz vode, naročito organske prirode.

Noseći elektroliti su pravljeni od koncentrovane kiseline HClO<sub>4</sub> (Merck, pa.), odnosno od granula NaOH (Barker's Chemicals, Phillipsburg, NY.) i to u koncentraciji od 0,1M. U nosećim elektrolitima su lako rastvarani molekuli koji se ispituju:

- D-glukoza (Merck, pa.);
- D-glukoza-1-d (deuterisana glukoza sa 98 atom % D; Aldrich Chemical Company, Inc.),
- D-fruktoza (Merck - fur Biochemische und Mikrobiologische Zwecke),
- glukonolakton (Merck - fur Biochemische Zwecke) i
- glukonska kiselina (Merck - zur Synthese, 50% rastvor u vodi).

## 7.2. PRIPREMA MONOKRISTALNIH POVRŠINA

Cilindrične monokristalne platinske elektrode ( $R=5\text{mm}$  i  $R=8\text{mm}$ ) su kupljene od Metal Crystals and Oxides, Ltd. (Cambridge, England), uz garantovanu 5N čistoću. Orijehtacija svake elektrode je utvrđena Laue-ovom difrakcijom sa greškom do  $0,5^\circ$ .

Jedna osnova cilindričnih elektroda je prvo mehanički polirana do sjaja ogledala pomoću dijamantskih pasta različitih granulacija ( $3, 1$  i  $1/4\mu\text{m}$ ), a zatim i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pastom granulacije  $0,05\mu\text{m}$ . U toku eksperimentalnog rada pokazalo se da je neophodno ispolirati i cilindrični deo elektroda da ne bi dolazilo do puzanja elektrolita uz cilindar elektrode. Na taj način se neželjeno "spuštanje" voltamograma svodi na najmanju moguću meru. Tako ispolirane elektrode su zatim čišćene oko 5min u ultrazvučnom kupatilu da bi se odstranile nečistoće organske prirode. Na drugu, nepoliranu osnovu platinskog cilindra, tačkasto je zavarena platinska žica radi lakšeg ostvarivanja kontakta sa elektrodom. Tako pripremljena elektroda je smeštena u odgovarajući teflonski nosač, kroz koji je provučena cevčica od  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

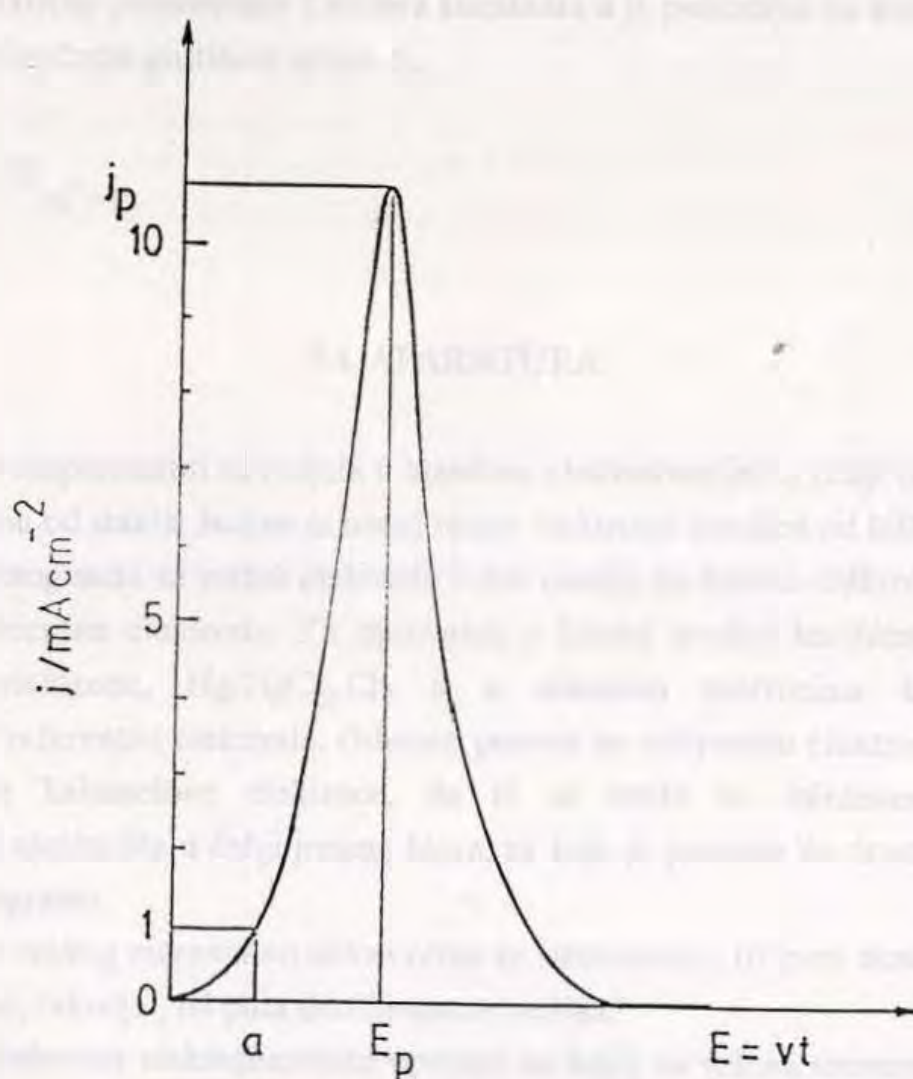
Pre svakog eksperimenta monokristalne elektrode su pripremane Clavilier-ovom metodom<sup>23</sup>, modifikovanom od strane Markovića i saradnika<sup>27</sup>. Elektrode su žarene oko 30min u vodonik-vazduh plamenu na oko  $1100^\circ\text{C}$ . Užarena elektroda, odmah nakon izvlačenja iz plamena, prenošena je u zatvorenu kvarcnu cev kroz koju je prodivavan prečišćeni vodonik. Nakon hladjenja u struji vodonika od oko 30-40s, što zavisi od mase kristala, na još toplu površinu elektrode pipetom je stavljena kap vode radi zaštite od kontaminacije iz vazduha. Tako pripremljena elektroda je zatim brzo prenošena u ćeliju za merenje. Kontakt površine elektrolita u ćeliji i kapi vode na površini elektrode ostvaren je pri potencijalu od  $0,05\text{V}$  vs. SHE, čime je izbegnuta mogućnost neželjenih oscilacija potencijala. Pokazalo se da vreme svakog narednog žarenja jedne iste elektrode u seriji eksperimenata ne mora biti veće od 10min, jer se i dužim žarenjem dobijaju identični rezultati.

## 7.3. TEHNIKE MERENJA

Poznato je da je mehanizam elektrohemijske reakcije u opštem slučaju složen i da obično predstavlja kombinaciju hemijskih i elektrohemijskih stupnjeva, a da se pri tom na može izbeći ni adsorpcija učesnika reakcije, kao i intermedijera, na površini elektrode. Ciklična voltametrija, kao jedna od najjednostavnijih mernih tehnika, u svim ovim slučajevima priža korisne informacije o ispitivanoj reakciji.

Kod ciklične voltametrije elektrodni potencijal  $E$  kontinualno se menja određenom brzinom između dve potencijalne granice, pri čemu se registruje dobijeni strujni odgovor, koji je zbir faradejskog procesa koji se dešava na radnoj elektrodi i struje usled naelektrisanja dvosloja. Linearno rastući potencijal po dostizanju određene vrednosti menja smer i počinje istom brzinom da se smanjuje do početne vrednosti, što znači da je ulazni signal trougaoni talas potencijala, a odziv sistema je složena  $j$ - $E$  kriva. Tako dobijena  $j$ - $E$  kriva, tj voltamogram, odražava specifičnosti posmatrane reakcije.

Analizom oblika i značajnih tačaka cikličnog voltamograma (slika 27) mogu se doneti konkretni zaključci o ispitivanoj elektrodnoj reakciji, pošto voltamogram pruža kvantitativne podatke o vrednostima strujnog maksimuma -  $j_p$  i potencijala na kome se on javlja -  $E_p$ , kao i o vrednosti Tafelove konstante  $a$ . Od brzine promene potencijala sa vremenom na odgovarajući način zavisi svaki od ovih parametara. Na osnovu dobijenih vrednosti može se izvesti zaključak o reverzibilnosti ili ireverzibilnosti proučavane elektrohemijske reakcije, u koliko stupnjeva se reakcija odigrava, o katalitičkoj sposobnosti ispitivane elektrode, itd. Brzina promene potencijala u velikoj većini eksperimenata je bila  $50\text{mVs}^{-1}$ .



Slika 27. Teorijska potenciodinamička  $j$ - $E$  kriva.



Potencijal strujnog maksimuma je kompleksna veličina koja zavisi od niza različitih parametara sistema kao što su: koncentracija ispitivane supstance u rastvoru, brzina promene potencijala, difuziona ograničenja, itd. Zbog toga je pri ispitivanju katalitičke sposobnosti površina bolje uzimati u razmatranje početne delove potenciodinamičkih krivih.

Zavisnost gustine struje od potencijala opisuje empirijski izvedena Tafelova jednačina:

$$E = a + b \log j \quad (7)$$

pri čemu je

$$a = E^0 - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left( \frac{j^0}{j_u} \right) \quad (8)$$

Tafelova konstanta  $a$  očigledno je fundamentalna karakteristika sistema, jer u sebi sadrži termodinamičku veličinu  $E^0$ , koja je odraz Gibsove energije procesa, i kinetičku veličinu  $j^0$ , koja predstavlja brzinu reakcije. Ujedno se vidi da ove dve veličine uvek idu zajedno, te da se ne mogu razdvojiti bez dodatnih pretpostavki.

Praktično posmatrano Tafelova konstanta  $a$  je potencijal na kome se reakcija odigrava sa jediničnom gustinom struje, tj.

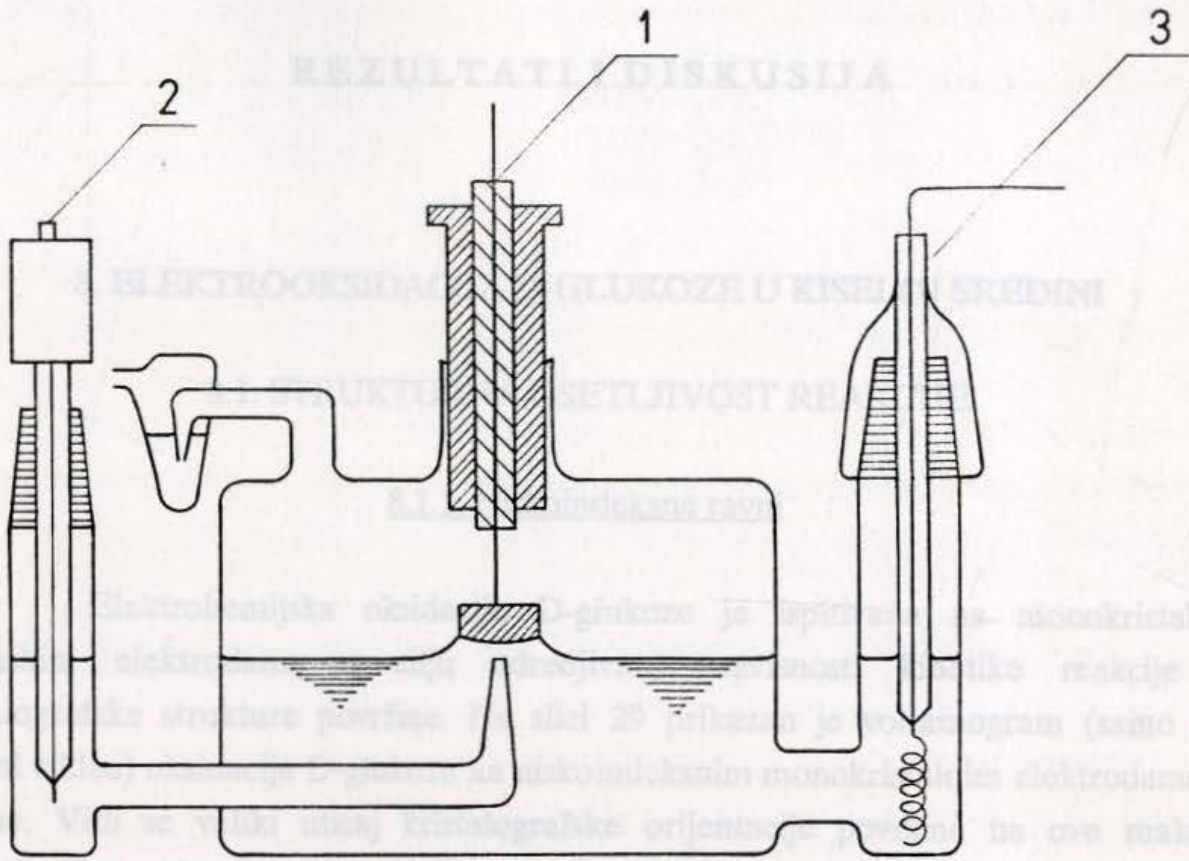
$$a = E_{j/j^0=1} \quad (9)$$

#### 7.4. APARATURA

Svi eksperimenti su radjeni u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji (slika 28), koja je cela izradjena od stakla. Jedino je nosač radne elektrode izradjen od teflona. Ćelija se sastoji od glavnog suda za radnu elektrodu i dva manja, za kontra elektrodu (platinska žica) i za referentnu elektrodu. Za ispitivanja u kiseloj sredini korišćena je zasićena kalomelova elektroda,  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2, \text{Cl}^-$ , a u alkalnim rastvorima korišćena je  $\text{Hg}/\text{HgO}, \text{OH}^-$  referentna elektroda. Odvojen prostor za referentnu elektrodu izradjen je naročito zbog kalomelove elektrode, da bi se svela na minimum mogućnost kontaminacije elektrolita u ćeliji jonima hlora, za koje je poznato da drastično utiču na izgled voltamograma.

Pre svakog merenja svi delovi ćelije su iskuvavani u tri puta destilovanoj vodi, a zatim ispirani, takodje , tri puta destilovanom vodom.

Standardna elektrohemijska oprema na kojoj su vršena merenja sastojala se od potenciozata/galvanostata PAR 273 i XY- pisača Houston Instrument Model 200.



**Slika 28.** Elektrohemijaska ćelija: 1. radna elektroda u teflonskom nosaču; 2. referentna elektroda u posebnom sudu 3. kontra Pt elektroda;

Reakcija na ravninama Pt(100) i Pt(110) se odvija u relativno širokom opsegu potencijala, pri čemu je na Pt(100) dobijen isti potencijal  $E_{p1} = 0,45V$  kao i na Pt(110) nešto manje nego na Pt(100). Na Pt(100) dobijene su struje  $i_{p1} = 0,77mAcm^{-2}$  i  $i_{p2} = 0,42mAcm^{-2}$ , dok je na Pt(110) dobijeno  $i_{p1} = 0,6mAcm^{-2}$  i  $i_{p2} = 0,3mAcm^{-2}$ . Na ravni Pt(111) reakcija se odvija u nešto užem opsegu potencijala, pri čemu se dobija jedan maksimum struje  $i_p = 4,6mAcm^{-2}$  na  $E_p = 0,45V$ . Gornja potencijalna granica u svim eksperimentima je bila  $E = 0,85V$  da bi se sprečilo restrukturiranje monokristalne površine formiranjem oksida na njoj. U katodnom pravcu promene potencijala dobijena je manja struja što može ukazivati na to da na početku formiranja oksida ne dolazi do aktiviranja elektrode, što je inače slučaj kod reakcija drugih malih organskih molekula<sup>29</sup>.

Rezultati dobijeni na ravninama Pt(100) i Pt(110) su u dobroj saglasnosti sa rezultatima Kulkarnija i saradnika<sup>28</sup>. Razlike su primećene na ravni Pt(111). Njihova elektroda je mnogo manje aktivna od naše. Rezultati dobijeni na ravninama sa malom gustinom stepenica, kao što su vicinalne ravnine (755) i (332), pokazuju značajno smanjenje aktivnosti ravni (111) površine. Kriva adsorpcije vođosnika na ravni Pt(111) koju su dali Lacey i saradnici<sup>30</sup> ukazuje na prisustvo malog broja stepenica na površini što je verovatno posledica načina pripreme elektrode. Ovo je najverovatnije uzrok manje aktivnosti njihove elektrode Pt(111).

## REZULTATI I DISKUSIJA

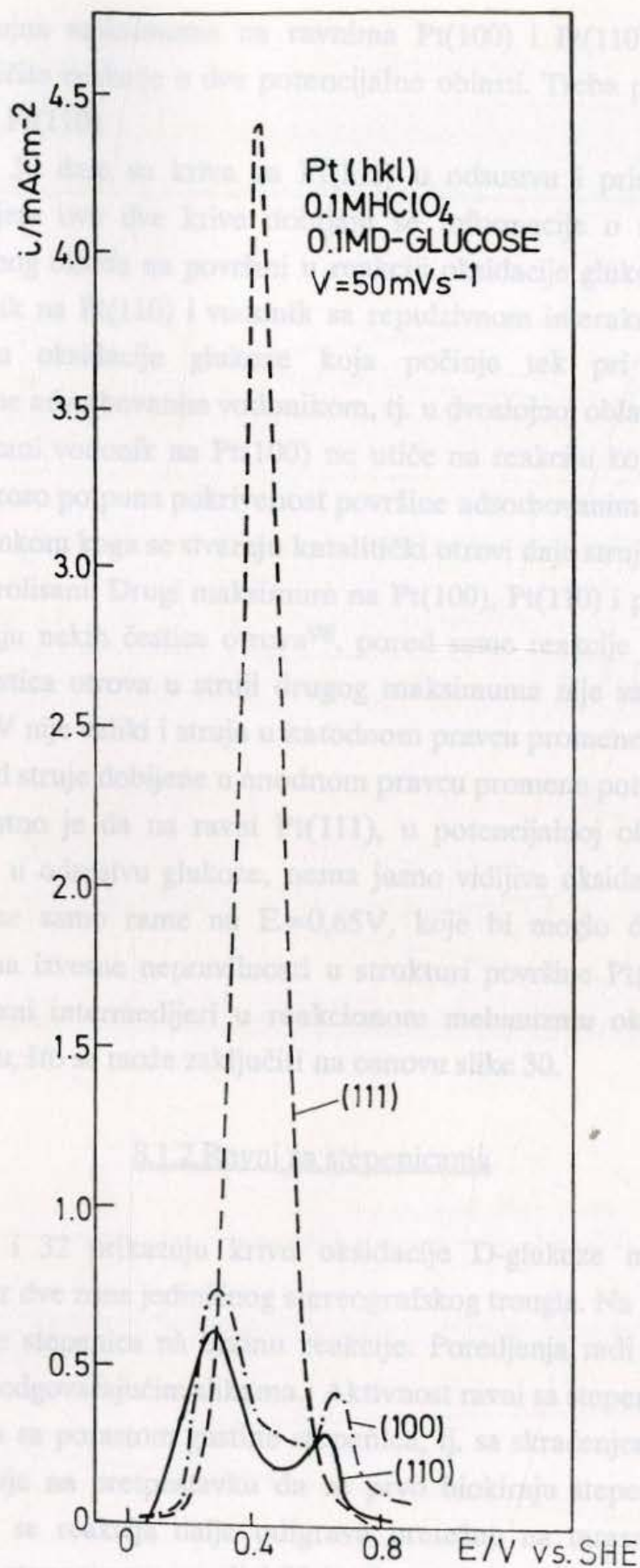
### 8. ELEKTROOKSIDACIJA D-GLUKOZE U KISELOJ SREDINI

#### 8.1. STRUKTURNA OSETLJIVOST REAKCIJE

##### 8.1.1. Niskoindeksne ravni

Elektrohemijska oksidacija D-glukoze je ispitivana na monokristalnim platinskim elektrodama u cilju odredjivanja zavisnosti kinetike reakcije od kristalografske strukture površine. Na slici 29 prikazan je voltamogram (samo prvi anodni ciklus) oksidacije D-glukoze na niskoindeksnim monokristalnim elektrodama od platine. Vidi se veliki uticaj kristalografske orijentacije površine na ovu reakciju. Reakcija na ravnima Pt(100) i Pt(110) se odvija u relativno širokom opsegu potencijala, pri čemu se dobijaju po dva dobro definisana strujna maksimuma na približno istim potencijalima  $E_{p1}=0,25V$  i  $E_{p2}=0,67V$ , ali su maksimalne struje dobijene na Pt(110) nešto manje nego na Pt(100). Na Pt(100) dobijene su struje  $i_{p1}=0,77mAcm^{-2}$  i  $i_{p2}=0,42mAcm^{-2}$ , dok je na Pt(110) dobijeno  $i_{p1}=0,6mAcm^{-2}$  i  $i_{p2}=0,3mAcm^{-2}$ . Na ravni Pt(111) reakcija se odvija u nešto užem opsegu potencijala, pri čemu se dobija jedan maksimum struje  $i_p=4,4mAcm^{-2}$  na  $E_p=0,45V$ . Gornja potencijalna granica u svim eksperimentima je bila  $E=0,85V$  da bi se sprečilo restrukturiranje monokristalne površine formiranjem oksida na njoj. U katodnom pravcu promene potencijala dobijena je manja struja što nam ukazuje na to da na početku formiranja oksida ne dolazi do aktiviranja elektrode, što je inače slučaj kod reakcija drugih malih organskih molekula<sup>29</sup>.

Rezultati dobijeni na ravnima Pt(100) i Pt(110) su u dobroj saglasnosti sa rezultatima Kokkinidis-a i saradnika<sup>98</sup>. Razlike su primećene na ravni Pt(111). Njihova elektroda je mnogo manje aktivna od naše. Rezultati dobijeni na ravnima sa malom gustinom stepenica, kao što su vicinalne ravni (755) i (332), pokazuju značajno smanjenje aktivnosti ravne (111) površine. Kriva adsorpcije vodonika na ravni Pt(111) koju su dali Lamy i saradnici<sup>98</sup> ukazuje na prisustvo malog broja stepenica na površini, što je verovatno posledica načina pripreme elektrode. Ovo je najverovatnije uzrok manje aktivnosti njihove elektrode Pt(111).



Slika 29. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(hkl) u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Ovako velika aktivnost ravni Pt(111) čini je vrlo interesantnom za izradu senzora za ispitivanje koncentracije glukoze u krvi i verovatno za primenu u specifičnim gorivnim spregovima.

Dva strujna maksimuma na ravnima Pt(100) i Pt(110) jasno ukazuju na postojanje dve različite reakcije u dve potencijalne oblasti. Treba primetiti da reakcija prvo kreće na ravni Pt(110).

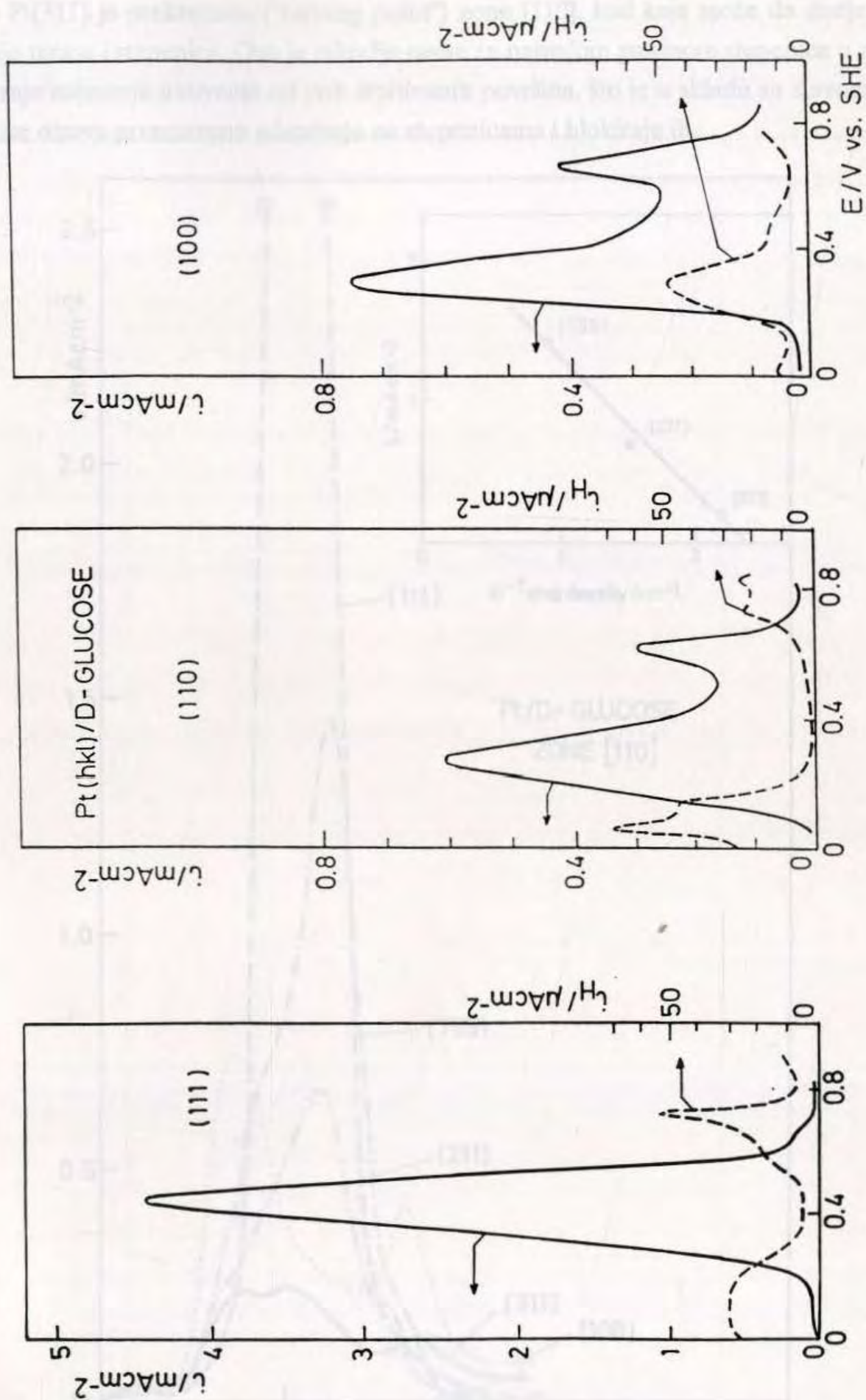
Na slici 30 date su krive za Pt(hkl) u odsustvu i prisustvu D-glukoze u rastvoru. Poredjenjem ove dve krive dobijaju se informacije o ulozi adsorbovanog vodonika i formiranog oksida na površini u reakciji oksidacije glukoze. Pokazalo se da slabo vezani vodonik na Pt(110) i vodonik sa repulzivnom interakcijom na Pt(111)<sup>128</sup> sprečavaju reakciju oksidacije glukoze koja počinje tek pri malim stepenima pokrivenosti površine adsorbovanim vodonikom, tj. u dvoslojnoj oblasti.

Jako vezani vodonik na Pt(100) ne utiče na reakciju koja počinje u oblasti potencijala gde je skoro potpuna pokrivenost površine adsorbovanim vodonikom. Proces oksidacije glukoze tokom koga se stvaraju katalitički otrovi daje strujne maksimume koji nisu difuziono kontrolisani. Drugi maksimum na Pt(100), Pt(110) i polikristalnoj platini predstavlja oksidaciju nekih čestica otrova<sup>98</sup>, pored same reakcije oksidacije glukoze. Udeo oksidacije čestica otrova u struji drugog maksimuma nije sasvim razumljiv, jer maksimum na 0,65V nije veliki i struja u katodnom pravcu promene potencijala, na sve tri ravni, je manja od struje dobijene u anodnom pravcu promene potencijala.

Interesantno je da na ravni Pt(111), u potencijalnoj oblasti gde se javlja "leptir" strujni talas u odsustvu glukoze, nema jasno vidljive oksidacije čvrsto vezanih čestica. Pojavljuje se samo rame na  $E=0,65V$ , koje bi moglo da ukazuje na ovu oksidaciju ili pak, na izvesne nepravilnosti u strukturi površine Pt(111). Adsorbovani vodonik i jako vezani intermedijeri u reakcionom mehanizmu oksidacije D-glukoze imaju značajnu ulogu, što se može zaključiti na osnovu slike 30.

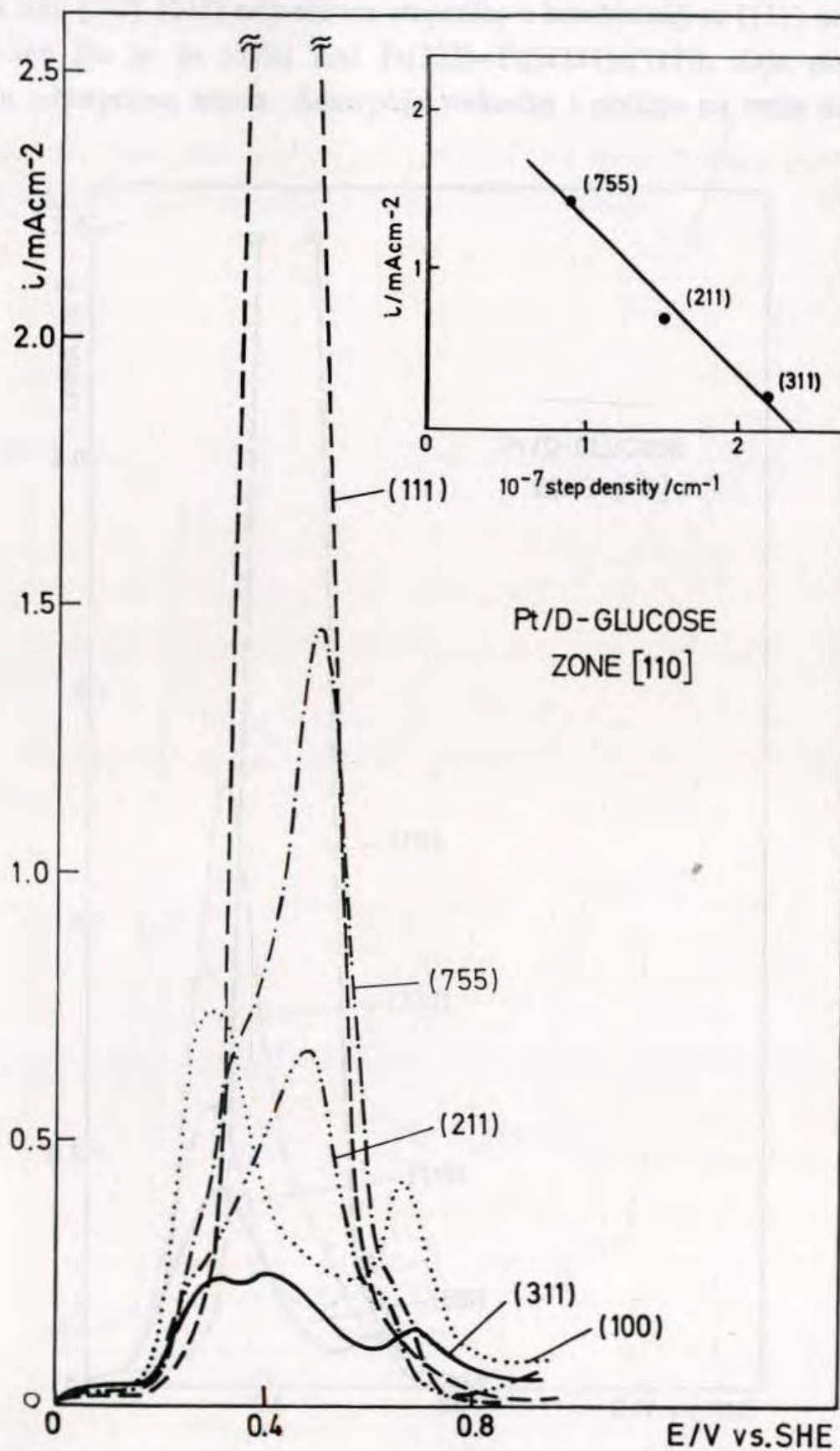
### 8.1.2. Ravni sa stepenicama

Slike 31 i 32 prikazuju krive oksidacije D-glukoze na ravni Pt(111) i vicinalnim ravnima iz dve zone jediničnog stereografskog trougla. Na ovim slikama jasno se vidi uticaj gustine stepenica na brzinu reakcije. Poredjenja radi date su i krive za Pt(100) i Pt(110) na odgovarajućim slikama. Aktivnost ravni sa stepenicama iz zone [110] linearno opada sa porastom gustine stepenica, tj. sa skraćanjem terasa (insert na slici 31). Ovo ukazuje na pretpostavku da se prvo blokiraju stepenice jako vezanim intermedijerima, pa se reakcija dalje odigrava pretežno na terasama. Sve tri krive dobijene za ravni sa stepenicama na slici 31 imaju rame na potencijalu od 0,25 - 0,3V. Početak reakcije je pomeren u negativnu stranu u odnosu na ravan Pt(111). Obe ove osobine verovatno su vezane sa malim pomerajem u negativnu stranu potencijala adsorpcije vodonika na sve tri ravni sa stepenicama u poredjenju sa Pt(111) (slika 39).



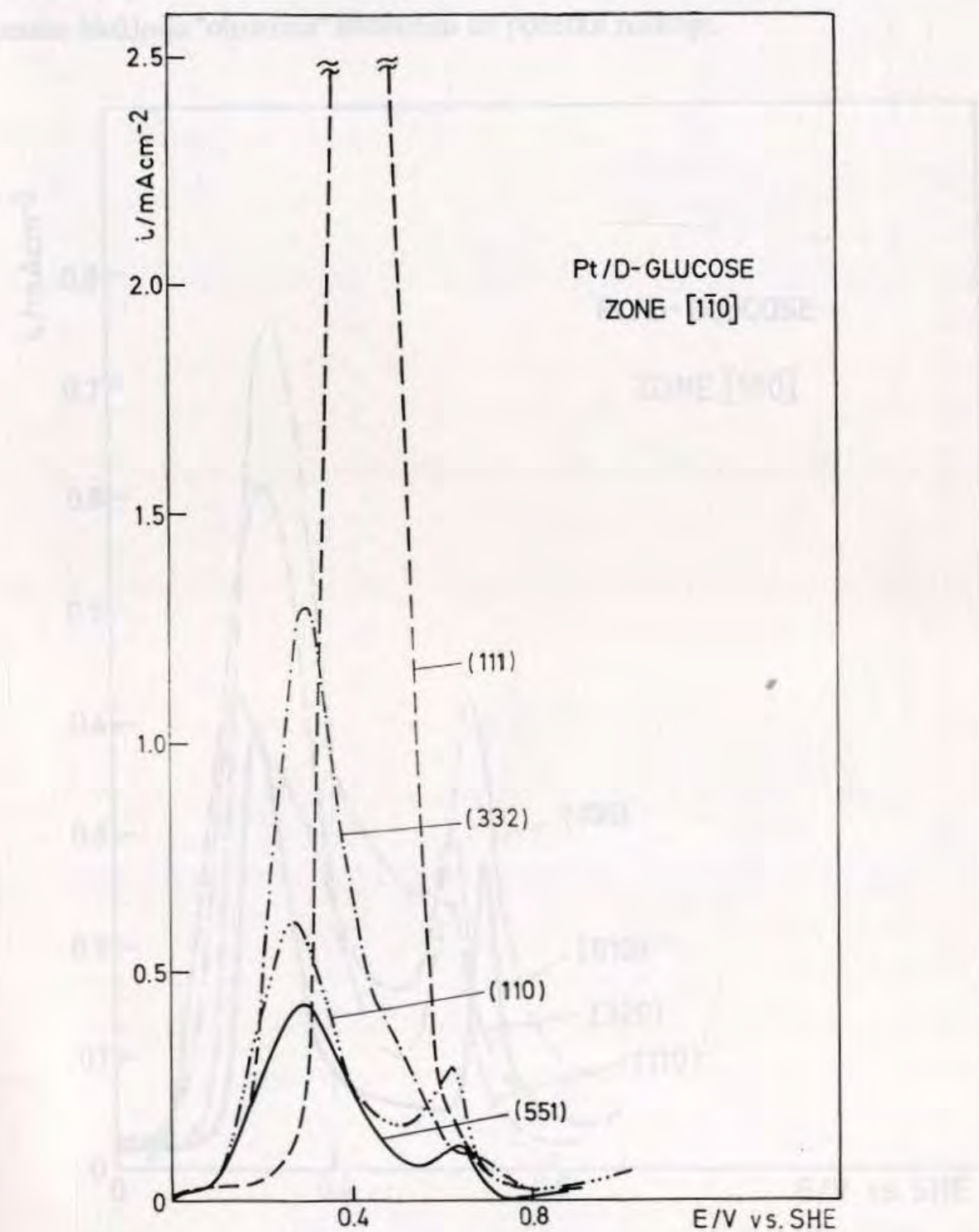
Slika 30. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(hkl) (—) i odgovarajuća adsorpcija vodonika (- - -) u 0,1M  $\text{HClO}_4$ .

Ravan Pt(311) je prekretnica ("turning point") zone [110], kod koje može da dodje do inverzije terasa i stepenica. Ovo je takodje ravan sa najvećom gustinom stepenica u zoni i pokazuje najmanju aktivnost od svih ispitivanih površina, što je u skladu sa stavom da se čestice otrova prvenstveno adsorbuju na stepenicama i blokiraju ih.



Slika 31. Oksidacija 0,1M D-glukoze na monokristalima Pt sa stepenicama iz zone [110] u 0,1M  $HClO_4$ . Insert: zavisnost veličine strujnog maksimuma od gustine stepenica.

U zoni  $[1\bar{1}0]$ , na ravni  $\text{Pt}(332)=\text{Pt}[6(111)\times(111)]$  dobija se znatno manji strujni maksimum nego na ravni  $\text{Pt}(111)$ . Interesantno je i da je početak reakcije pomeren ka negativnijim potencijalima za skoro 150mV (slika32). Ovo je verovatno posledica pomerene adsorpcije vodonika u negativnu stranu u odnosu na  $\text{Pt}(111)$  (slika 39) kao i u zoni  $[110]$ .  $(111)$  orijentisane stepenice u kombinaciji sa  $(111)$  orijentisanim terasama, kao što je to slučaj kod  $\text{Pt}(332)=\text{Pt}[6(111)\times(111)]$ , daje ustvari  $(110)$  orijentisana adsorpciona mesta. Adsorpcija vodonika i počinje na ovim mestima, na



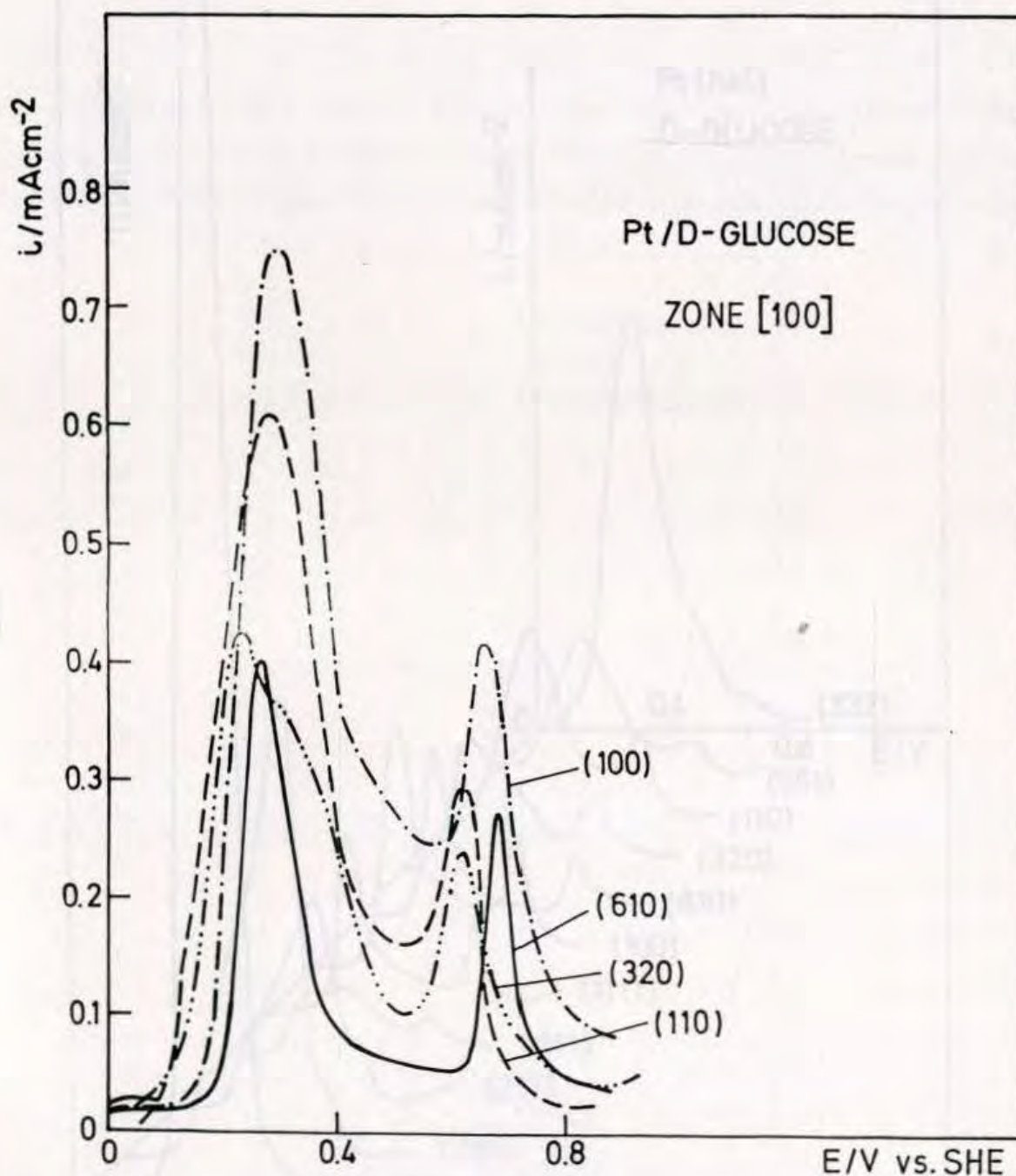
Slika 32. Oksidacija 0,1M D-glukoze na monokristalima Pt sa stepenicama iz zone  $[1\bar{1}0]$  u 0,1M  $\text{HClO}_4$ .



najnegativnijem potencijalu u poredjenju sve tri niskoindeksne ravni (slike 30 i 39). Prema tome, vodonik se desorbuje na negativnijem potencijalu nego što je to slučaj kod ravni Pt(111) i time olakšava početak reakcije oksidacije glukoze.

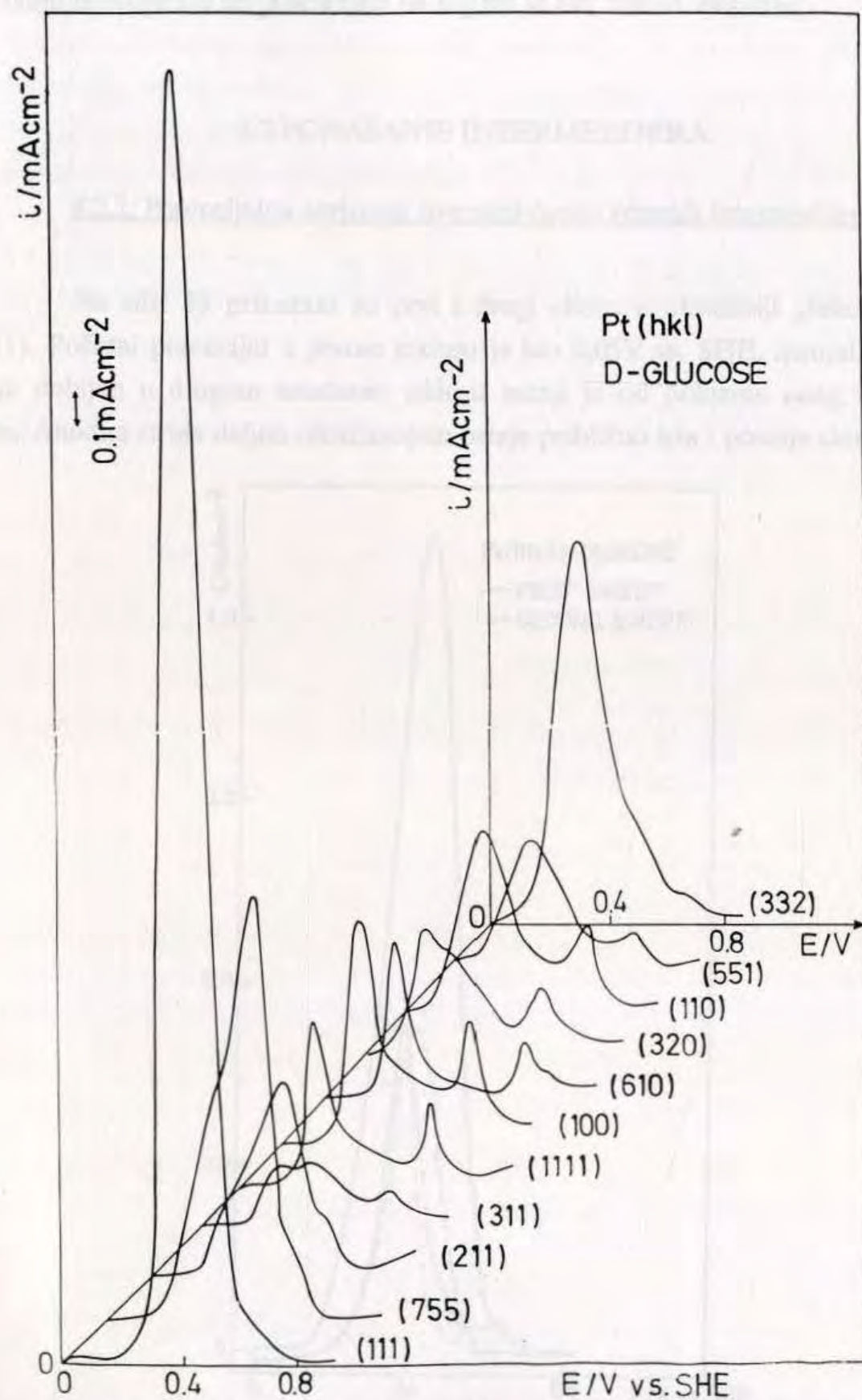
Ravan Pt(551)=Pt[3(110)x(111)] pokazuje manju aktivnost od Pt(110), verovatno zbog adsorpcije otrova na stepenicama.

Ravni vicinalne površini Pt(100), tj. ravni Pt(610)=Pt[(100)x(100)] i Pt(11,1,1)=Pt[6(100)x(111)] pokazuju manju aktivnost od ravnog (100) kristala. Ovo važi za sve ispitivane ravni iz [100] zone (slika 33) i ide u prilog pretpostavci da se stepenice blokiraju "otrovima" stvorenim na početku reakcije.



Slika 33. Oksidacija 0,1M D-glukoze na monokristalima Pt sa stepenicama iz zone [100] u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Na slici 34 prikazani su prvi anodni ciklusi u oksidaciji D-glukoze na svih 11 ispitivanih monokristalnih površina. Kao što se i očekivalo, vidi se uticaj kristalografske orijentacije na tok reakcije. Svaka ravan ima različita elektrohemijška svojstva i ponaša se kao posebna elektroda u reakciji.



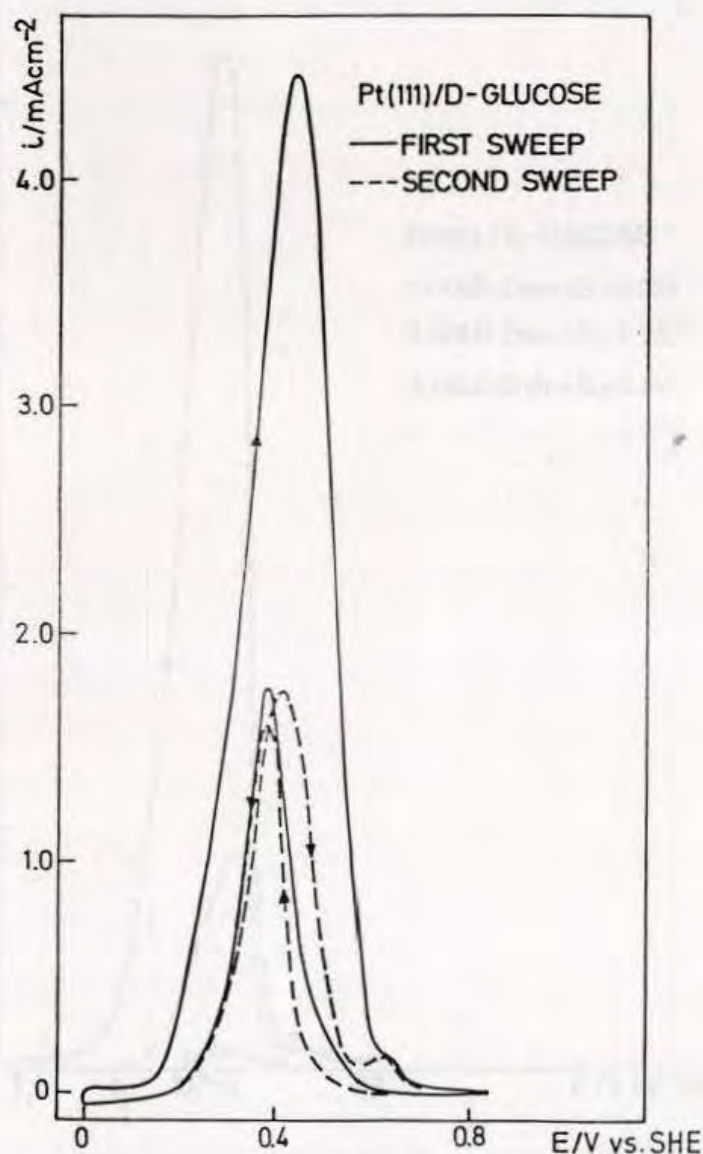
Slika 34. Anodne polarizacije za oksidaciju 0,1M D-glukoze na monokristalnim Pt elektrodama u 0,1M HClO<sub>4</sub>. Orijentacija monokristala data je na slici.

Slike 31-34 jasno pokazuju da je oksidacija D-glukoze na Pt izrazito zavisna od simetrije mesta na površini, tj. od orijentacije terasa i stepenica i od gustine stepenica. One takodje pokazuju da se čestice čvrsto vezanih intermedijera prvenstveno adsorbuju na stepenicama koje su energetski povoljnija mesta za adsorpciju i blokiraju ih za dalju reakciju sve do potencijala na kojima se ovi "otrovi" oksidišu.

## 8.2.PONAŠANJE INTERMEDIJERA

### 8.2.1. Potencijalna zavisnost stvaranja čvrsto vezanih intermedijera

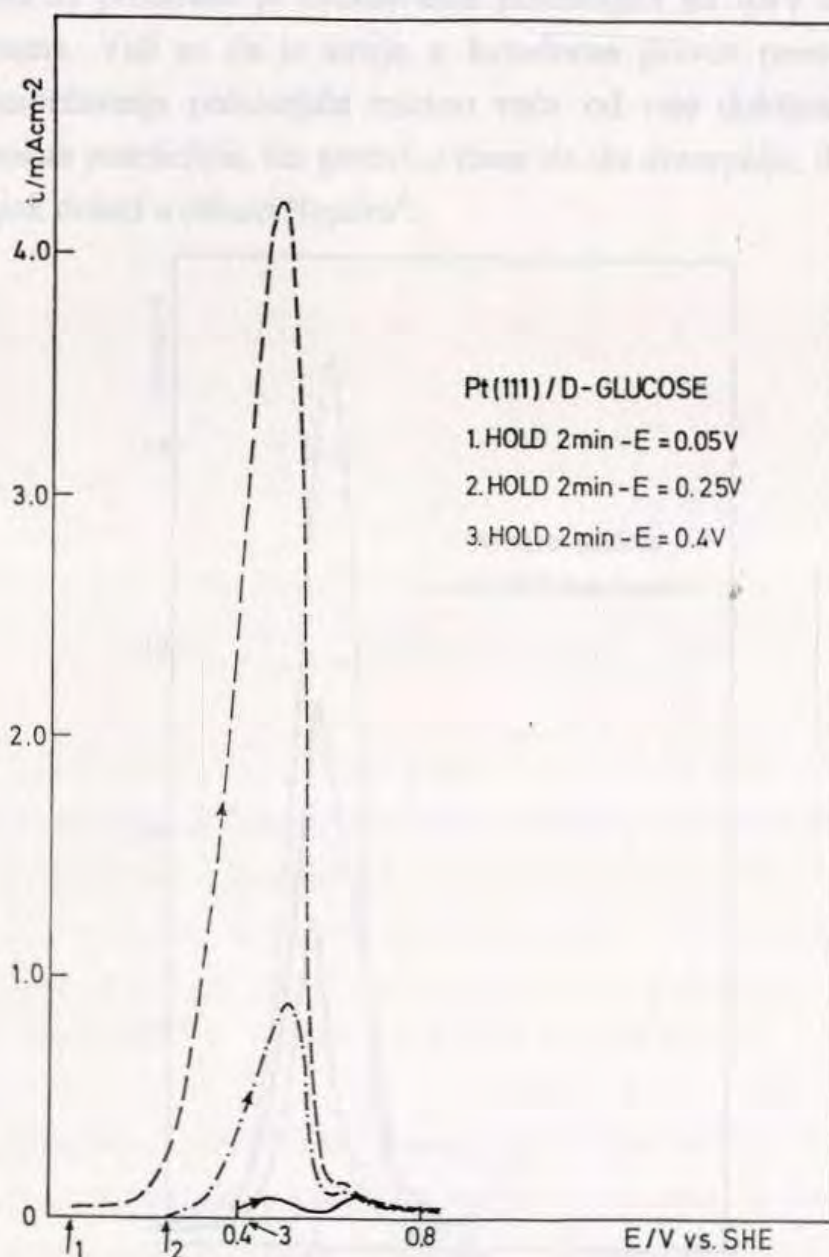
Na slici 35 prikazani su prvi i drugi ciklus u oksidaciji glukoze na ravni Pt(111). Početni potencijal u prvom ciklusu je bio 0,05V vs. SHE. Strujni maksimum, koji je dobijen u drugom anodnom ciklusu manji je od polovine onog dobijenog u prvom. Anodna struja daljim cikliziranjem ostaje približno ista i postaje skoro identična



Slika 35. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M HClO<sub>4</sub>: prvi (—) i drugi (- - -) ciklus.

struji koja se dobija u katodnom pravcu promene potencijala. Struja u katodnom pravcu promene potencijala se cikliziranjem mnogo ne menja. Ove krive ukazuju na to da se u toku oksidacije D-glukoze stvaraju neke čestice koje se adsorbuju i znatno smanjuju aktivnost ravni Pt(111), kao i na to da se one ne oksidišu u oblasti potencijala gde se javlja "leptir" strujni maksimum. Verovatno je položaj tih čestica na površini takav da stvaraju sterne smetnje za prilaz aktivnih molekula, ali sa druge strane veza sa površinom nije dovoljno čvrsta da bi moglo da dodje do njihove oksidacije. Približno jednake katodne i anodne struje ovo potvrđuju. To bi značilo da se rame može pripisati strukturnim nepravilnostima površine (111).

Slika 36 daje više informacija o potencijalu na kome dolazi do stvaranja čvrsto vezanih intermedijera. Potencijal je zadržavan po 2min na 0,05V, 0,25V i 0,4V. Sa slike se uočava da se "otrovi" u reakciji ne stvaraju u potencijalnoj oblasti adsorpcije

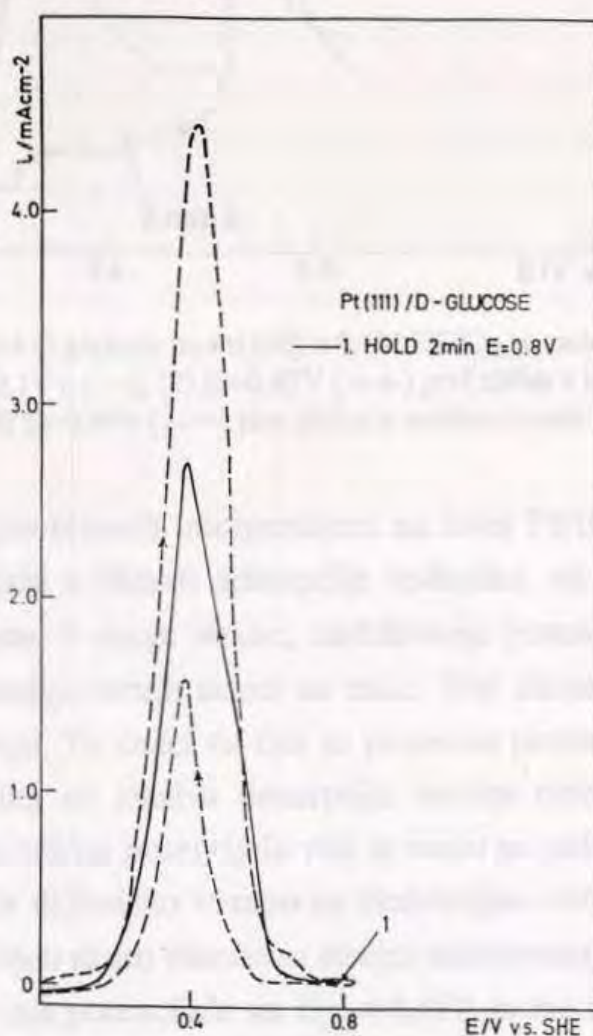


Slika 36. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M HClO<sub>4</sub> sa zadržavanjem potencijala 2min na: (1) E=0,05V; (2) E=0,25V; (3) E=0,4V.

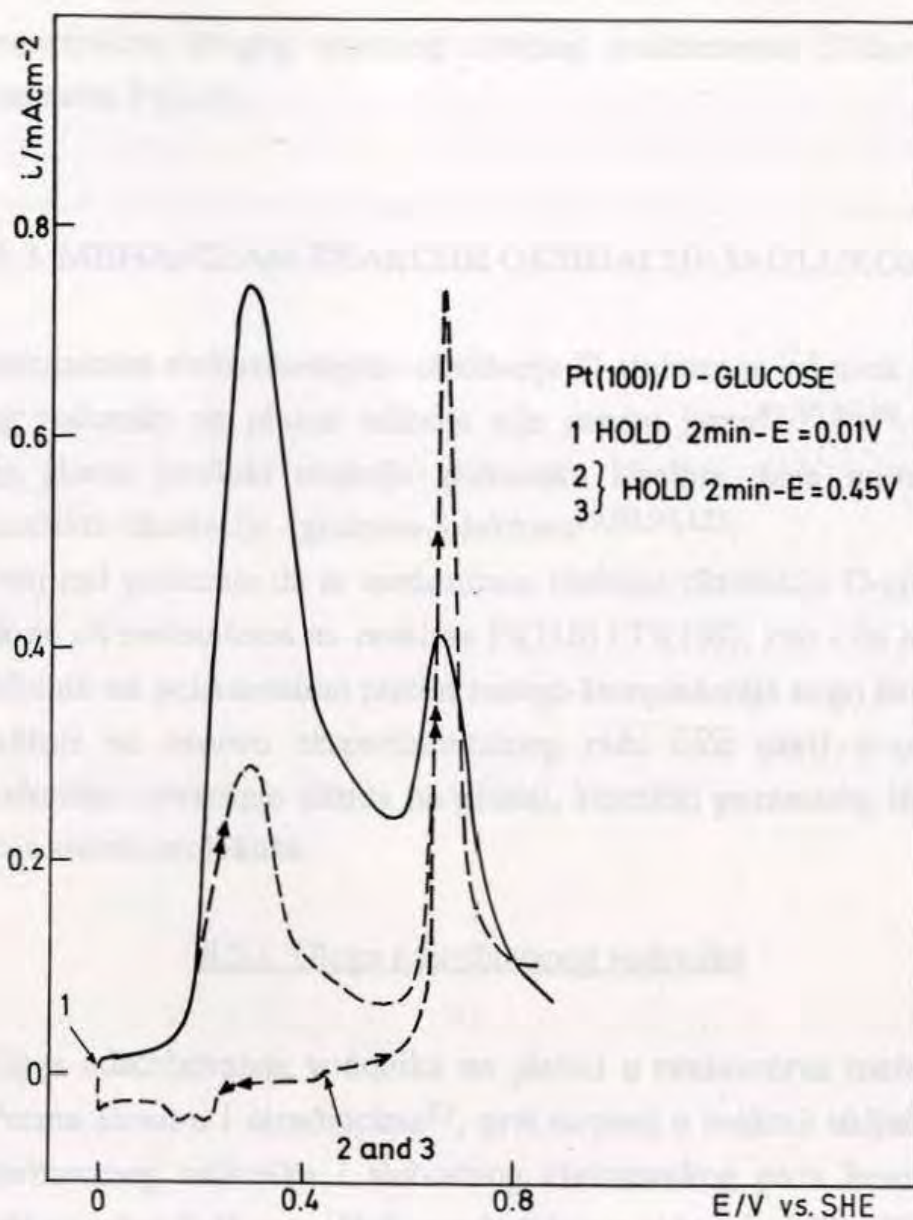
vodonika, na  $E_1=0,05\text{V}$ . Naime, dobijeni strujni maksimum je skoro identičan onom dobijenom bez zadržavanja potencijala, tj. kontinualnom promenom potencijala od  $0,05\text{V}$  što je i inicijalni potencijal. Zadržavanje potencijala na  $E_2=0,25\text{V}$  izaziva značajan pad brzine oksidacije, dok zadržavanje potencijala na  $E_3=0,4\text{V}$  dovodi do skoro potpunog blokiranja površine elektrode. Ovo je tipično za reakcije kod kojih se otrovi stvaraju u toku same reakcije, tj. za tzv. "self-poisoning" reakcije.

Nema indikacije za oksidaciju bilo kakvih jako vezanih intermedujera, tj. struja u katodnom pravcu promene potencijala je mnogo manja od one dobojene u anodnom prvcu, čak iako je anodna granica pomerenjena do  $1,2\text{V}$ . Na ovom potencijalu na ravni Pt(111) u rastvoru  $\text{HClO}_4$  je sasvim formiran sloj PtOH, koji je obično vrlo aktivan za oksidaciju adsorbovanih čestica otrova. U ovom slučaju, očigledno, otrovi se ne oksidišu.

Na slici 37 prikazano je zadržavanje potencijala na  $0,8\text{V}$  u oblasti "leptir" strujnog maksimuma. Vidi se da je struja u katodnom pravcu promene potencijala dobijena posle zadržavanja potencijala znatno veća od one dobijene kontinualnom katodnom promenom potencijala, što govori o tome da do desorpcije, ili oksidacije jako vezanih čestica ipak dolazi u oblasti "leptira".



Slika 37. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M  $\text{HClO}_4$  (---) sa zadržavanjem potencijala 2min na  $E=0,8\text{V}$  (—).



Slika 38. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(100) u 0,1M HClO<sub>4</sub> sa zadržavanjem potencijala 2min na: (1) E=0,1V (—); (2) E=0,45V (→→) prvi ciklus u katodnu stranu; (3) E=0,45V (←←) prvi ciklus u anodnu stranu.

Ponašanje čvrsto vezanih intermedijera na ravni Pt(100) prikazano je na slici 38. Zadržavanje potencijala u oblasti adsorpcije vodonika, na  $E_1=0,05V$ , ne inhibira reakciju oksidacije glukoze. S druge strane, zadržavanje potencijala u oblasti dvojnog sloja na  $E_{2,3}=0,45V$  smanjuje struju skoro na nulu. Prvi ciklus u negativnu stranu ne daje nikakvu anodnu struju. To znači da čak ni promena potencijala kroz potencijalnu oblast adsorpcije vodonika ne izaziva desorpciju čestica otrova. Povećanje struje u odnosu na kontinualnu promenu potencijala vidi se samo na potencijalu drugog strujnog maksimuma. To je izgleda delimično vezano sa oksidacijom otrova na tom potencijalu. Interesantno je da je dobijen skoro identičan strujni maksimum na potencijalu od 0,7V, bilo da se posle zadržavanja potencijala na  $E_{2,3}=0,45V$  krene u pozitivnu ili negativnu stranu, što znači da se adsorbovani "otrovi" ne uklanjaju sa površine u oblasti vodonika,

nego na potencijalima drugog anodnog strujnog maksimuma. Slično ponašanje je primećeno i na ravni Pt(110).

### 8.3. MEHANIZAM REAKCIJE OKSIDACIJE D-GLUKOZE

Mehanizam elektrohemijske oksidacije D-glukoze je još uvek nejasan. Uloga adsorbovanog vodonika na platini takodje nije sasvim jasna<sup>87,89,94,98</sup>. Generalno se smatra da je glavni produkt reakcije glukonska kiselina, koja nastaje hidrolizom primarnog produkta oksidacije - glukono- $\delta$ -laktona<sup>89,90,94,122</sup>.

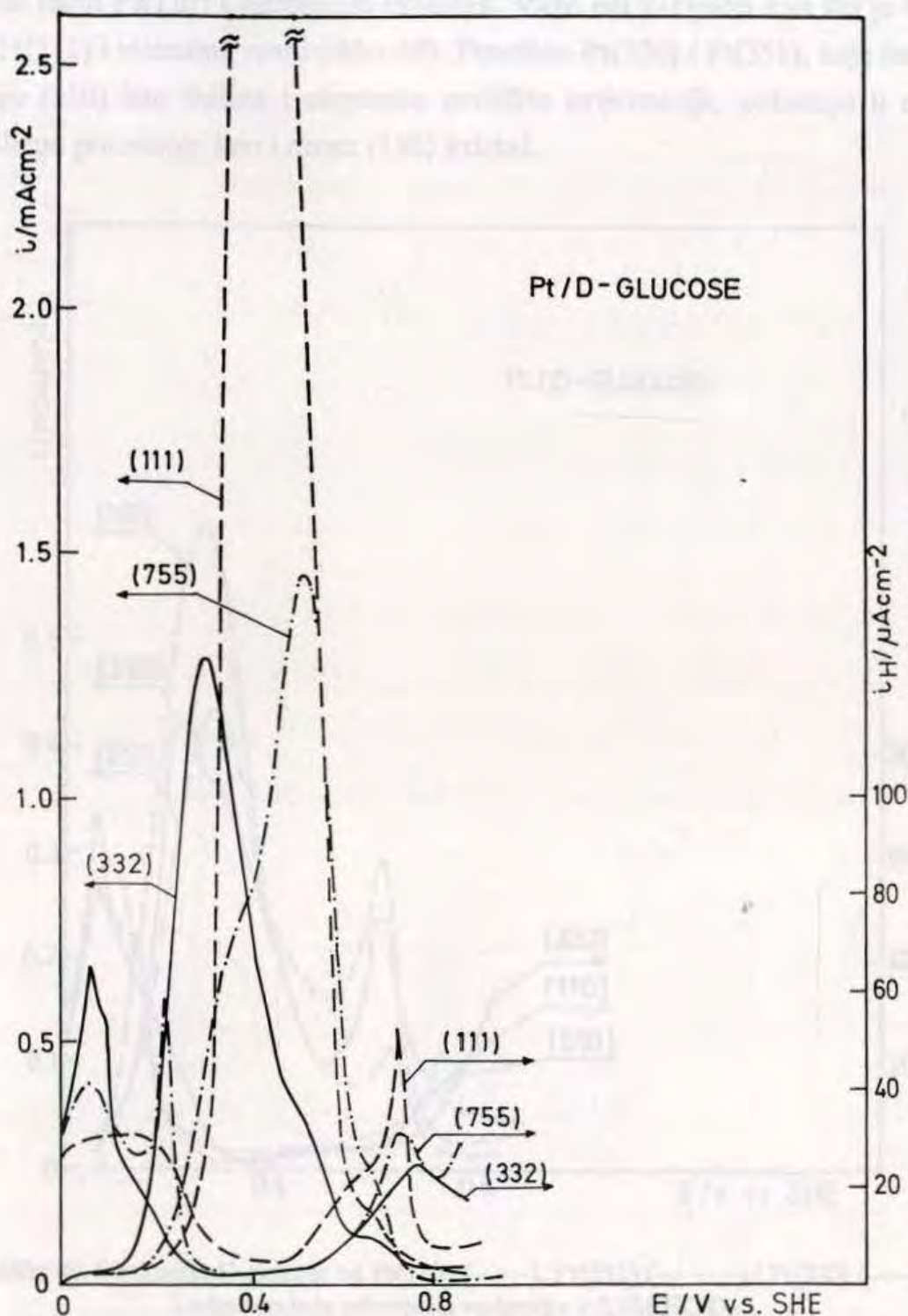
Ovaj rad pokazuje da se mehanizam reakcije oksidacije D-glukoze na ravni Pt(111) razlikuje od mehanizma na ravnima Pt(110) i Pt(100), kao i da je interpretacija rezultata dobijenih na polikristalnoj platini mnogo kompleksnija nego što se mislilo. Svi relevantni faktori na osnovu eksperimentalnog rada biće uzeti u obzir, a to su: adsorpcija vodonika i stvaranje oksida na platini, kinetički parametri, izotopski efekat, kao i oksidacija sličnih molekula.

#### 8.3.1. Uloga adsorbovanog vodonika

Uloga adsorbovanog vodonika na platini u reakcionom mehanizmu je vrlo zanimljiva. Prema Ernst-u i saradnicima<sup>87</sup>, prvi stupanj u reakciji uključuje interakciju između adsorbovanog vodonika i slobodnog elektronskog para hemiacetalne OH-grupe, što slabi susednu C-H vezu. Naši rezultati jasno pokazuju (slika 30) da na Pt(111) i Pt(110) reakcija počinje izvan potencijalne oblasti adsorpcije vodonika. S druge strane, na ravni Pt(100) reakcija počinje na površini skoro potpuno prekrivenoj adsorbovanim vodonikom.

Da bi se dobilo više informacija o ulozi adsorbovanog vodonika u reakciji oksidacije glukoze na slici 39 dati su voltamogrami dobijeni na ravni Pt(111) i vicinalnim ravnima u odsustvu i prisustvu D-glukoze u rastvoru. Postoji značajna razlika između krivih za Pt(332) i Pt(755). Potencijali strujnih maksimuma na ove dve ravni se razlikuju za oko 200mV, a počeci reakcije za oko 100mV. Ove dve ravni imaju iste terase sa po 6 atoma orijentacije (111). Jedina razlika je u orijentaciji stepenica. Ovo naravno utiče i na adsorpciju vodonika na ove dve ravni. Na ravni Pt(332), zahvaljujući prisustvu (110) orijentisanih mesta, desorpcija vodonika ide na najnegativnijem potencijalu. To je izgleda razlog što i oksidacija glukoze počinje na najnegativnijem potencijalu. Moglo bi se dakle reći, da je ravan Pt(332) najaktivnija, jer daje strujni maksimum na za oko 150mV negativnijem potencijalu koji je doduše znatno manji, od onog dobijenog na Pt(111). Razlog za pojavu ovog maksimuma na nižim prenapetostima je verovatno

blokiranje stepenica, a samim tim delimično i terasa, jako vezanim intermedijerima, kao što je to slučaj sa ostalim površinama površinske simetrije (111)x(111). Ravan Pt(332) se ponaša, po potencijalu posmatrano, kao i sve ravni u zoni [110] stereografskog trougla, ali je najaktivnija u odnosu na ostale, jer ima najdužu terasu.



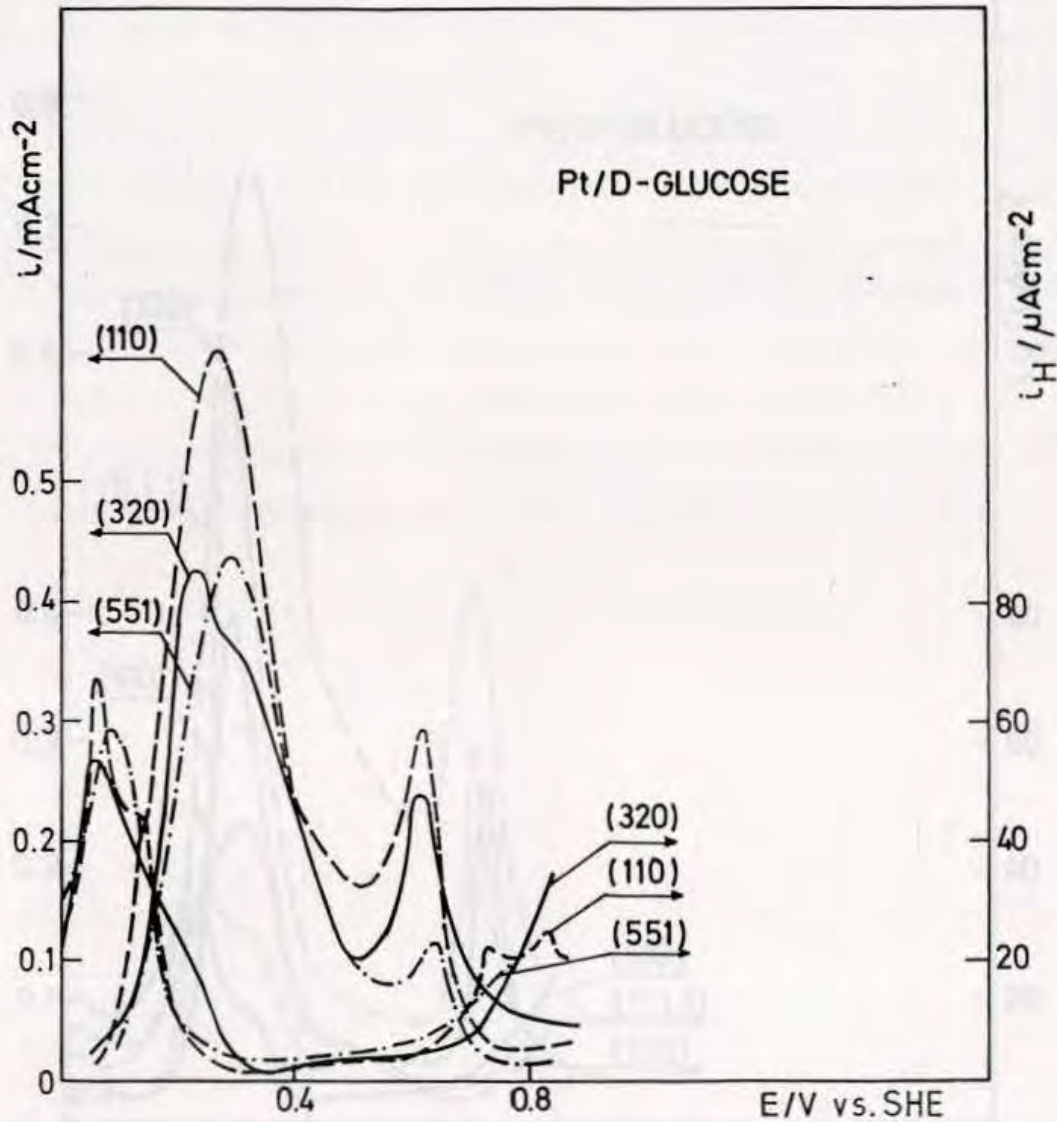
Slika 39. Oksidacija D-glukoze na Pt(111) (---), Pt(755) (-·-·-) i Pt(332) (—) i odgovarajuća adsorpcija vodonika u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Pomeranje početka reakcije na ravni Pt(755) u odnosu na ravan Pt(111) može se, takodje, objasniti pomerajem desorpcije vodonika ka negativnijim potencijalima. Pojava ramena na potencijalu  $E=0,35V$  na ravni Pt(755) i na potencijalu



$E=0,5V$  na Pt(332) nije sasvim jasna. Ipak mora se primetiti da postoji poklapanje potencijala ramena sa potencijalom maksimuma dobijenim na ravnim Pt(100) i Pt(111) kristalima, kako su ustvari orijentisane stepenice na tim ravnima

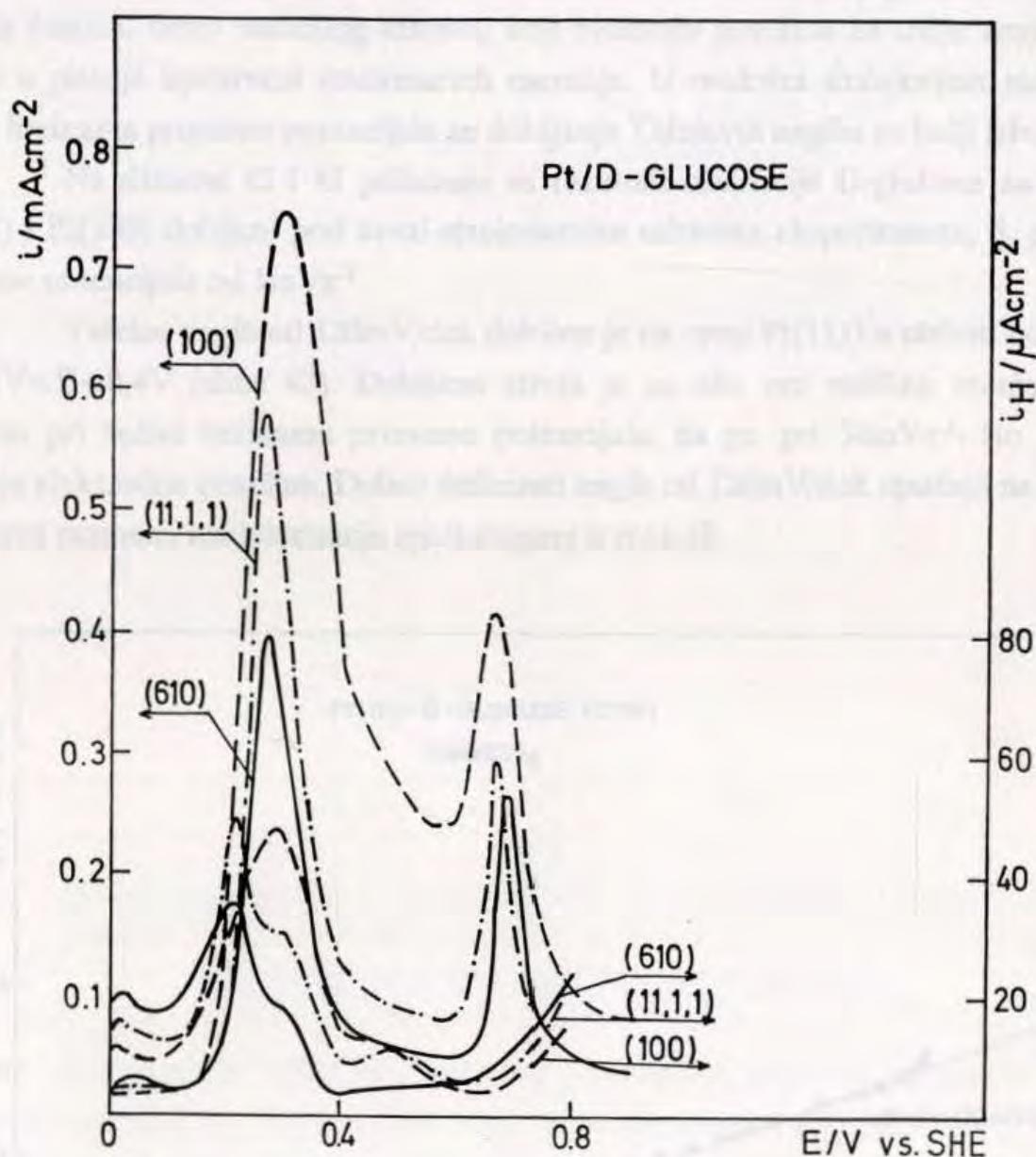
Na slici 40 dati su voltamogrami dobijeni u odsustvu i prisustvu D-glukoze u rastvoru na ravni Pt(110) i vicinalnim ravnima. Važe isti zaključci kao što je to opisano za ravan Pt(111) i vicinalne ravni (slika 39). Površine Pt(320) i Pt(551), koje imaju terase orijentacije (110) iste dužine i stepenice različite orijentacije, pokazuju u odnosu na vodonik slično ponašanje kao i ravan (110) kristal.



Slika 40. Oksidacija D-glukoze na Pt(110) (---), Pt(551) (-·-·-) i Pt(320) (—) i odgovarajuća adsorpcija vodonika u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Slika 41 pokazuje krive adsorpcije vodonika i oksidacije glukoze na ravnim Pt(100) i vicinalnim ravnima Pt(11,1,1) i Pt(610). U sva tri slučaja reakcija se odvija na površinama znatno pokrivenim adsorbovanim vodonikom, za razliku od ravni Pt(111) i Pt(110) i njima vicinalnim ravnima. Teško je uočiti i razumeti ulogu adsorbovanog vodonika u iniciranju reakcije oksidacije glukoze na ovim ravnima. Problem je u tome

što se na ravni Pt(100) ne zna tačan položaj adsorbovanog vodonika. Ako je čvrsto vezani vodonik adsorbovan na mestima na površini sa četveroosnom simetrijom, kao što to govore rezultati dobijeni u gasnoj fazi<sup>129</sup>, tada glukoza može da dodje u kontakt sa atomima platine i da reaguje. Vodonik počinje da se desorbuje sa površina Pt(1,1,1) i Pt(610) na negativnijim potencijalima u odnosu na Pt(100) i to bi moglo da bude objašnjenje za pomeranje potencijala strujnih maksimuma na ovim ravnima u istom smeru u odnosu na (100) ravan.



Slika 41. Oksidacija D-glukoze na Pt(100) (---), Pt(11,1,1) (-·-·-) i Pt(610) (—) i odgovarajuća adsorpcija vodonika u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Razlike izmedju naših rezultata i rezultata Ernst-a i saradnika<sup>87</sup>, mogu se objasniti ili činjenicom da se platina pokrivena vodonikom različito ponaša u fosfatnom puferu, i u perhlornoj kiselini, ili time da je njihova polikristalna platina sa velikim brojem (100) orijentisanih mesta.

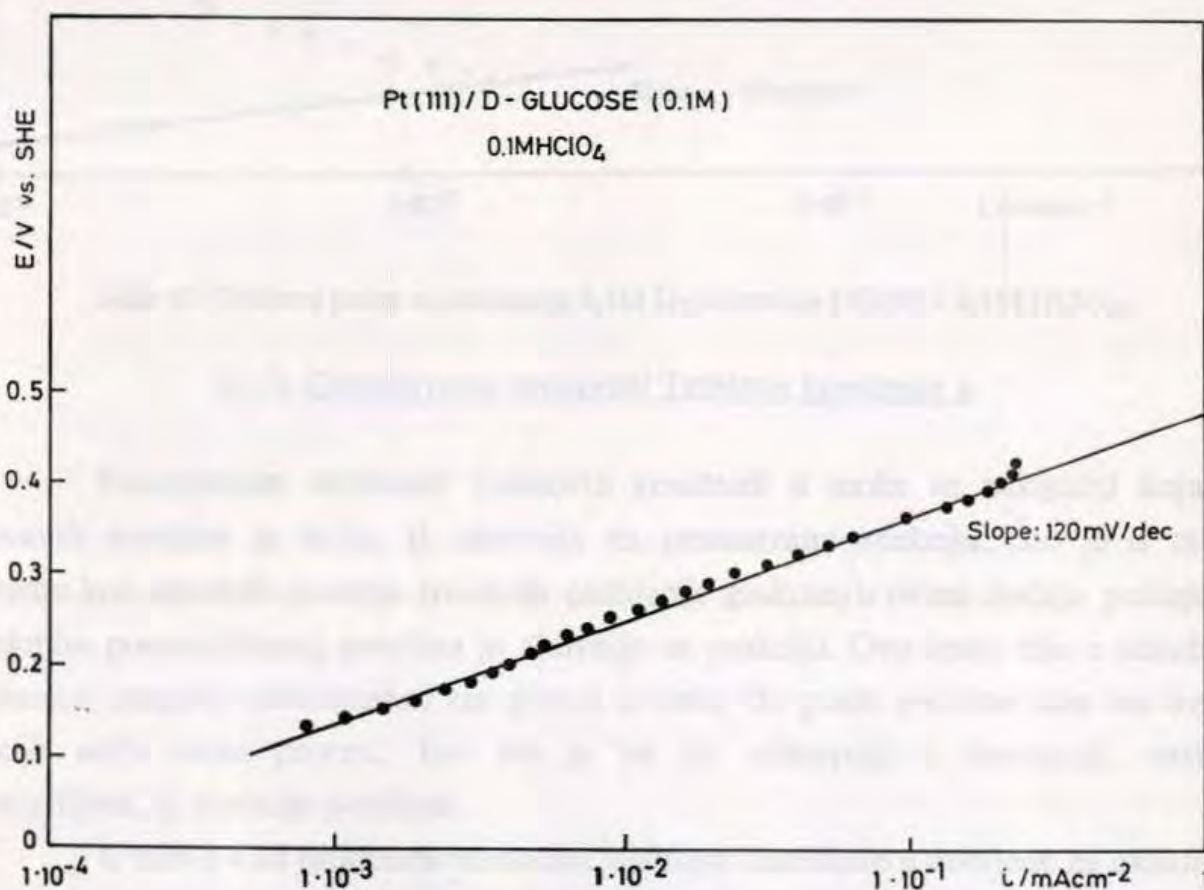
Do sada prikazani rezultati pokazuju da oksidacija glukoze na platini ide na slobodnoj površini, bez adsorbata.

### 8.3.2. Stacionarna merenja

Oksidacija glukoze na platini, kao i oksidacija drugih malih organskih molekula, praćena je sporim, dugotrajnim opadanjem struje na konstantnom potencijalu pri stacionarnim merenjima. Naime, dolazi do kontinualnog nagomilavanja čvrsto vezanih čestica, često različitog sastava, koji blokiraju površinu za dalju reakciju, što dovodi u pitanje ispravnost stacionarnih merenja. U ovakvim slučajevima merenja sa malim brzinama promene potencijala za dobijanje Tafelovih nagiba su bolji izbor.

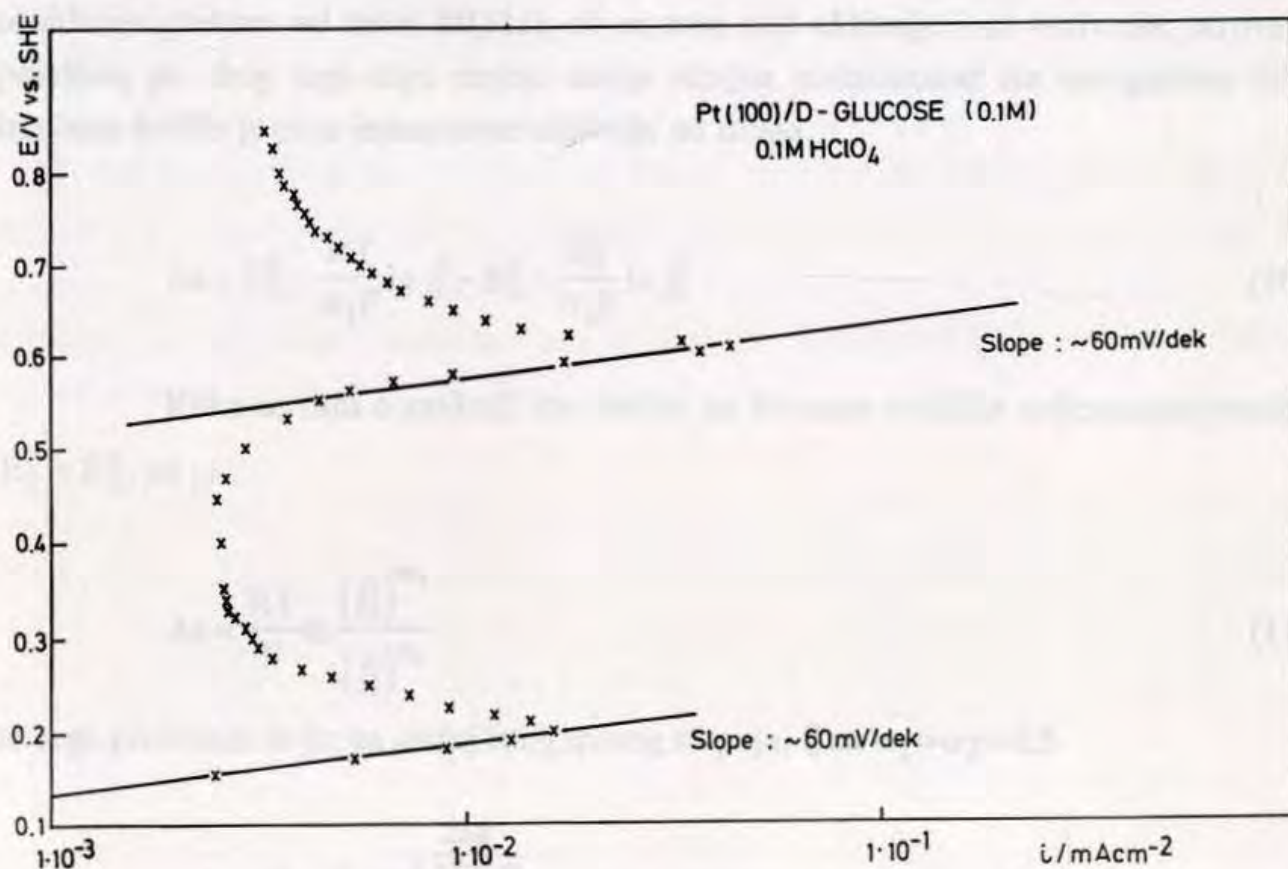
Na slikama 42 i 43 prikazani su rezultati oksidacije D-glukoze na ravnima Pt(111) i Pt(100) dobijeni pod kvazi-stacionarnim uslovima eksperimenta, tj. pri brzini promene potencijala od  $1\text{mVs}^{-1}$ .

Tafelov nagib od  $120\text{mV/dec}$  dobijen je na ravni Pt(111) u oblasti potencijala od  $0,1\text{V} < E < 0,4\text{V}$  (slika 42). Dobijena struja je za oko red veličine manja od one dobijene pri većim brzinama promene potencijala, na pr. pri  $50\text{mVs}^{-1}$ , što govori o trovanju elektrodne površine. Dobro definisan nagib od  $120\text{mV/dec}$  upućuje na pomisao da je prva razmena naelektrisanja spori stupanj u reakciji.



Slika 42. Tafelova prava za oksidaciju 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Na ravni Pt(100) kvazi-stacionarna merenja daju, takodje, dva maksimuma (slika 43). Dobijena su i dva Tafelova nagiba od po 60mV/dek, koji odgovaraju strujnim maksimumima dobijenim u dve potencijalne oblasti (slika 30), tj. u oblasti potencijala od  $0,05V < E < 0,2V$  i  $0,5V < E < 0,65V$ . Ovo jasno govori o tome da se mehanizam reakcije oksidacije glukoze na ravni Pt(100) razlikuje od mehanizma na ravni Pt(111) i ukazuje na postojanje dva različita procesa u dve potencijalne oblasti na Pt(100), kao i o različitom sporom stupnju, a moguće i o različitim uslovima adsorpcije.



Slika 43. Tafelova prava za oksidaciju 0,1M D-glukoze na Pt(100) u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

### 8.3.3. Odredjivanje vrednosti Tafelove konstante $a$

Poredjenjem vrednosti Tafelovih konstanti  $a$  može se zaključiti koja od ispitivanih površina je bolja, tj. aktivnija za posmatranu reakciju. Što je  $a$  manje pozitivno kod anodnih reakcija (reakcija oksidacije glukoze u ovom slučaju počinje na katodnijim potencijalima) površina je aktivnija za reakciju. Ovo često nije u skladu sa veličinama strujnih maksimuma, što govori o tome da posle početne faze na brzinu reakcije utiču razni procesi, kao što je na pr. adsorpcija i desorpcija nastalih intermedijera, tj. trovanje površine.

U tabeli 4 su prikazane vrednosti Tafelove konstante  $a$  dobijene za oksidaciju D-glukoze u kiseloj sredini na monokristalima platine pri jediničnoj gustini struje  $j_u = 0,1 \text{ mAcm}^{-2}$ .

**Tabela 4: Vrednosti Tafelove konstante  $a$  za različite monokristale Pt**

Ravan	(111)	(755)	(211)	(311)	(1111)	(100)	(610)	(320)	(110)	(551)	(332)
<b>a</b>	250	210	210	210	210	190	210	140	120	150	160

Kako je ranije već pokazano da najveći strujni maksimum daje ravan Pt(111), uporedjivane su  $a$  vrednosti dobijene na ostalim ravnima upravo sa njom. Pokazalo se da su, u stvari, druge ravni, kako Pt(100) i Pt(110), tako i ravni sa stepenicama, aktivnije za oksidaciju glukoze od ravni Pt(111), ali su zato one aktivnije i za vezivanje otrova za površinu, pa zbog toga daju znatno manje strujne maksimume.  $\Delta a$  omogućava da se izračuna koliko je puta jedna ravan aktivnija od druge.

$$\Delta a = E_1^0 - \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln j_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln j_2^0 \quad (10)$$

Kako se radi o reakciji iste čestice na Pt samo različite orijentacije površine  $E_1^0 = E_2^0$ , pa je

$$\Delta a = \frac{RT}{F} \ln \frac{(j_2^0)^{\alpha_2}}{(j_1^0)^{\alpha_1}} \quad (11)$$

iz čega proizilazi da je, za slučaj istog sporog stupnja, tj za  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0,5$

$$A = j_2^0 = j_1^0 \cdot 10^{\frac{2\Delta a}{2,3RT/F}} \quad (12)$$

Za slučaj različitih sporih stupnjeva, tj. za  $\alpha_1 = 0,5$  i  $\alpha_2 = 1,5$  dobija se:

$$A = j_2^0 = j_1^0 \cdot 10^{\frac{2/3\Delta a}{2,3RT/F}} \quad (13)$$

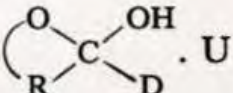
Dobijeni rezultati su prikazani u sledećoj tabeli, pri čemu  $A$  pokazuje koliko je neka ravan u startu aktivnija za oksidaciju D-glukoze od ravni Pt(111).

**Tabela 5: Poredjenje aktivnosti monokristalnih površina platine za oksidaciju glukoze u odnosu na Pt(111)**

Ravan	(755)	(211)	(311)	(1111)	(100)	(610)	(320)	(110)	(551)	(332)
$\Delta a$	40	40	40	40	60	40	100	130	100	90
$A$	23	23	23	23	110	23	2500	25000	2500	1100

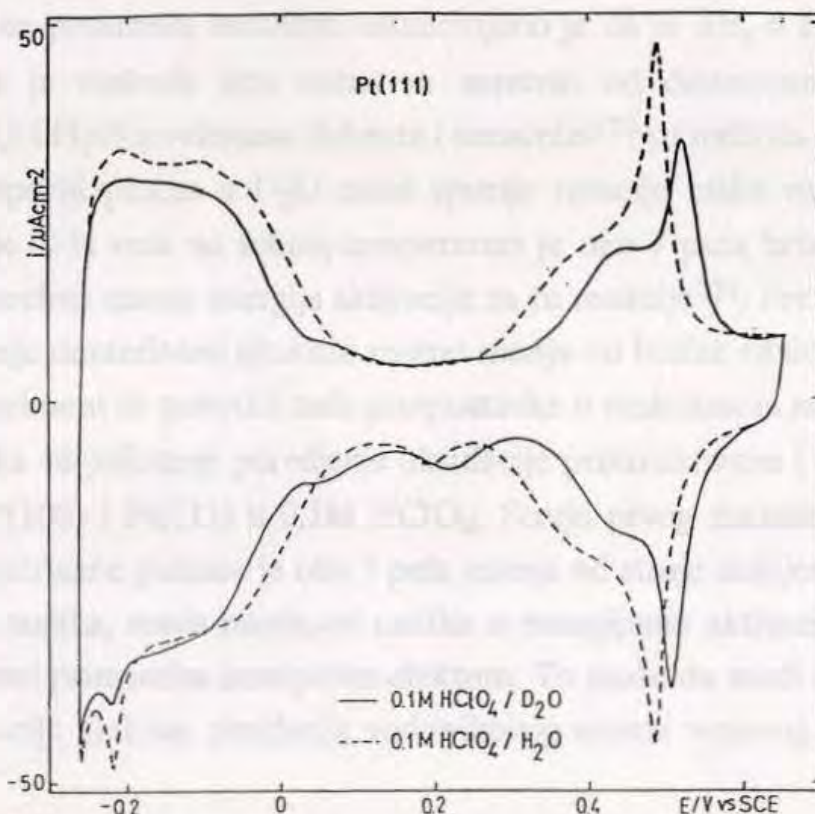
### 8.3.4. Izotopski efekat

Generalno se veruje da je prvi i ujedno spori srupanj u oksidaciji glukoze oksidacija vodonikovog atoma vezanog za hemiacetalni ugljenikov atom  $C_1$ , na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijenih na polikristalnoj platini. Da bi se potvrdila ova pretpostavka uradjeni su eksperimenti sa deuterisanom glukozom, kod koje je jedan

vodonikov atom na  $C_1$  ugljeniku zamenjen atomom deuterijuma, tj. sa . U

reakciji kod koje je kidanje C-H veze spori stupanj, supstitucija tog vodonikovog atoma deuterijumom trebalo bi da rezultuje primarnim izotopskim efektom.

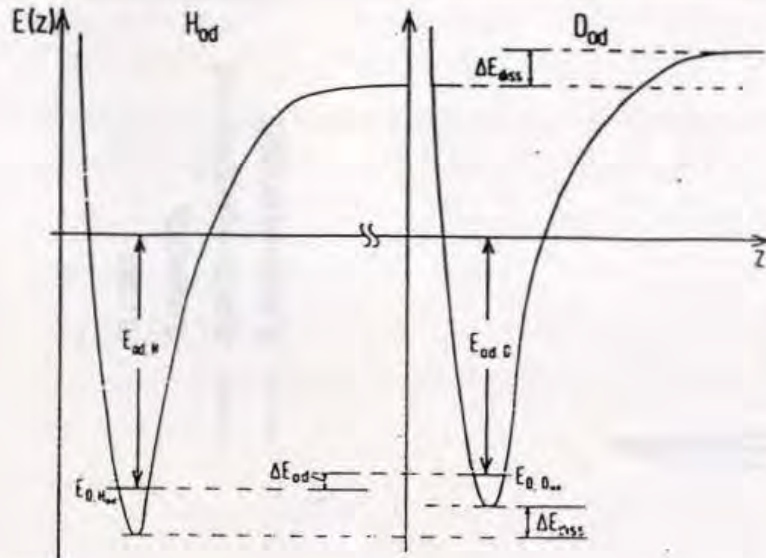
Izotopski efekat je najpre zapažen na cikličnom voltamogramu adsorpcije vodonika u rastvorima 0,1M  $HClO_4$  napravljene sa običnom i teškom vodom (slika 44). Uočava se da je početak adsorpcije vodonika u rastvoru spravljenom sa teškom vodom pomeren za oko 40mV katodno, dok je početak adsorpcije  $OD^-$  čestica u "leptir" strujnom talasu pomeren za oko 30mV anodno.



Slika 44. Ciklični voltamogram za Pt(111) u 0,1M  $HClO_4/H_2O$  i u 0,1M  $HClO_4/D_2O$ .

Usled razlike u masi deuterijuma i vodonika energija disocijacije  $D_2$  je nešto veća nego  $H_2$  (slika 45).

$$\Delta E_{\text{diss}} = \Delta E_{\text{diss}}^H - \Delta E_{\text{diss}}^D = (431,37 - 439,5) \text{kJmol}^{-1} = -8,1 \text{kJmol}^{-1}$$

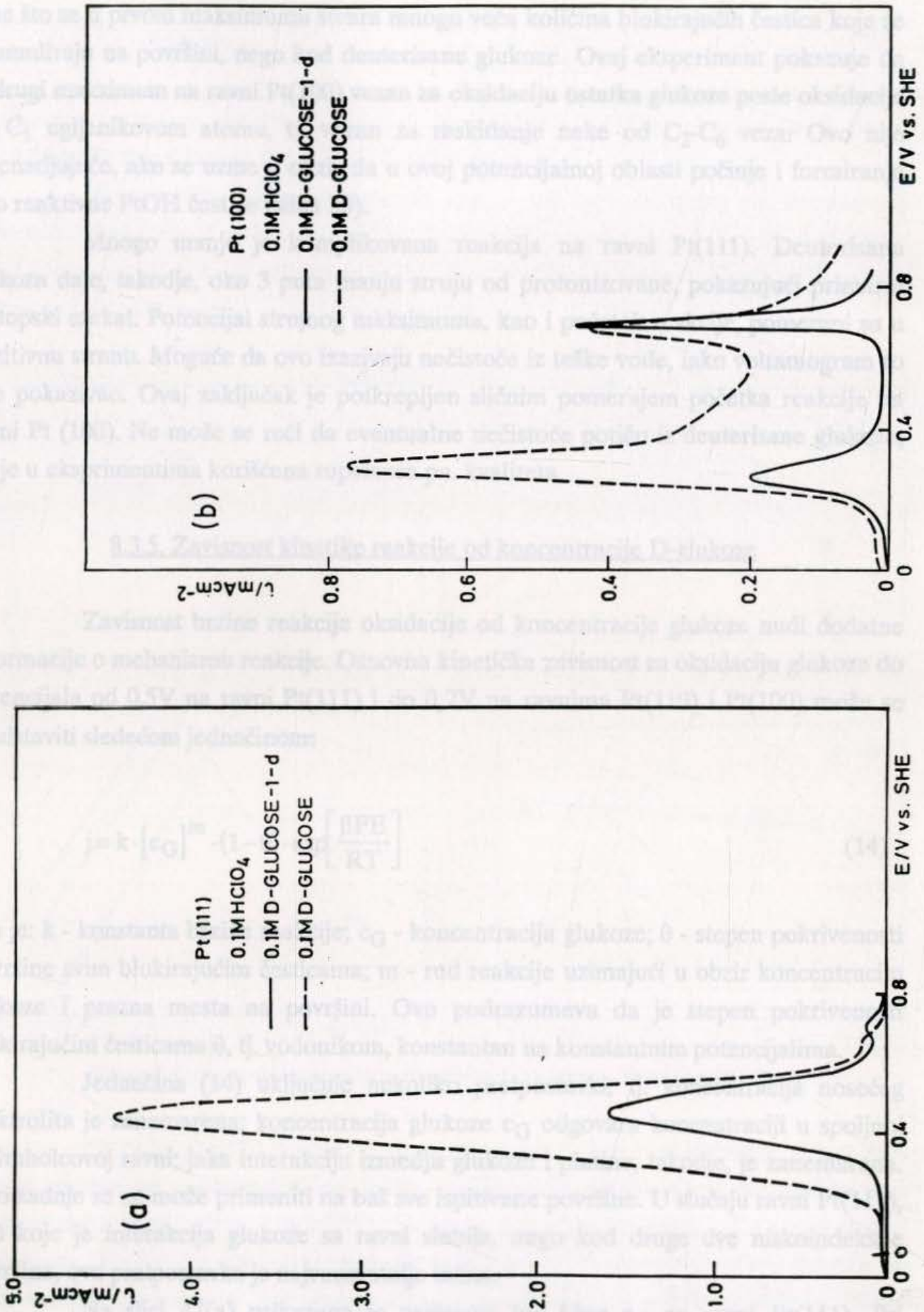


Slika 45. Jednodimenzionalni dijagram potencijalne energije za disocijativnu adsorpciju  $H_2$  i  $D_2$ .

Na osnovu merenja vibracionih frekvencija vodonika i deuterijuma adsorbovanih na prelaznim metalima ustanovljeno je da je  $\Delta E_0 = E_0^H - E_0^D$  izmedju 1 i  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  i da je vodonik ječe vezan za supstrat od deuterijuma<sup>129</sup>. Proučavajući desorpciju  $D_2O$  i  $H_2O$  u vakuumu Schmitz i saradnici<sup>130</sup> su našli da je brzina konverzije 3 do 8 puta sporiji proces u  $D_2O$  usled sporije rotacije teške vode unutar klastera. Naime, kidanje C-H veze na sobnoj temperaturi je oko 7 puta brže nego kidanje C-D veze, jer je potrebna manja energija aktivacije za tu reakciju<sup>131</sup>. Prema tome, ukoliko je brzina oksidacije deuterisane glikoze znatno manja od brzine oksidacije protonizovane glikoze, eksperiment će potvrditi naše pretpostavke o reakcionom mehanizmu.

Slika 46 prikazuje poredjenje oksidacije protonizovane i deuterisane glikoze na ravnima Pt(100) i Pt(111) u  $0,1 \text{ M HClO}_4$ . Struja prvog maksimuma na Pt(100) za oksidaciju deuterisane glikoze je oko 3 puta manja od struje dobijene za protonizovanu glikozu. Ova razlika, mada manja od razlika u energijama aktivacije C-H i C-D veze, može se smatrati primarnim izotopskim efektom. To može da znači da je spori stupanj u reakciji oksidacije glikoze oksidacija vodonikovog atoma vezanog za ugljenikov atom  $C_1$ .

Interesantne informacije mogu se dobiti iz poredjenja drugog strujnog maksimuma na krivama za oksidaciju ova dva molekula na ravni Pt(100). Slika 46 pokazuje da je drugi maksimum kod deuterisane glikoze skoro iste veličine kao kod protonizovane. On je čak, reklo bi se, i veći, ako se uzme u obzir da struja posle prvog maksimuma kod protonizovane glikoze ima znatno veću vrednost nego kod deuterisane. Ovo se i moglo očekivati, ako se uzme u obzir da se na potencijalu drugog maksimuma oksidiše ostatak molekula glikoze koji nije deuterisan. Manji, drugi



Slika 46. Oksidacija 0,1M D-glukoze (---) i 0,1M D-glukoze-1-d (deuterisane glukoze) (—) na: (a) Pt(111) i (b) Pt(100).



maksimum kod protonizovane glukoze se, takodje, mogao očekivati i može se objasniti time što se u prvom maksimumu stvara mnogo veća količina blokirajućih čestica koje se akumuliraju na površini, nego kod deuterisane glukoze. Ovaj eksperiment pokazuje da je drugi maksimum na ravni Pt(100) vezan za oksidaciju ostatka glukoze posle oksidacije na C<sub>1</sub> ugljenikovom atomu, tj. vezan za raskidanje neke od C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> veza. Ovo nije iznenadjujuće, ako se uzme u obzir da u ovoj potencijalnoj oblasti počinje i formiranje vrlo reaktivne PtOH čestice (slika 30).

Mnogo manje je komplikovana reakcija na ravni Pt(111). Deuterisana glukoza daje, takodje, oko 3 puta manju struju od protonizovane, pokazujući primarni izotopski efekat. Potencijal strujnog maksimuma, kao i početak reakcije, pomereni su u pozitivnu stranu. Moguće da ovo izazivaju nečistoće iz teške vode, iako voltamogram to nije pokazivao. Ovaj zaključak je potkrepljen sličnim pomerajem početka reakcije na ravni Pt (100). Ne može se reći da eventualne nečistoće potiču iz deuterisane glukoze, jer je u eksperimentima korišćena supstanca pa. kvaliteta.

### 8.3.5. Zavisnost kinetike reakcije od koncentracije D-glukoze

Zavisnost brzine reakcije oksidacije od koncentracije glukoze nudi dodatne informacije o mehanizmu reakcije. Osnovna kinetička zavisnost za oksidaciju glukoze do potencijala od 0,5V na ravni Pt(111) i do 0,7V na ravnima Pt(110) i Pt(100) može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$j = k \cdot [c_G]^m \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (14)$$

gde je: k - konstanta brzine reakcije; c<sub>G</sub> - koncentracija glukoze; θ - stepen pokrivenosti površine svim blokirajućim česticama; m - red reakcije uzimajući u obzir koncentraciju glukoze i prazna mesta na površini. Ovo podrazumeva da je stepen pokrivenosti blokirajućim česticama θ, tj. vodonikom, konstantan na konstantnim potencijalima.

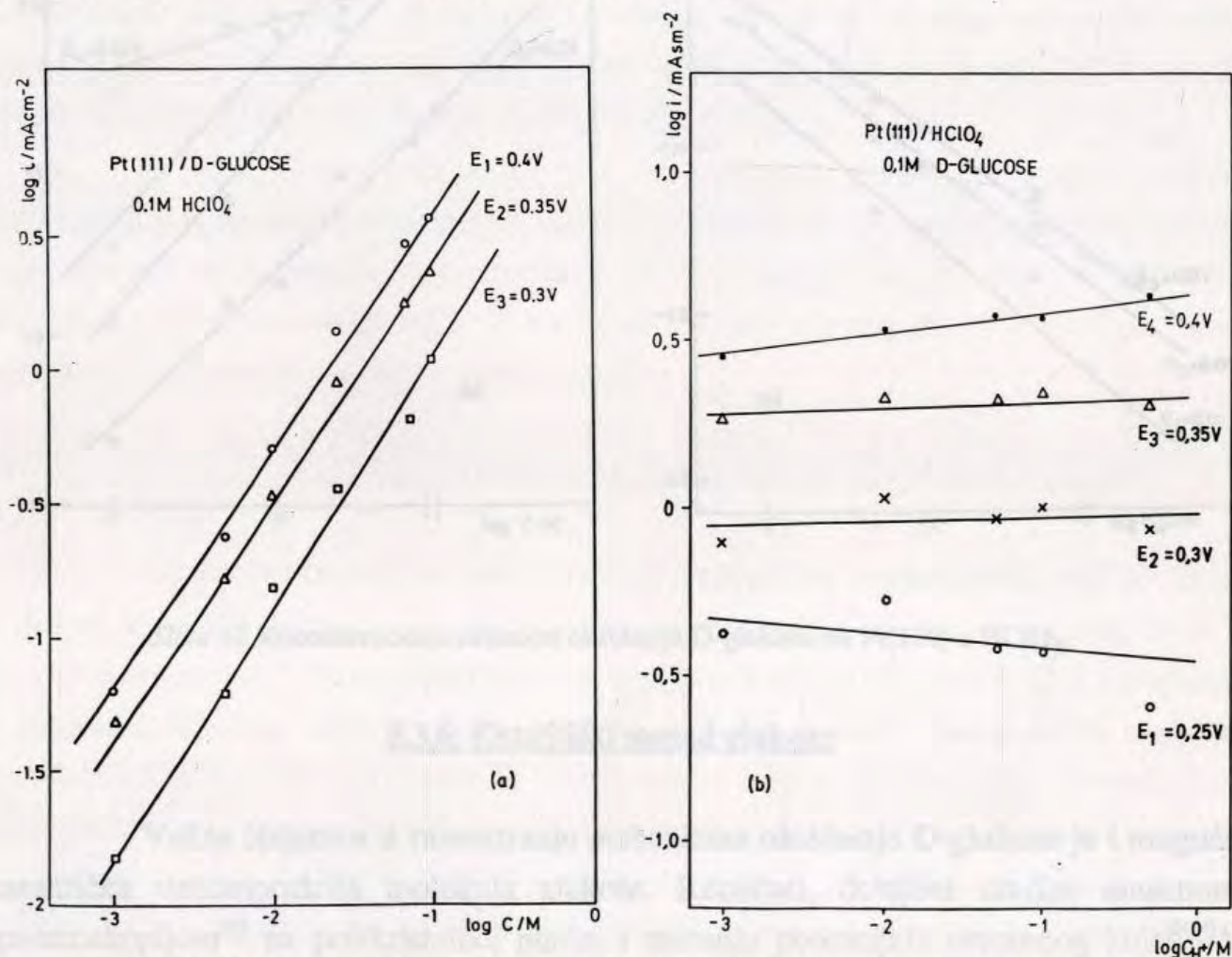
Jednačina (14) uključuje nekoliko pretpostavki, tj. koncentracija nosećeg elektrolita je zanemarena; koncentracija glukoze c<sub>G</sub> odgovara koncentraciji u spoljnoj Helmholtcovoj ravni; jaka interakcija između glukoze i platine, takodje, je zanemarena. Ovo zadnje se ne može primeniti na baš sve ispitivane površine. U slučaju ravni Pt(111), kod koje je interakcija glukoze sa ravni slabija, nego kod druge dve niskoindeksne površine, ova pretpostavka je najverovatnije tačna.

Na slici 47(a) prikazana je zavisnost log j-log c<sub>G</sub> na ravni Pt(111). Pri konstantnoj koncentraciji nosećeg elektrolita i na konstantnom potencijalu, iz jednačine (14) proizilazi red reakcije po glukozi:

$$m = \left( \frac{\partial \ln j}{\partial \ln c} \right)_{E, \theta} \quad (15)$$

Nagib ovih pravih za različite potencijale je približno 0,9. Ovo ukazuje na to da je oksidacija glukoze na ravni Pt(111) reakcija prvog reda.

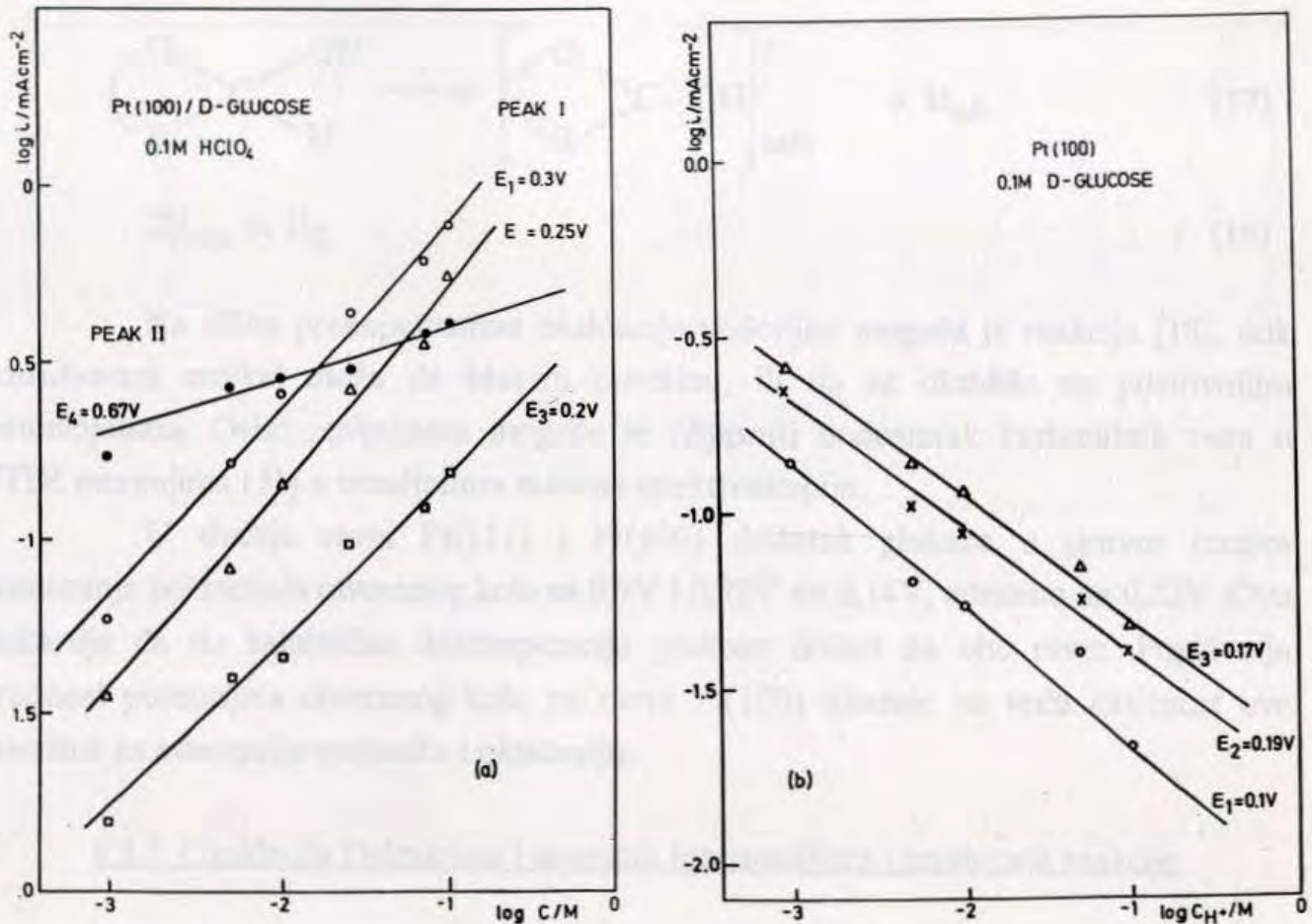
Na slici 47(b) data je zavisnost  $\log j - \log c_{H^+}$  dobijena pri konstantnoj koncentraciji glukoze u rastvoru od 0,1M. Jonska jačina rastvora je bila 0,3 i održavana je konstantnom dodatkom odgovarajuće količine  $NaClO_4$  u rastvor. Nagib ovih pravih pokazuje da je red reakcije po  $H^+$  jonima približno 0.



Slika 47. Koncentraciona zavisnost oksidacije D-glukoze na Pt(111) u  $HClO_4$ .

Na ravni Pt(100) dobijen je nagib krive  $\log j - \log c$  od približno 0,5 za prvi strujni maksimum - potencijali od 0,2V - 0,3V (slika 48(a)). Ovaj razlomljeni red reakcije dobijali su i drugi autori<sup>89,94,122,133</sup> na polikristalnoj platini. Za drugi strujni maksimum ( $E=0,67V$ ) dobijen je nagib od približno 0,1, tj. skoro nula. Ovo ukazuje na to da u reakciji učestvuju, uglavnom, adsorbovane čestice pri pokrivenosti  $\theta \rightarrow 1$ , koja ne zavisi od koncentracije glukoze u rastvoru. Ova činjenica potvrđuje dvostepeni mehanizam oksidacije glukoze vezan za pojavu dva maksimuma na ravnima Pt(100) i Pt(110).

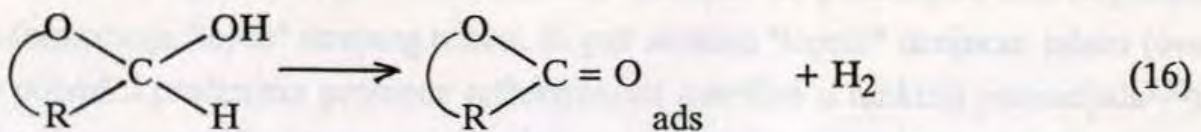
Ispitivanjem reda reakcije po  $H^+$  jonima na ravni Pt(100) dobijena je vrednost od -0,5 (slika 48(b)) za prvi strujni maksimum.



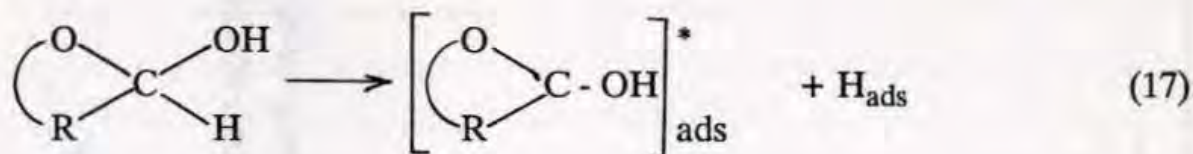
Slika 48. Koncentraciona zavisnost oksidacije D-glukoze na Pt(100) u  $HClO_4$ .

### 8.3.6. Katalitički raspad glukoze

Važna činjenica u razmatranju mehanizma oksidacije D-glukoze je i moguća katalitička dekompozicija molekula glukoze. Rezultati, dobijeni *on-line* masenom spektroskopijom<sup>90</sup> na polikristalnoj platini i merenja potencijala otvorenog kola<sup>89,94</sup>, potvrđuju mogućnost postojanja katalitičke razgradnje glukoze. Prisustvo glukoze u rastvoru izaziva pomeranje potencijala otvorenog kola u negativnu stranu<sup>134</sup>. Interesantno je da merenja *in situ* FTIR spektroskopijom ne pokazuju nikakvu naznaku postojanja karbonilne veze<sup>124</sup>, koja bi morala da se pojavi kao posledica katalitičkog raspada:



Razlike između rezultata dobijenih masenom spektroskopijom<sup>90</sup> i FTIR spektroskopijom<sup>124</sup> mogu se objasniti postupnim mehanizmom katalitičke dekompozicije:



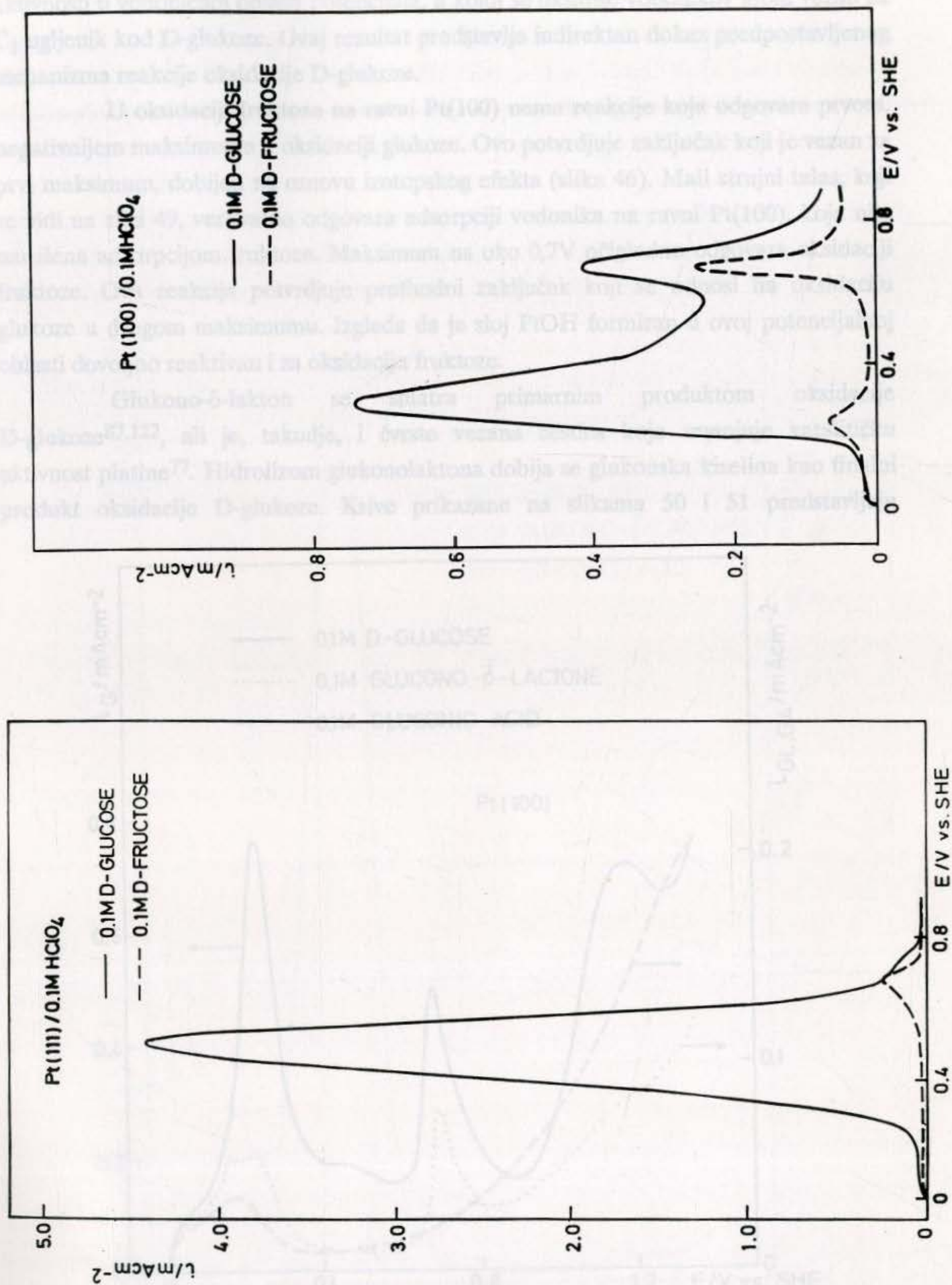
Na nižim prenapetostima oksidacije vodonika moguća je reakcija (18), dok adsorbovani radikal može da blokira površinu, ili da se oksidiše na pozitivnijim potencijalima. Ovim reakcijama moguće je objasniti nedostatak karbonilnih veza u FTIR merenjima i  $\text{H}_2$  u rezultatima masene spektroskopije.

U slučaju ravni Pt(111) i Pt(100) dodatak glukoze u rastvor izaziva pomeranje potencijala otvorenog kola sa 0,9V i 0,92V na 0,14V, odnosno na 0,22V. Ovo pokazuje da do katalitičke dekompozicije glukoze dolazi na obe ravni. Pozitivnija vrednost potencijala otvorenog kola na ravni Pt(100) ukazuje na veću aktivnost ove površine za adsorpciju vodonika i oksidaciju.

### 8.3.7. Oksidacija D-fruktoze i mogućih intermedijera i produkata reakcije

Važne informacije za rasvetljavanje mehanizma reakcije oksidacije glukoze dobijene su ispitivanjem oksidacije nekoliko molekula koji su mogući intermedijeri i produkti ove reakcije. To su glukonolakton, koji je najverovatniji intermedijer u reakciji, i glukonska kiselina, koja je glavni produkt reakcije. Takodje, ispitivanjem reakcija oksidacije sličnih molekula, kao što je D-fruktoza, dobijene su informacije o reakcionim stupnjevima vezanim za specifične razlike između ta dva molekula. Fruktoza, koja je ketoheksoza, nema aldehydni vodonični atom vezan za  $\text{C}_1$  ugljenik, kao glukoza, koja je aldoheksoza. Ni glukonolakton, ni glukonska kiselina nemaju aldehydni vodonik. Prema tome, njihova reakcija pruža informacije vezane za objašnjenje prvog stupnja u reakciji oksidacije D-glukoze.

Na slici 49 prikazane su krive za oksidaciju D-fruktoze na ravnima Pt(111) i Pt(100). Vidi se da se fruktoza na ravni Pt(111) ne oksidiše u potencijalnoj oblasti u kojoj se oksidiše glukoza i da je neaktivna do potencijala od 0,7V. Mali strujni talas, na približno 0,75V, mogao bi odgovarati oksidaciji fruktoze na potencijalu koji odgovara početku formiranja "leptir" strujnog talasa, ili pak samom "leptir" strujnom talasu (ovo se može potvrditi praćenjem promene reflektivnosti površine u funkciji potencijala<sup>132</sup>). D-fruktoza ima istu gradju i sastav kao D-glukoza, izuzev što umesto aldehydne grupe na  $\text{C}_1$  atomu ima keto grupu na  $\text{C}_2$  atomu, što je i uzrok odsustva njene elektrohemijske

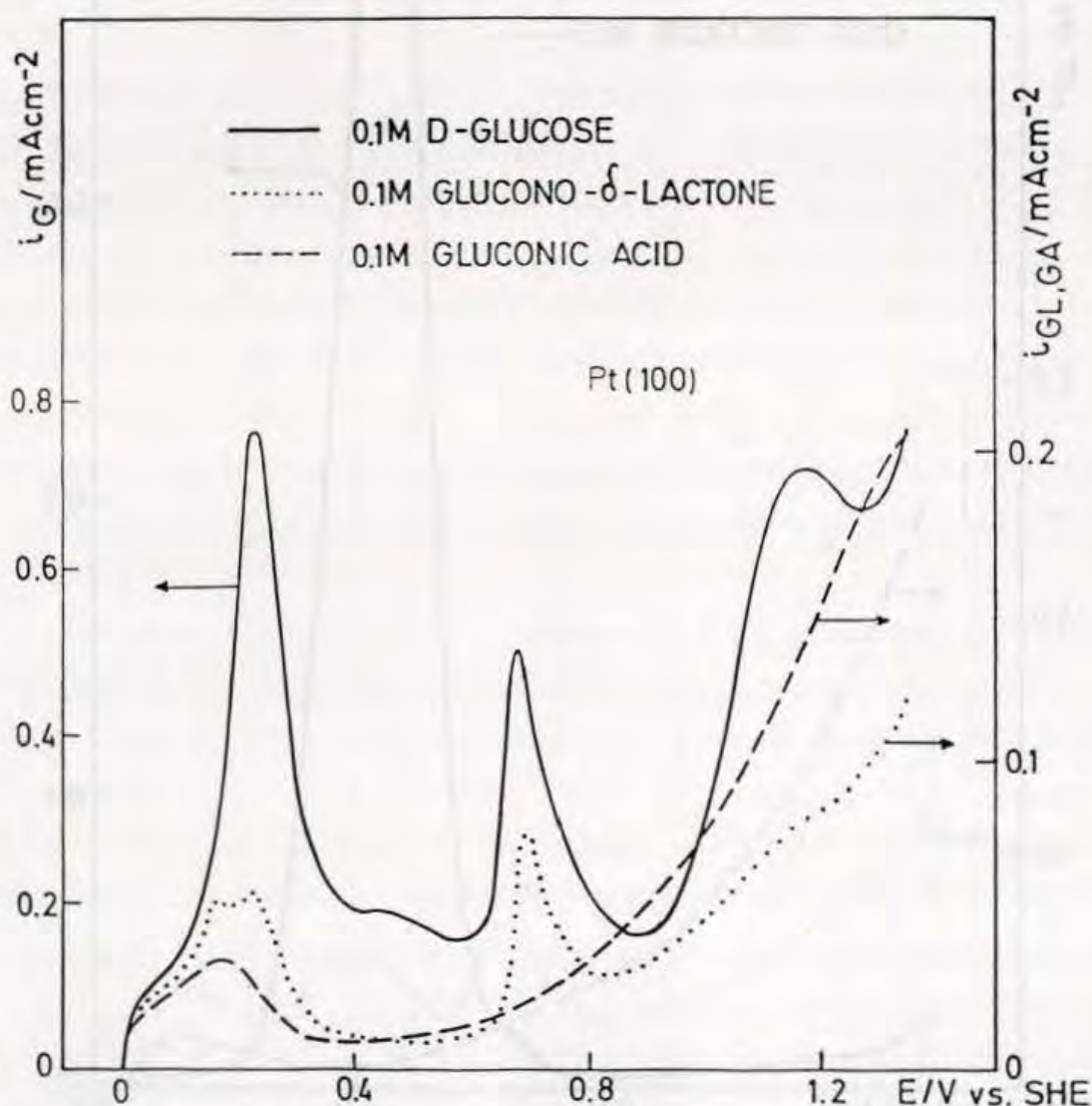


Slika 49. Oksidacija 0,1M D-glukoze (—) i 0,1M D-fruktoze (---) u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

aktivnosti u vodoničnoj oblasti potencijala, u kojoj se oksidiše vodonikov atom vezan za  $C_1$  ugljenik kod D-glukoze. Ovaj rezultat predstavlja indirektan dokaz pretpostavljenog mehanizma reakcije oksidacije D-glukoze.

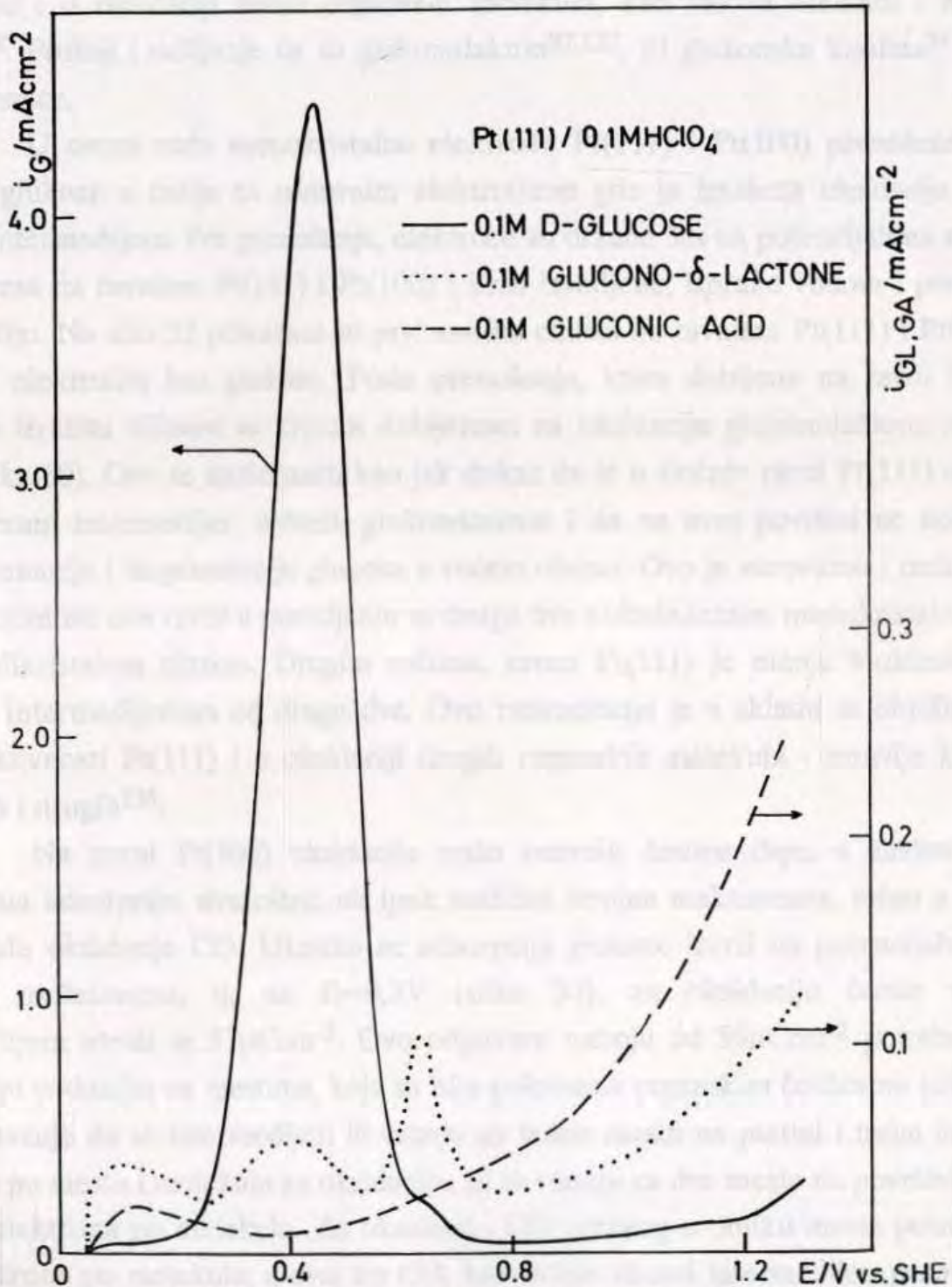
U oksidaciji fruktoze na ravni Pt(100) nema reakcije koja odgovara prvom, negativnijem maksimumu u oksidaciji glukoze. Ovo potvrđuje zaključak koji je vezan za prvi maksimum, dobijen na osnovu izotopskog efekta (slika 46). Mali strujni talas, koji se vidi na slici 49, verovatno odgovara adsorpciji vodonika na ravni Pt(100), koja nije narušena adsorpcijom fruktoze. Maksimum na oko 0,7V očigledno odgovara oksidaciji fruktoze. Ova reakcija potvrđuje prethodni zaključak koji se odnosi na oksidaciju glukoze u drugom maksimumu. Izgleda da je sloj PtOH formiran u ovoj potencijalnoj oblasti dovoljno reaktivan i za oksidaciju fruktoze.

Glukono- $\delta$ -lakton se smatra primarnim produktom oksidacije D-glukoze<sup>87,122</sup>, ali je, takodje, i čvrsto vezana čestica koja smanjuje katalitičku aktivnost platine<sup>77</sup>. Hidrolizom glukonolaktone dobija se glukonska kiselina kao finalni produkt oksidacije D-glukoze. Krive prikazane na slikama 50 i 51 predstavljaju



Slika 50. Oksidacija 0,1M D-glukoze, 0,1M glukono- $\delta$ -laktone i 0,1M glukonske kiseline na Pt(100) u 0,1M  $HClO_4$ .

oksidaciju glukonolaktona i glukonske kiseline na ravnima Pt(100) i Pt(111). Za poredjenje na slikama su date i krive oksidacije glukoze. Vidi se da nema reakcije kod ova dva molekula, izuzev na visokim pozitivnim potencijalima. Neka mala oksidacija glukonolaktona se odigrava u oblasti potencijala drugog strujnog maksimuma u oksidaciji glukoze - na početku formiranja PtOH i na mnogo pozitivnijim potencijalima, u oblasti formiranja oksida na platini. Glukonska kiselina je mnogo stabilnija od laktona. Ovakvo ponašanje ova dva molekula je u skladu sa zaključkom koji se odnosi na prirodu drugog strujnog maksimuma dobijenog na ravnima Pt(100) i Pt(110), i sa zaključcima baziranim na izotopskom efektu i oksidaciji fruktoze.



Slika 51. Oksidacija 0,1M D-glukoze, 0,1M glukono- $\delta$ -laktona i 0,1M glukonske kiseline na Pt(111) u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Rezultati dobijeni na monokristalnim površinama sa stepenicama u skladu su sa zaključcima vezanim za razlike u reakcijama na ravni Pt(111) sa jedne strane, i na Pt(100) i Pt(110), s druge strane.

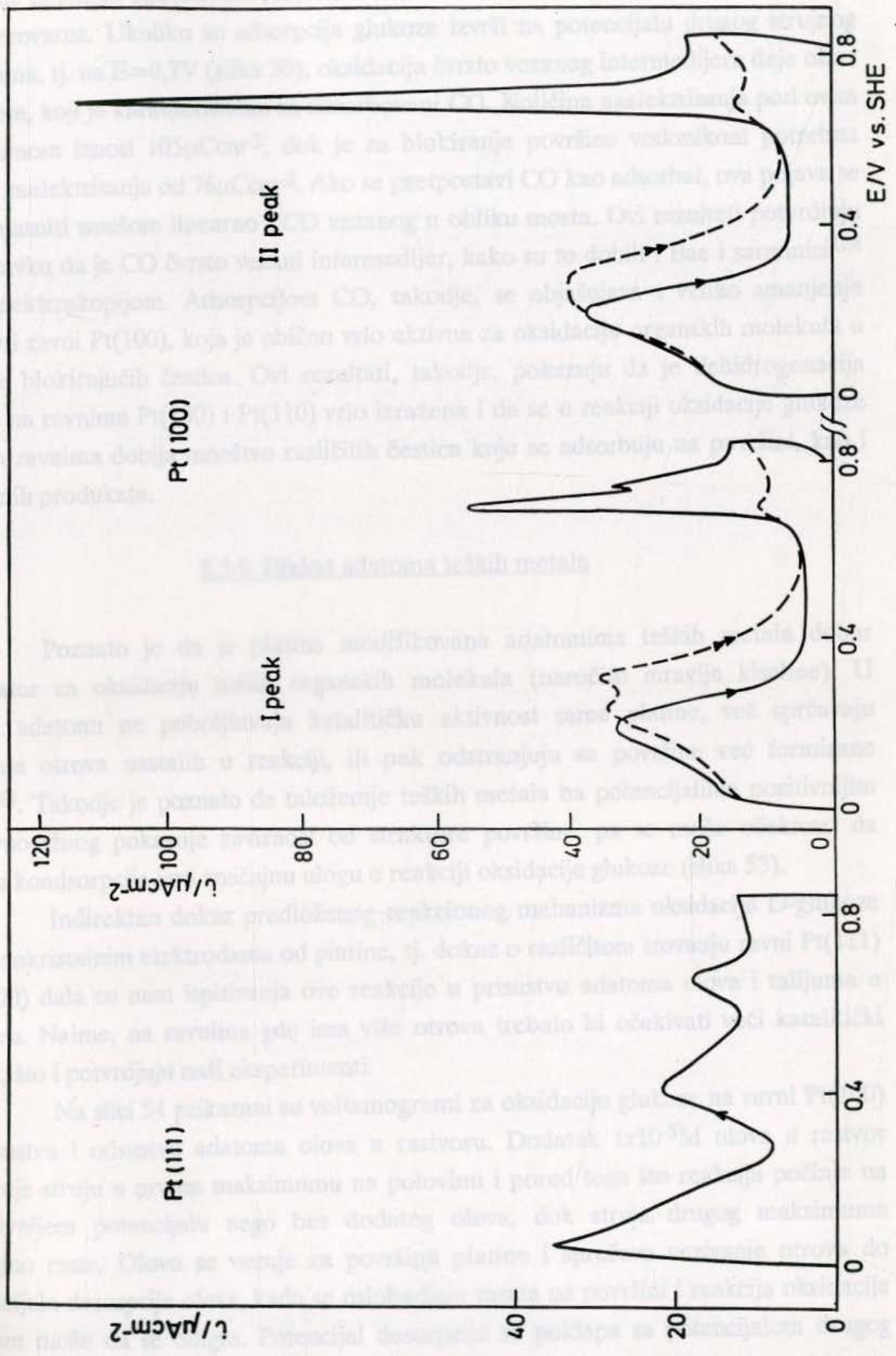
### 8.3.8. Oksidacija čvrsto vezanih intermedijera

Anodna oksidacija glukoze na platini komplikuje se formiranjem čestica koje se čvrsto vezuju za površinu. Identifikacija *in-situ* FTIRspektroskopijom pokazala je samo CO kao čvrsto vezanu česticu<sup>124</sup>. Takodje je pokazano da su nadjene i čestice koje se javljaju i u oksidaciji malih organskih molekula, kao što su metanol i mravlja kiselina<sup>98</sup>. Postoji i mišljenje da su glukonolakton<sup>87,122</sup>, ili glukonska kiselina<sup>74</sup> čvrsto vezane čestice.

U ovom radu monokristalne elektrode Pt(111) i Pt(100) prenošene su iz rastvora glukoze u ćeliju sa osnovnim elektrolitom gde je izvršena oksidacija čvrsto vezanih intermedijera. Pre prenošenja, elektrode su držane 30s na potencijalima strujnih maksimuma na ravnima Pt(111) i Pt(100) i brzo izvadjene, isprane vodom i prenete u drugu ćeliju. Na slici 52 prikazani su prvi anodni ciklusi na ravnima Pt(111) i Pt(100) u nosećem elektrolitu bez glukoze. Posle prenošenja, kriva dobijena na ravni Pt(111) pokazuje izrazitu sličnost sa krivom dobijenom za oksidaciju glukonolaktona na istoj ravni (slika 50). Ovo se može uzeti kao jak dokaz da je u slučaju ravni Pt(111) osnovni čvrsto vezani intermedijer, ustvari, glukonolakton i da na ovoj površini ne dolazi do dehidrogenacije i fragmentacije glukoze u većem obimu. Ovo je verovatno i razlog tako velike aktivnosti ove ravni u poredjenju sa druge dve niskoindeksne monokristalne ravni ili sa polikristalom platine. Drugim rečima, ravan Pt(111) je manje blokirana jako vezanim intermedijerima od druge dve. Ovo razmatranje je u skladu sa objašnjenjem velike aktivnosti Pt(111) i u oksidaciji drugih organskih molekula - mravlje kiseline, metanola i drugih<sup>135</sup>.

Na ravni Pt(100) oksidacija vrsto vezanih čestica daje, u zavisnosti od potencijala adsorpcije, dva oštra, ali ipak različita strujna maksimuma, tačno u oblasti potencijala oksidacije CO. Ukoliko se adsorpcija glukoze izvrši na potencijalu prvog strujnog maksimuma, tj. na  $E=0,3V$  (slika 30), za oksidaciju čvrsto vezanih intermedijera utroši se  $57\mu Ccm^{-2}$ . Ovo odgovara naboju od  $59\mu Ccm^{-2}$  potrebnom za adsorpciju vodonika na mestima, koja su bila pokrivena organskim česticama (slika 52). Ovo pokazuje da se intermedijeri ili vezuju za jedno mesto na platini i treba im jedan elektron po mestu i molekulu za oksidaciju, ili se vezuju za dva mesta na površini i treba im dva elektrona po molekulu. Za oksidaciju CO vezanog u obliku mosta potrebna su dva elektrona po molekulu, a ovaj tip CO, kao čvrsto vezani intermedijer, preovladjuje na ravni Pt(100)<sup>136</sup>. Pretpostavka o višestrukoj interakciji adsorbovane čestice sa





Slika 52. Oksidacija čvrsto vezanih intermedijera nastalih u oksidaciji 0,1M D-glukoze na Pt(111) i Pt(100) (prvi (—) i drugi ciklus (---)) u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

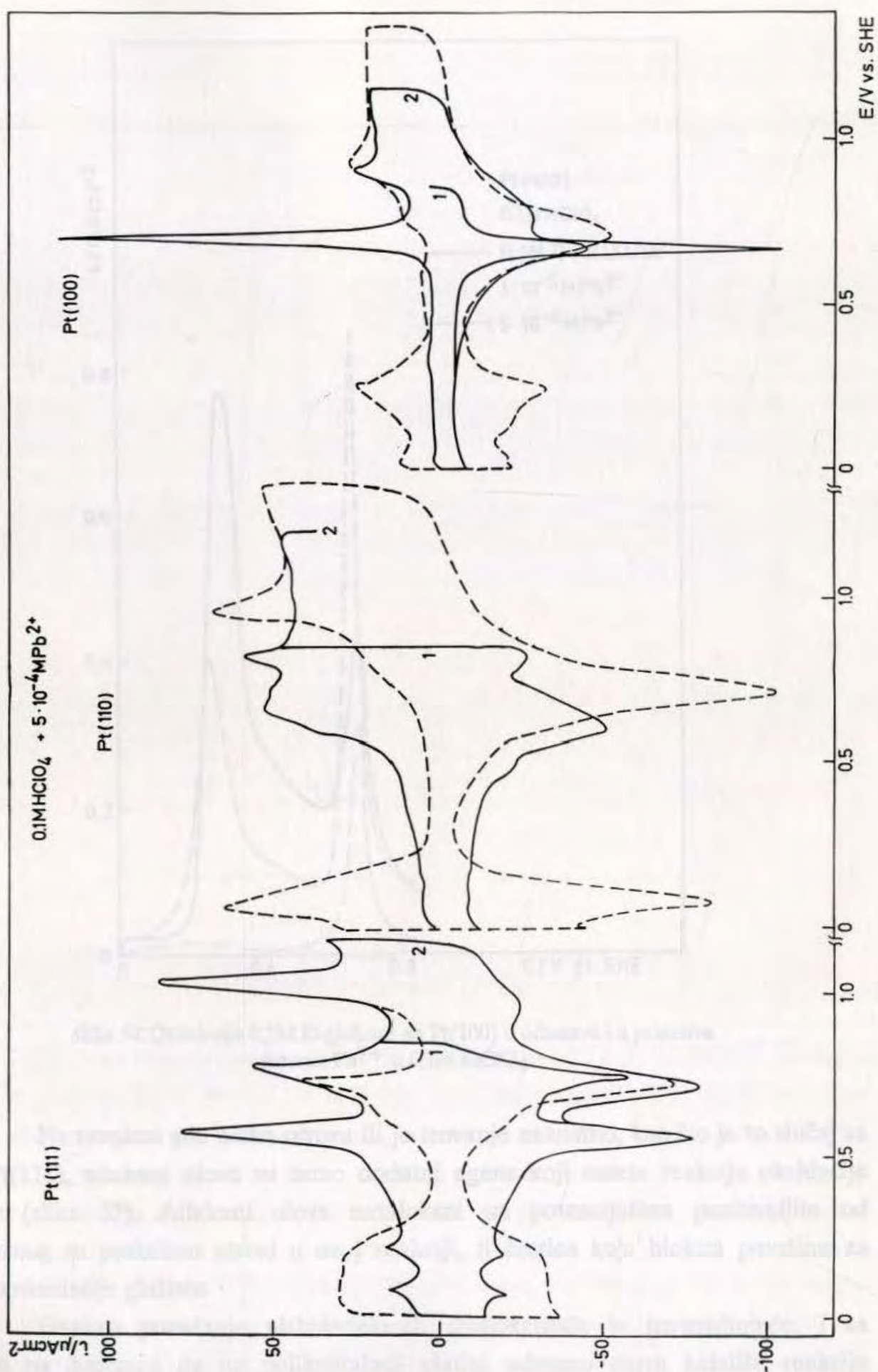
Pt(100) uz nekoliko sukcesivnih jednoelektronskih izmena naelektrisanja po mestu, je manje verovatna. Ukoliko se adsorpcija glukoze izvrši na potencijalu drugog strujnog maksimuma, tj. na  $E=0,7V$  (slika 30), oksidacija čvrsto vezanog intermedijera daje oštar maksimum, koji je karakterističan za adsorbovani CO. Količina naelektrisanja pod ovim maksimumom iznosi  $105\mu Ccm^{-2}$ , dok je za blokiranje površine vodonikom potrebna količina naelektrisanja od  $76\mu Ccm^{-2}$ . Ako se pretpostavi CO kao adsorbat, ova pojava se može objasniti smešom linearno i CO vezanog u obliku mosta. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku da je CO čvrsto vezani intermedijer, kako su to dobili i Bae i saradnici<sup>124</sup> FTIR spektroskopijom. Adsorpcijom CO, takodje, se objašnjava i veliko smanjenje aktivnosti ravni Pt(100), koja je obično vrlo aktivna za oksidaciju organskih molekula u odsustvu blokirajućih čestica. Ovi rezultati, takodje, pokazuju da je dehidrogenacija glukoze na ravnima Pt(100) i Pt(110) vrlo izražena i da se u reakciji oksidacije glukoze na ovim ravnima dobija mnoštvo različitih čestica koje se adsorbuju na površini, kao i reakcionih produkata.

### 8.3.9. Efekat adatomska teških metala

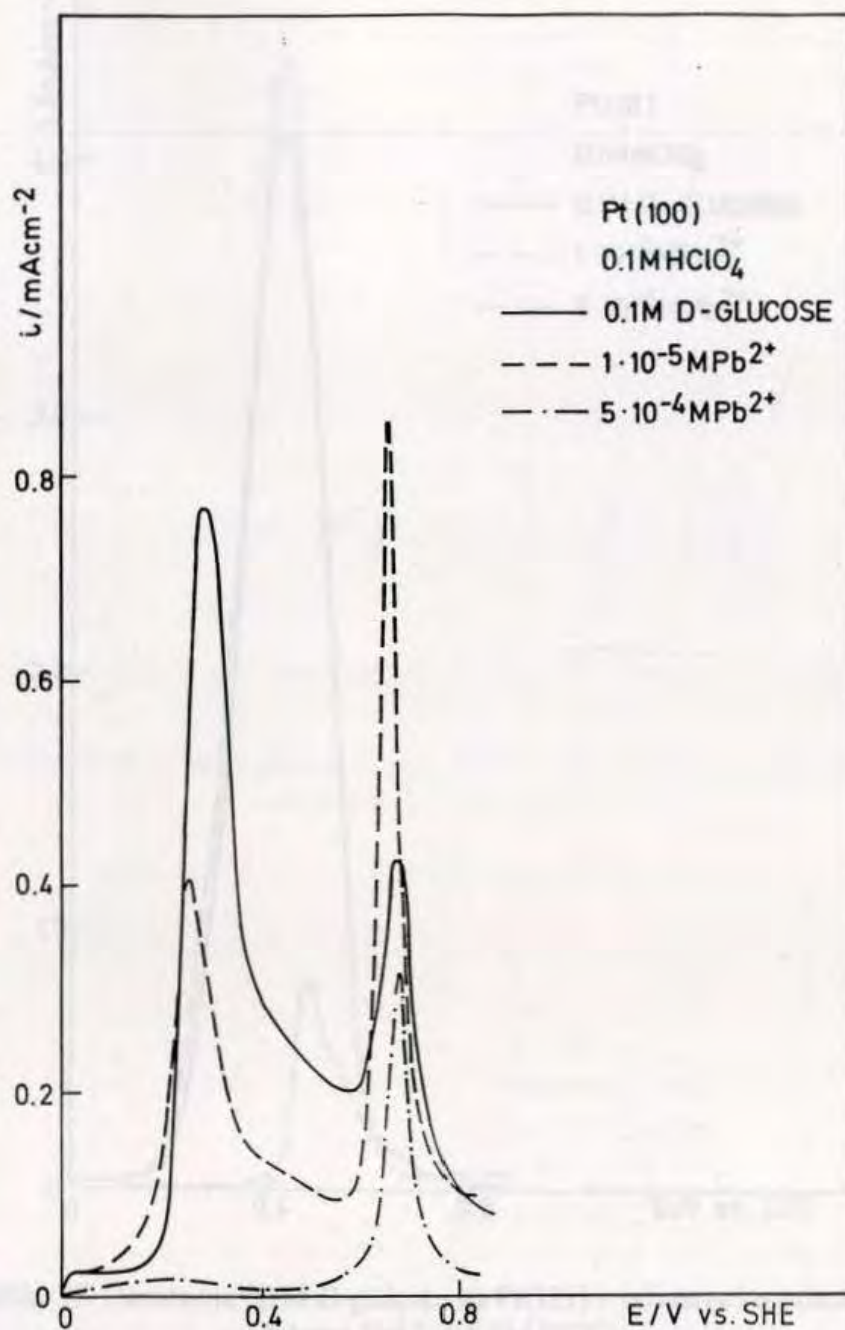
Poznato je da je platina modifikovana adatomima teških metala dobar katalizator za oksidaciju malih organskih molekula (naročito mravlje kiseline). U suštini, adatomski ne poboljšavaju katalitičku aktivnost same platine, već sprčavaju vezivanje otrova nastalih u reakciji, ili pak odstranjuju sa površine već formirane otrove<sup>53</sup>. Takodje je poznato da taloženje teških metala na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog pokazuje zavisnost od strukture površine, pa se može očekivati da njihova koadsorpcija igra značajnu ulogu u reakciji oksidacije glukoze (slika 53).

Indirektan dokaz predloženog reakcionog mehanizma oksidacije D-glukoze na monokristalnim elektrodama od platine, tj. dokaz o različitom trovanju ravni Pt(111) i Pt(100) dala su nam ispitivanja ove reakcije u prisustvu adatomska olova i talijuma u rastvoru. Naime, na ravnima gde ima više otrova trebalo bi očekivati veći katalitički efekat, što i potvrđuju naši eksperimenti.

Na slici 54 prikazani su voltamogrami za oksidaciju glukoze na ravni Pt(100) u prisustvu i odsustvu adatomska olova u rastvoru. Dodatak  $1 \times 10^{-5}M$  olova u rastvor smanjuje struju u prvom maksimumu na polovinu i pored toga što reakcija počinje na negativnijem potencijalu nego bez dodatog olova, dok struja drugog maksimuma značajno raste. Olovo se vezuje za površinu platine i sprečava vezivanje otrova do potencijala desorpcije olova, kada se oslobadjaju mesta na površini i reakcija oksidacije glukoze može da se odigra. Potencijal desorpcije se poklapa sa potencijalom drugog maksimuma u kome se ogleda, kako je već rečeno, oksidacija ne samo otrova, već i same glukoze. Usled toga se može govoriti o izvesnoj katalizi na ravni Pt(100).



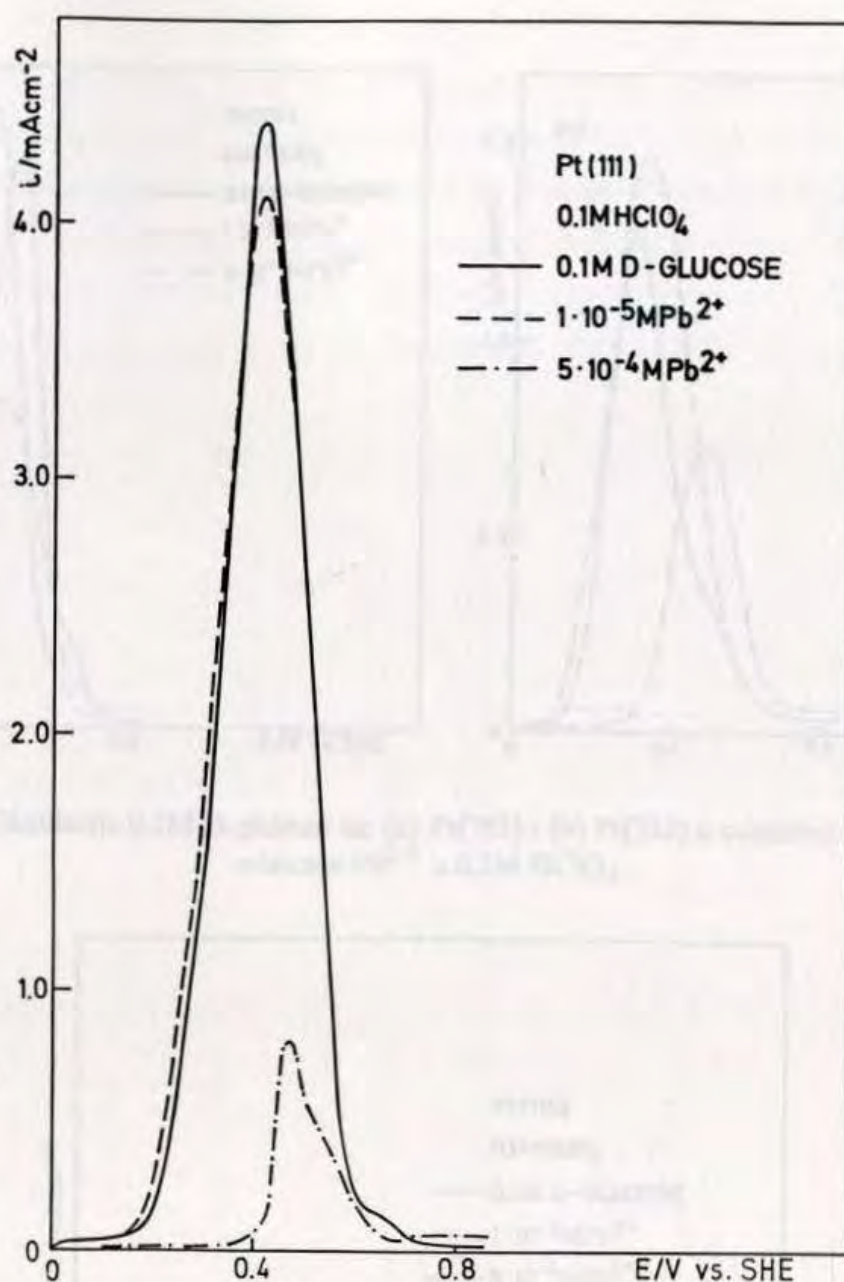
Slika 53. Ciklični voltamogrami za Pt(hkl) dobijeni u  $0,1 \text{M HClO}_4$  (---) i u prisustvu  $5 \times 10^{-4} \text{M Pb}^{2+}$  (—).



Slika 54. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(100) u odsustvu i u prisustvu adatoms  $Pb^{2+}$  u 0,1M  $HClO_4$ .

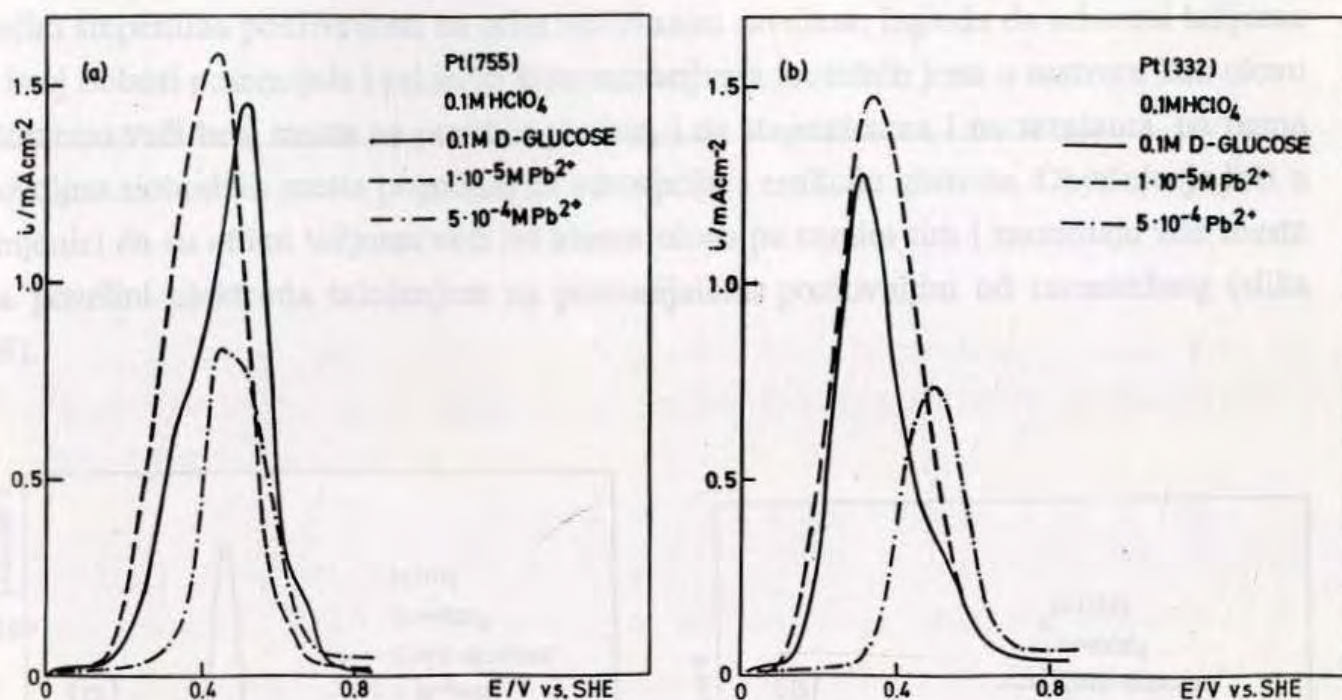
Na ravnima gde nema otrova ili je trovanje nezatno, kao što je to slučaj sa ravni Pt(111), adatom olova su samo dodatni agens koji ometa reakciju oksidacije glukoze (slika 55). Adatomi olova nataloženi na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog su praktično otrovi u ovoj reakciji, tj čestica koja blokira površinu za reakciju oksidacije glukoze.

Ovakvo ponašanje niskoindeksnih monokristala je iznenadjujuće, i sa obzirom na činjenicu da na polikristalnoj platini adatom olova katališu reakciju oksidacije glukoze<sup>102,103</sup>, ispitivana je ova reakcija u prisustvu adatoms olova na monokristalnim elektrodama sa stepenicama (koje su sličnije polikristalu).

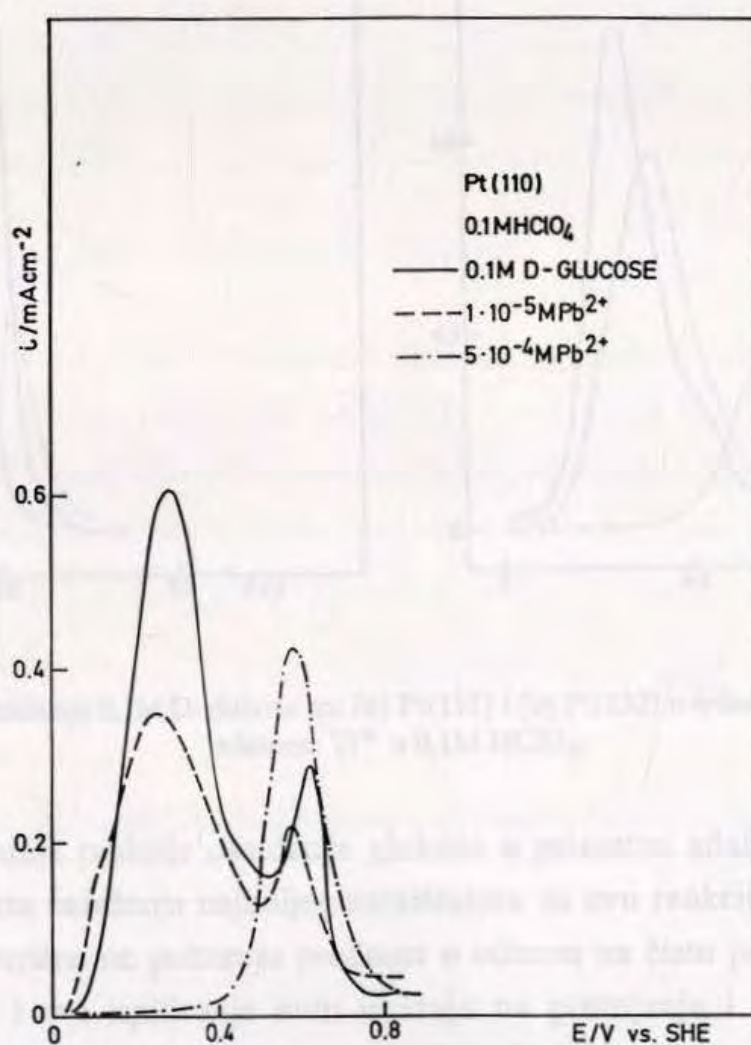


Slika 55. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(111) u odsustvu i u prisustvu adatoms Pb<sup>2+</sup> u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Na ravnima vicinalnim ravni Pt(111), tj. na Pt(755) i Pt(332) reakcija oksidacije glukoze, jasno se vidi na slici 56, zavisi od stepena pokrivenosti površine platine adatomima olova. Pri manjim stepenima pokrivenosti na ravnima Pt(755) i Pt(332) reakcija je katalizovana. Naime, adatom se talože duž stepenica koje su ujedno i najpogodnija mesta za vezivanje otrova, tako da dolazi do izvesnog povećanja brzine reakcije. Međutim, u slučaju potpuno stepenaste ravni, kao što je Pt(110), pri istoj koncentraciji olova od  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  reakcija je inhibirana, što ukazuje na to da nema dovoljno slobodnih mesta na površini platine pogodnih za reakciju oksidacije glukoze (slika 57). Ovakvo ponašanje ravni Pt(755) i Pt(332) može se objasniti time da adatom koji se talože duž stepenica mogu da povećaju brzinu reakcije jedino ako je terasa duža od 6 atoma.

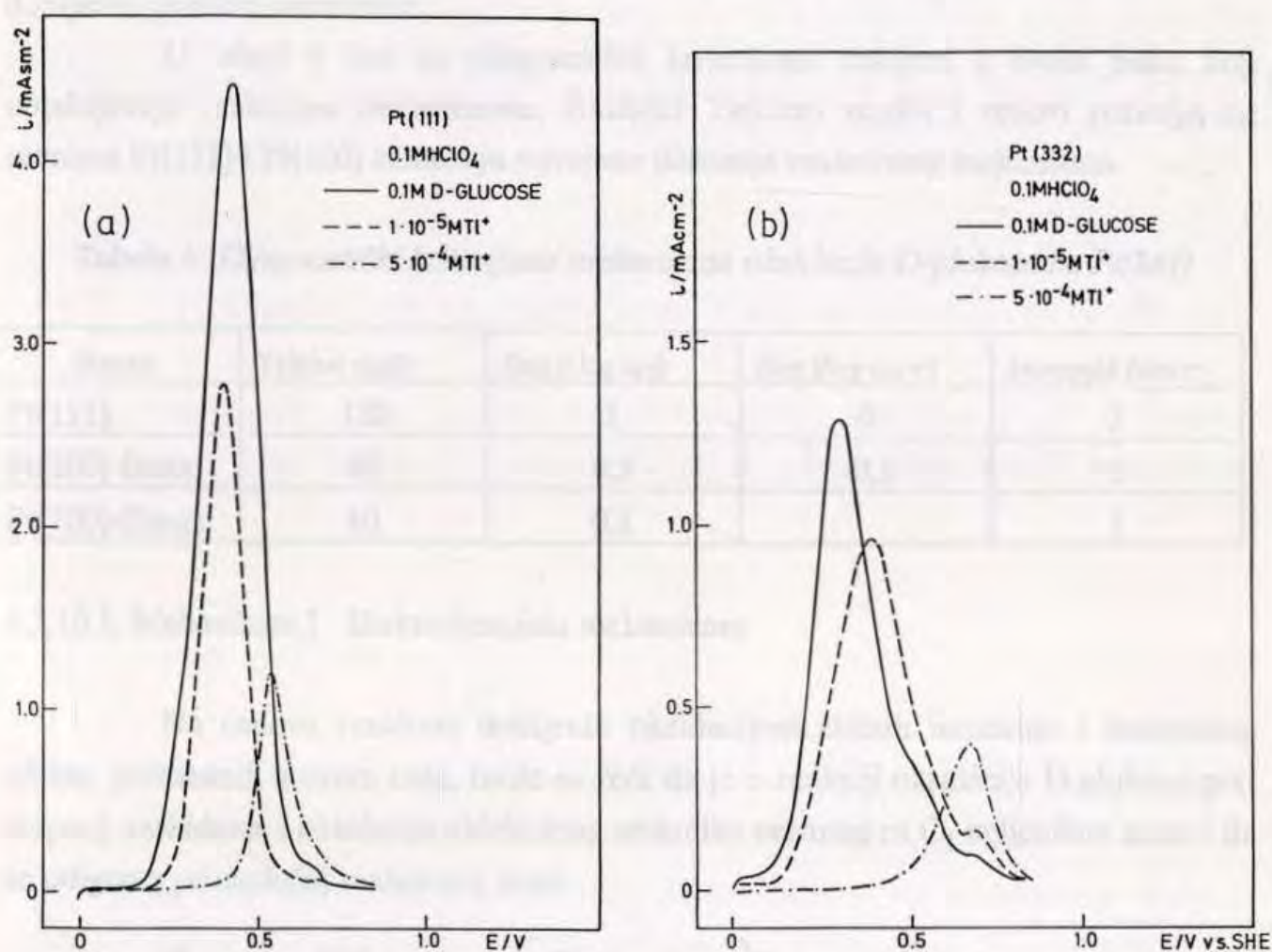


Slika 56. Oksidacija 0,1M D-glukoze na: (a) Pt(755) i (b) Pt(332) u odsustvu i u prisustvu adatoms  $Pb^{2+}$  u 0,1M  $HClO_4$ .



Slika 57. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(110) u odsustvu i u prisustvu adatoms  $Pb^{2+}$  u 0,1M  $HClO_4$ .

Adatomi talijuma inhibiraju reakciju oksidacije glukoze i pri manjim i pri većim stepenima pokrivenosti na svim ispitivanim ravnima. Izgleda da adatomi talijuma u istoj oblasti potencijala i pri istim koncentracijama metalnih jona u rastvoru kao olovo blokiraju veći broj mesta na površini platine, i na stepenicama i na terasama, pa nema dovoljno slobodnih mesta pogodnih za adsorpciju i reakciju glukoze. Objašnjenje leži u činjenici da su atomi talijuma veći od atoma olova pa samim tim i zauzimaju više mesta na površini elektroda taloženjem na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog (slika 58).



Slika 58. Oksidacija 0,1M D-glukoze na: (a) Pt(111) i (b) Pt(332) u odsustvu i u prisustvu adatoms TI<sup>+</sup> u 0,1M HClO<sub>4</sub>.

Ispitivanja reakcije oksidacije glukoze u prisustvu adatoms teških metala u rastvoru sa aspekta nalaženja najboljeg katalizatora za ovu reakciju pokazuju da ovako modifikovane površine ne pokazuju prednost u odnosu na čistu površinu platine. Ipak, sa druge strane, i ova ispitivanja nam ukazuju na postojanje i ulogu čvrsto vezanih intermedijera u reakciji. Još jednom je potvrđena činjenica da je ravan Pt(111) najbolji katalizator za reakciju oksidacije D-glukoze.

### 8.3.10. Analiza reakcionog mehanizma

Kao što je napred pokazano nema saglasnosti o mehanizmu reakcije oksidacije glukoze na platinskim elektrodama. Prethodna diskusija se zasnivala na rezultatima dobijenim kako elektrohemijским ispitivanjima<sup>71-86</sup>, tako i *on-line* masenom spektroskopijom<sup>90</sup> i *in-situ* FTIR spektroskopijom<sup>124</sup>. Takodje, nema saglasnosti i oko prirode sporog stupnja u reakciji<sup>89,94,122</sup>.

U ovom radu biće predložena dva moguća reakciona mehanizma za oksidaciju D-glukoze na monokristalima platine koji zadovoljavaju eksperimentalno dobijene kinetičke parametre.

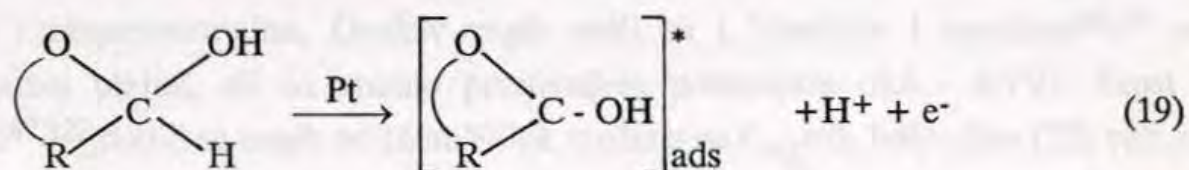
U tabeli 6 dati su dijagnostički kriterijumi dobijeni u ovom radu, koji objašnjavaju reakcione mehanizme. Različiti Tafelovi nagibi i redovi reakcija na ravnima Pt(111) i Pt(100) zahtevaju odvojene diskusije reakcionog mehanizma.

**Tabela 6:** Dijagnostički kriterijumi mehanizma oksidacije D-glukoze na Pt(hkl)

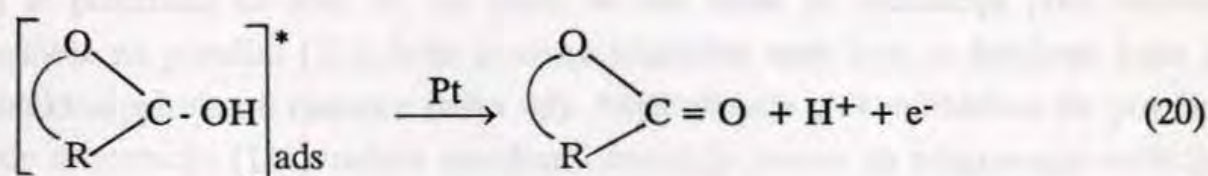
Ravan	Tafelov nagib	(log j/ log c <sub>G</sub> )	(log j/log c <sub>H+</sub> )	Izotopski faktor
Pt(111)	120	1	0	3
Pt(100)-I <sub>max</sub> .	60	0,5	-0,5	3
Pt(100)-II <sub>max</sub>	60	0,1		1

#### 8.3.10.1. Mehanizam I - Elektrohemijski mehanizam

Na osnovu rezultata dobijenih oksidacijom sličnih molekula i izotopskog efekta, prikazanih u ovom radu, može se reći da je u reakciji oksidacije D-glukoze prvi stupanj raskidanje i oksidacija aldehidnog vodonika vezanog za C<sub>1</sub> ugljenikov atom i da se odigrava po sledećoj reakcionoj šemi:

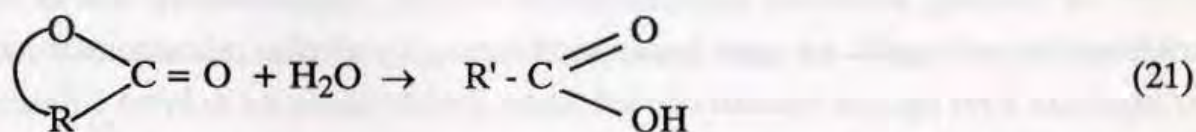


Dalja oksidacija adsorbovane radikal čestice vodi do formiranja glukonolaktona:



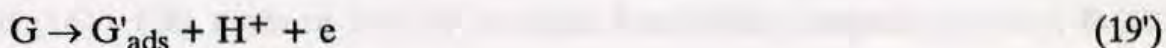


Hidrolizom glukonolaktone dobija se glukonska kiselina kao finalni produkt oksidacije glukoze:



Eventualni katalitički raspad glukoze, do koga je moguće da dolazi, po ovom mehanizmu se smatra paralelnom reakcijom, koja u maloj meri utiče na ukupnu kinetiku reakcije.

Elektrohemijski mehanizam ćemo ubuduće jednostavnije pisati na sledeći način:



### Pt(111)

Dijagnostički kriterijumi dati u Tabeli 6 upućuju na to da je na ravni Pt(111) prvi stupanj (reakcija (19)) spori stupanj reakcije oksidacije D-glukoze.

Na osnovu rezultata dobijenih stacionarnim merenjima može se napisati sledeći izraz za struju oksidacije glukoze na Pt(111) pod pretpostavkom Langmuir-ove adsorpcije:

$$j = k \cdot c_G \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (22)$$

gde je  $c_G$  - koncentracija glukoze u rastvoru,  $\theta$  - pokrivenost površine glukozaradikalom, dok ostale veličine imaju svoje uobičajeno elektrohemijsko značenje. Za  $\beta=1/2$  izraz (22) daje Tafelov nagib  $(\partial E / \partial \ln j) = 2RT / F$ , tj. 120mV/dek, kako je nadjeno i eksperimentalno. Ovakav nagib našli su i Vassilyev i saradnici<sup>89,94</sup> na polikristalnoj platini, ali na znatno pozitivnijem potencijalu (0,6 - 0,7V). Ernst i saradnici<sup>87,122</sup> dobili su nagib od 160mV/dek svedeno na  $\theta_{\text{org}}=0$ . Jednačina (22) važi za kinetiku reakcije prvog reda u odnosu na glukozu, kako je nadjeno eksperimentalno.

Predloženi mehanizam dat jednačinama (19) i (20) predviđa glukonolakton kao primarni produkt oksidacije glukoze. Jaka interakcija glukonolaktone sa površinom Pt(111) je pokazana na slici 53, na kojoj se vidi kriva za oksidaciju jako vezanih intermedijera na površini (111) koja je skoro identična onoj koja je dobijena kada je glukonolakton prisutan u rastvoru (slika 48). Akumuliranje glukonolaktone na površini elektrode orijentacije (111) blokira površinu i smanjuje prostor za odigravanje reakcije. Preostaje još da se potvrdi *in-situ* FTIR spektroskopijom da na Pt(111) dehidrogenacija

ne ide dalje od glukonolaktona. Dosadašnji rezultati ukazuju na to, što ravan Pt(111) čini izuzetnom. Konačna identifikacija jako vezanih intermedijera zahteva, ipak, primenu *in-situ* spektroskopije. Step en dehidrogenacije molekula glukoze na Pt(111) pod kvazi-stacionarnim uslovima je, verovatno, manji nego na druge dve niskoindeksne monokristalne ravni ili na polikristalnoj ravni. Na ovo ukazuje mnogo veća aktivnost ove površine, kao i drugačija priroda jako vezanih intermedijera. Dok je na ravni Pt(100) kao intermedijer nadjena čestica CO, na Pt(111) slabije adsorbovani glukonolakton je izgleda glavni adsorbat.

Efekat katalitičkog raspada glukoze na ukupnu kinetiku reakcije teško je analizirati bez kvantitativnog odredjivanja brzine te reakcije. Većina autora, izuzev Vassilyev-a<sup>89,94</sup>, ne razmatra ovaj proces. Na osnovu diskusije ovde prikazanih rezultata i jednačina (16) - (18) može se reći da je efekat katalitičkog raspada na ravni Pt(111) verovatno beznačajan.

### Pt(100)

Svi eksperimentalno dobijeni parametri reakcije oksidacije glukoze na ravni Pt(100) ukazuju na njeno različito ponašanje u odnosu na ravan Pt(111). Prvo, Tafelov nagib je drugačiji, tj. dobijena je vrednost od oko 60mV/dek. Red reakcije po glukozi je približno 0,5 za prvi maksimum i oko 0,0 za drugi. Red reakcije po vodoničnim jonima je -0,5 za prvi strujni maksimum. Izotopski efekat dobijen u prvom strujnom maksimumu se ne javlja na potencijalima drugog, pa će kinetika reakcije vezana za prvi, odnosno drugi maksimum biti tretirana odvojeno.

Prvi strujni maksimum u oksidaciji D-glukoze na Pt(100) pojavljuje se u vodoničnoj oblasti potencijala. Iz podataka dobijenih na niskoindeksnim monokristalima platine, kao i na monokristalima sa stepenicama vidi se da adsorbovani vodonik inhibira reakciju oksidacije glukoze izuzev na ravni Pt(100). Na ravnima vicinalnim ravni (100) brzina reakcije je proporcionalna broju mesta orijentacije (100) na površini<sup>126</sup>. Ovu činjenicu možemo pokušati da objasnimo time što se vodonik adsorbuje na mestima sa četvoroosnom simetrijom na ravni (100), što ne onemogućava glukozu da dodje u kontakt sa površinom.

Interpretacija kinetičkih parametara dobijenih na ravni Pt(100) je vrlo teška i komplikuje se reakcionim produktima i čvrsto vezanim intermedijerima. Pojava CO, koji je pokazan rezultatima na slici 52 i potvrđen FTIR spektroskopijom na polikristalnoj platini<sup>124</sup>, ukazuje na značajnu fragmentaciju molekula glukoze. Osim toga, pokrivenost adsorbovanim intermedijerima je i vremenski i potencijalno zavisna. Na ovo se mora obratiti pažnja prilikom interpretacije Tafelovih nagiba u oksidaciji organskih molekula.

Postojanje izotopskog efekta u prvom strujnom maksimumu potvrđuje pretpostavku da se upravo u ovoj potencijalnoj oblasti otkida vodonik sa  $C_1$  ugljenikovog atoma. Nedostatak efekta u drugom maksimumu ovo takodje dokazuje.

Generalno se može reći da se reakcije oksidacije glukoze na ravnima Pt(111) i Pt(100) odigrava po istoj reakcionoj šemi (reakcije (19) i (20)), ali da se kinetika, tj. spori stupanj reakcije razlikuje, što se može zaključiti na osnovu različitih kinetičkih parametara. Dijagnostički kriterijumi prikazani u Tabeli 6 za prvi strujni maksimum na Pt(100) teško mogu da se uklope u relativno jednostavan reakcioni mehanizam dat jednačinama (19) i (20). Tafelov nagib od 60mV/dek moguće je dobiti u dva slučaja: ukoliko u reakcionom mehanizmu učestvuje i hemijska reakcija, koja je spora, ili ako imamo Temkin-ove uslove adsorpcije intermedijera. Prvi slučaj ne dolazi u obzir zbog dobijenih razlomljenih redova reakcije po glukozi i po  $H^+$  jonima.

Ako pretpostavimo da se intermedijeri nastali u reakciji adsorbuju pod Temkin-ovim uslovima, i ako uzmemo da je prvi stupanj u reakciji (jednačina (19)) spori stupanj, kao na Pt(111), izraz za struju oksidacije glukoze može se napisati kao:

$$j_1 = k_1 \cdot c_G \cdot (1-\theta) \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\beta_a r\theta}{RT}\right] \quad (23)$$

gde je:  $r$ -Temkin-ov parametar i  $\beta_a$ -koeficijent simetrije aktivacione barijere adsorpcije<sup>137</sup>. Ako se pretpostavi da su svi stupnjevi posle reakcije (19) u kvazi-ravnoteži, može se izračunati  $r\theta/RT$  i ubaciti u jednačinu (23). Tako dobijamo Tafelov nagib  $2,303RT/F \approx 60\text{mV/dek}$ . Ali ova analiza se ne slaže sa eksperimentalno dobijenim redom reakcije po glukozi 0,5. Naime, u tom slučaju red reakcije po glukozi bi trebalo da bude 1.

Ako pretpostavimo da je drugi stupanj reakcije (jednačina (20)) spori stupanj sa Temkin-ovom adsorpcijom intermedijera, može se napisati sledeći izraz:

$$j_2 = k_2 \cdot \theta \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta_a r\theta}{RT}\right] \quad (24)$$

Ako je prvi stupanj u kvazi ravnoteži  $r\theta/RT$  se može izračunati i posle zamene u jednačinu (24) dobijamo:

$$j_2 = k_2 \cdot \exp\left[\frac{FE}{RT}\right] \cdot c_G^{0,5} \cdot c_H^{-0,5} \quad (25)$$

U ovu oretpostavku se uklapa dobijeni Tafelov nagib i redovi reakcija po glukozu i po  $H^+$  jonima, ali ne i izotopski efekat. Ipak izotopski efekat, kao dopunski dijagnostički kriterijum, nam je pomogao u proceni mehanizma reakcije, tj. pokazao nam je da se reakcija na potencijalima prvog maksimuma odvija preko otkidanja H jona sa  $C_1$  atoma u prvom stupnju, ali to ne mora da znači da je to i spori stupanj.

S obzirom na prisutan vodonik na elektrodi u ovoj potencijalnoj oblasti, koji ne sprečava glukozu da dodje u kontakt sa površinom, a da Temkin-ovi uslovi adsorpcije važe za srednje stepene pokrivenosti elektrode ( $0,2 < \theta < 0,8$ ), može se zaključiti da je prvi stupanj reakcije brži od drugog, u kome dolazi do desorpcije prvog intermedijera uz simultanu dehidrogenaciju i readsorpciju pri tome stvorenog laktona, kao primarnog produkta reakcije. Do sličnog zaključka su došli i Ernst i saradnici<sup>122</sup> ispitujući oksidaciju glukoze na polikristalnoj platini u neutralnoj sredini.

Prema tome, za razliku od ravni Pt(111), spori stupanj u mehanizmu oksidacije glukoze na ravni Pt(100) je reakcija (20).

Drugi strujni maksimum na površini Pt(100), koji pokazuje red reakcije po glukozu približno nula, predstavlja oksidaciju čvrsto vezanih čestica na početku formiranja sloja PtOH na površini elektrode. Paralelno sa ovom reakcijom, verovatno, teče i oksidacija glukoze. Ovu pretpostavku potkrepljuju i napred prikazani rezultati o oksidaciji čvrsto vezanih čestica (slika 53), izotopski efekat i oksidacija fruktoze i glukonolaktona (slike 46-49).

U zaključku se može reći da je vrlo teško dati tumačenje reakcionog mehanizma na ravni Pt(100). Razlog za ovo je vrlo velika aktivnost Pt(100) za oksidaciju glukoze, pa prema tome i za formiranje znatnog broja adsorbujućih čestica i, verovatno, različitih reakcionih produkata. Glavna adsorbovana čestica dobijena u kvazi-stacionarnim merenjima je CO, što i objašnjava veliki efekat trovanja ove površine.

### 8.3.10.2 Mehanizam II - Katalitičko-elektrohemijski mehanizam

Za razliku od prethodno opisanog dvostepenog mehanizma, čisto elektrohemijskog koji u oba stupnja ima prenos naelektrisanja, ovaj mehanizam je složeniji i uključuje katalitičku dehidrogenaciju glukoze. Ovaj katalitičko-elektrohemijski mehanizam u prvom stupnju nema razmene elektrona i može se predstaviti na sledeći način:





I u ovom slučaju se reakcija na ravni Pt(111) mora razmatrati odvojeno od reakcije na ravni Pt(100), zbog različitih kinetičkih parametara koji su eksperimentalno dobijeni i prikazani u tabeli 6.

### Pt(111)

Ako pretpostavimo da je u predloženom mehanizmu reakcija (28) spori stupanj i da se intermedijer G' adsorbuje pod Langmuir-ovim uslovima, može se napisati izraz za struju oksidacije:

$$j_3 = k_3 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (29)$$

Vrednost  $\theta_{G'}$  dobijamo pod pretpostavkom da se reakcije (26) i (28) odvijaju približno istim brzinama, tj.  $k_1 \approx k_3$ , pri čemu je reakcija (26) nešto brža, tako da se reakcija (28) ipak smatra sporim stupnjem u mehanizmu. Tada se može reći da  $\theta_{G'}$  ne zavisi od  $\theta_{H_{\text{ads}}}$ , zbog velike brzine reakcije (27) kojom  $H^+$  jon odlazi u rastvor, pa je

$$\theta_{G'} = k_1 c_G \quad (30)$$

Zamenom (30) u jednačinu (29) izraz za struju oksidacije postaje:

$$j_3 = k_3 \cdot k_1 \cdot c_G \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (31)$$

koji predviđa Tafelov nagib od 120mV/dek i red reakcije po glukozu 1.

### Pt(100)

Eksperimentalno dobijen Tafelov nagib od 60mV/dek i razlomljeni redovi reakcije po glukozu i  $H^+$  jonima navode na ponisao da se intermedijer G' adsorbuje pod Temkin-ovim uslovima. Ako pretpostavimo da je reakcija (28) spori stupanj u mehanizmu, tj.  $k_1 \gg k_3$ , možemo napisati izraz za struju oksidacije

$$j_3 = k_3 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (32)$$

pri čemu se  $r\theta_{G'}$  može izračunati iz ravnoteža prva dva stupnja. Naime, brzina reakcije (26) na ravni Pt(100) je znatno veća od brzine ove reakcije na ravni Pt(111), što je određeno geometrijom samih površina. Za razliku od ravni Pt(111), koja je najgušće

pakovana, pa samim tim ima najveći izlazni rad elektrona i najpozitivniju vrednost potencijala nultog naelektrisanja, kao i najnižu površinsku energiju od svih monokristalnih površina platine<sup>146</sup>, ravan Pt(100) je reaktivnija zbog manjeg izlaznog rada elektrona i veće površinske energije. Osim toga, ravan Pt(100) ima veću sposobnost za adsorpciju, jer poseduje mesta na površini sa četvoroosnom simetrijom (adsorbuje skoro pun monosloj vodonika na površini) od ravni Pt(111), koja poseduje adsorpciona mesta sa troosnom simetrijom (adsorbuje oko 1/3 monosloja vodonika). Može se, dakle, reći da struktura površine utiče, kako na energiju adsorpcije, tako i na konstantu brzine reakcije dehidrogenacije, pa je brzina katalitičke reakcije (1) na ravni Pt(100) znatno veća od brzine ove reakcije na Pt(111). Pod ovim uslovom se može pretpostaviti da je reakcija (26) u kvazi-ravnoteži.

$$k_1 \cdot c_G \cdot (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[-\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] = k_{-1} \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \beta_a) r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \theta_H \quad (33)$$

$$k_2 \cdot \theta_H \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] = k_{-2} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \beta) FE}{RT}\right] \quad (34)$$

Posle zamene odavde dobijene vrednosti  $r\theta_{G'}$  u jednačinu (32) dobijamo izraz za struju oksidacije glukoze:

$$j_3 = k_3 \cdot \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}\right)^{0,5} \cdot c_G^{0,5} \cdot c_{H^+}^{-0,5} \cdot \exp\left[\frac{FE}{RT}\right] \quad (35)$$

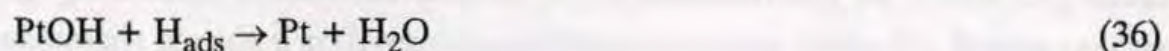
koji predviđa  $b = 2,303 \frac{RT}{F} = 60 \text{ mV / dek}$  i redove reakcije  $m_G = 0,5$  i  $m_{H^+} = -0,5$ .

U zaključku se može reći da reakcija oksidacije D-glukoze na monokristalima platine može da se odigrava i katalitičkim mehanizmom sa reakcijom (28) kao sporim stupnjem. Koji od dva predložena mehanizma je dominantan teško je odrediti bez dodatnih ispitivanja.

### Potencijal otvorenog kola

Katalitičkim mehanizmom se može objasniti veliko negativiranje potencijala otvorenog kola Pt elektroda u prisustvu D-glukoze u rastvoru, koji se menja od  $\sim 0,9 \text{ V}$  do  $\sim 0,14 \text{ V}$  na Pt(111) i od  $\sim 0,92 \text{ V}$  do  $\sim 0,22 \text{ V}$  na ravni Pt(100).

Na potencijalu od oko  $0,9 \text{ V}$  površina Pt elektroda je pokrivena slojem PtOH, koji će se redukovati po dodatku glukoze u rastvor, atomskim vodonikom nastalim dehidrogenacijom glukoze, po šemi:



U isto vreme na površini platine postoji ravnoteža po jednačini (27a), tj. rekombinacija atomskog vodonika u molekulski. Molekulski vodonik, stvoren ovom reakcijom, difuzijom odlazi u rastvor u kome je njegova koncentracija praktično jednaka nuli, usled provodjenja inertnog gasa kroz rastvor (pa se Pt elektroda ponaša kao vodonična elektroda). Potvrda ove tvrdnje je negativnija vrednost stacionarnog potencijala otvorenog kola struje u rastvoru sa glukozom. Posmatrajući uspostavljanje stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kola na monokristalima platine može se zaključiti da na elektrodama dolazi do disocijativne hemisorpcije glukoze i da je ovaj potencijal određen ravnotežnom reakcijom jonizacije adsorbovanog vodonika (reakcija(27)).

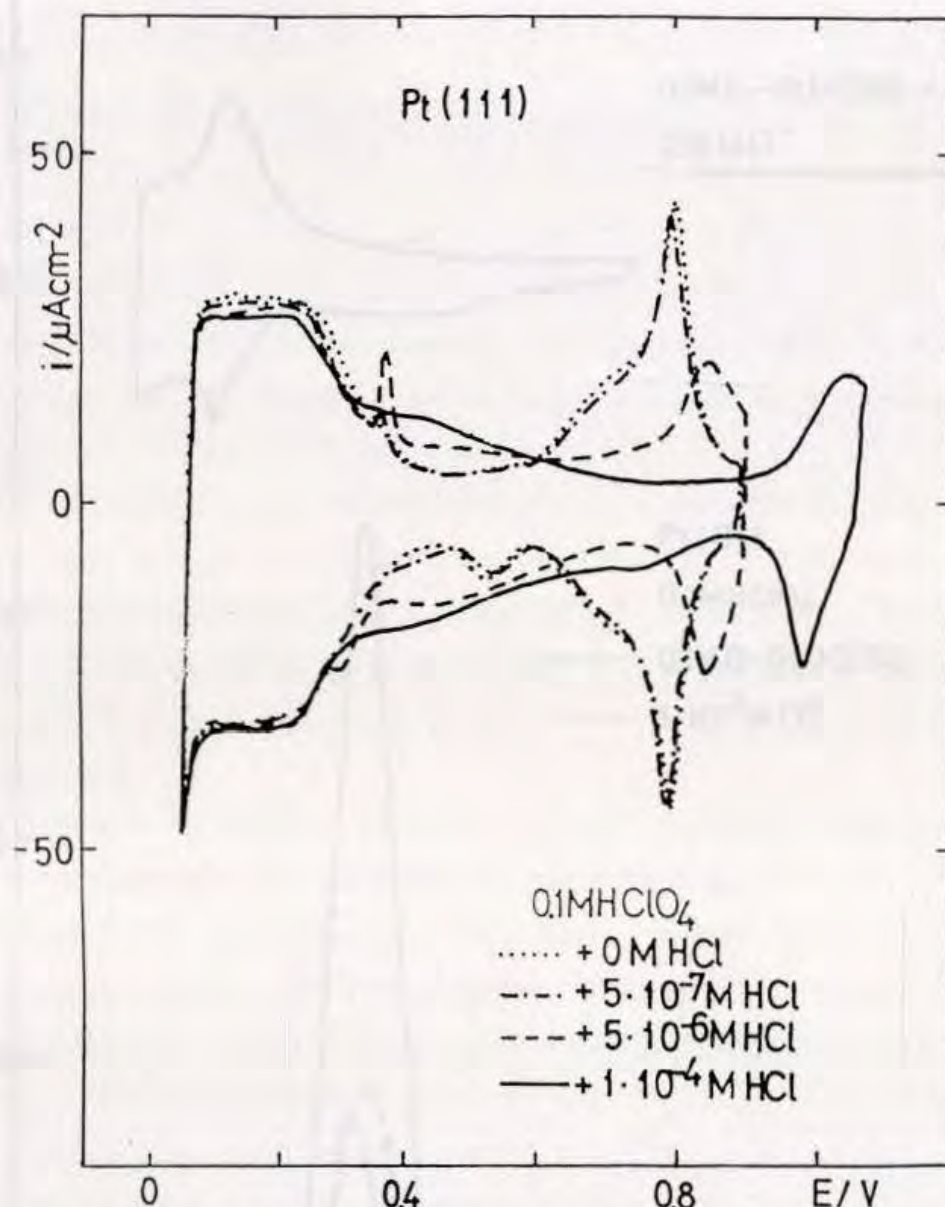
#### 8.4. UTICAJ JONA $\text{Cl}^-$ NA OKSIDACIJU D-GLUKOZE

U pokušaju da se razvije gorivni spreg koji bi se ugradjivao u ljudski organizam kao izvor energije za rad veštačkog srca ili srčanog pejsmejkera, mnogi autori<sup>72-74</sup> su ispitivali elektrohemijsku oksidaciju glukoze na platini u neutralnoj sredini. Bilo da su eksperimente izvodili u fiziološkom rastvoru<sup>72,73</sup>, ili u fosfatnom ili karbonatnom puferu<sup>74</sup>, određenu jonsku jačinu rastvora postizali su dodatkom KCl u rastvor. U svim ovim slučajevima glukoza je pokazivala vrlo malu aktivnost. Pokazalo se da upravo hloridni jon pokazuje jak inhibitorni efekat, zbog njegove velike adsorbabilnosti na platini, tako da se može reći da je tako mala aktivnost glukoze prouzrokovana baš prisustvom jona  $\text{Cl}^-$  u rastvoru.

Hloridni jon se jako specifično adsorbuje na površini platine. Izgleda da mu je struktura (100) naročito pogodna za adsorpciju, što se uočava po veoma uskoj dvoslojnoj oblasti i oštrom maksimumu u oblasti vodonične adsorpcije kao što se to vidi na slici 15<sup>13</sup>. Na slici 59 pokazan je uticaj dodataka male količine hlorida na adsorpciju vodonika na Pt(111) u 0,1M  $\text{HClO}_4$ . Vidi se da je efekat uočljiv jedino u potencijalnoj oblasti pozitivnijoj od oko 0,3V, dok oblast adsorpcije vodonika ostaje gotovo nepromenjena. Desorpcija hlorida događa se pri potencijalu od oko 0,5V, što se na voltamogramu registruje u obliku širokog talasa. Uočava se da se već pri koncentraciji od  $5 \times 10^{-6}$ M HCl "leptir" maksimum, koji se javlja na oko 0,8V, potpuno gubi, a pojavljuje se novi strujni talas koji se sa porastom koncentracije hlorida u rastvoru pomera ka pozitivnijim potencijalima.

Ispitivan je uticaj jona  $\text{Cl}^-$  na oksidaciju glukoze na monokristalima platine u različitim sredinama i pokazalo se da je reakcija u kiselim rastvorima mnogo više inhibirana nego u alkalnim. Brzina reakcije oksidacije glukoze opada sa porastom koncentracije jona hlorida u rastvoru, tako da je pri koncentraciji od 0,16M  $\text{Cl}^-$ , koliko iznosi koncentracija hlorida u krvi, reakcija potpuno blokirana (slika 60). Brzina reakcije

počinje drastično da opada već pri koncentraciji od  $1 \times 10^{-3} \text{M Cl}^-$  u rastvoru, zbog konkurentne adsorpcije  $\text{Cl}^-$  i glukoze. Slično kao u slučaju konkurentne adsorpcije metanola i hloridnog jona na platini<sup>112</sup>, pokrivenost površine elektrode glukozom linearno opada sa porastom pokrivenosti elektrode jonima hlora. Shodno tome istacionarna brzina elektrooksidacije glukoze eksponencijalno opada sa porastom pokrivenosti elektrode  $\text{Cl}^-$  anjonima<sup>88,89</sup>.

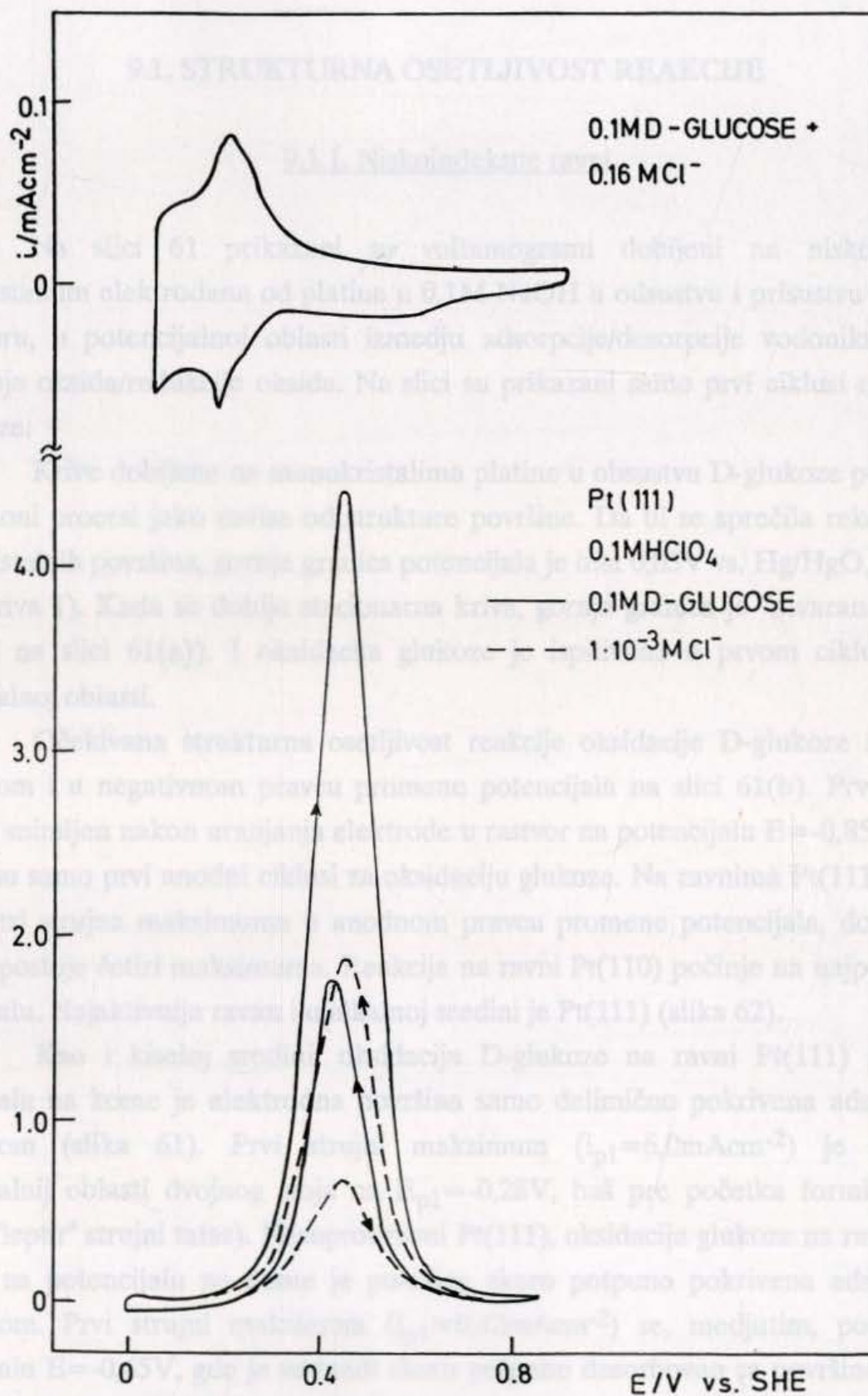


Slika 59. Ciklični voltamogram za Pt(111) u 0,1M  $\text{HClO}_4$  bez i sa dodatkom različitih koncentracija  $\text{HCl}$ <sup>13</sup>.

U oblasti potencijala od 0,0V-0,4V glukoza još može da konkuriše pri adsorpciji jonima  $\text{Cl}^-$  pri koncentraciji od  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  u rastvoru, dok na potencijalima  $E > 0,4 \text{V}$  joni  $\text{Cl}^-$  istiskuju glukozu sa površine elektrode. Ovo istiskivanje glukoze se povećava sa povećanjem potencijala do 0,6V kako raste adsorpcija hlora. Sa povećanjem koncentracije hloridnih jona do fiziološke koncentracije od  $1,6 \times 10^{-1} \text{M}$  adsorpcija glukoze opada, tako da je na kraju potpuno onemogućena u svim oblastima potencijala.



U alkalnim rastvorima prisustvo jona hlora u koncentraciji od  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  samo neznatno smanjuje adsorpciju glukoze, pri čemu se ne menja oblik krive. Prisustvo jona hlora u fiziološkoj koncentraciji ( $0,16 \text{M}$ ) znatno smanjuje adsorpciju glukoze u svim oblastima potencijala.



Slika 60. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(111) u prisustvu različitih koncentracija HCl.

## 9. ELEKTROOKSIDACIJA D-GLUKOZE U ALKALNOJ SREDINI

### 9.1. STRUKTURNA OSETLJIVOST REAKCIJE

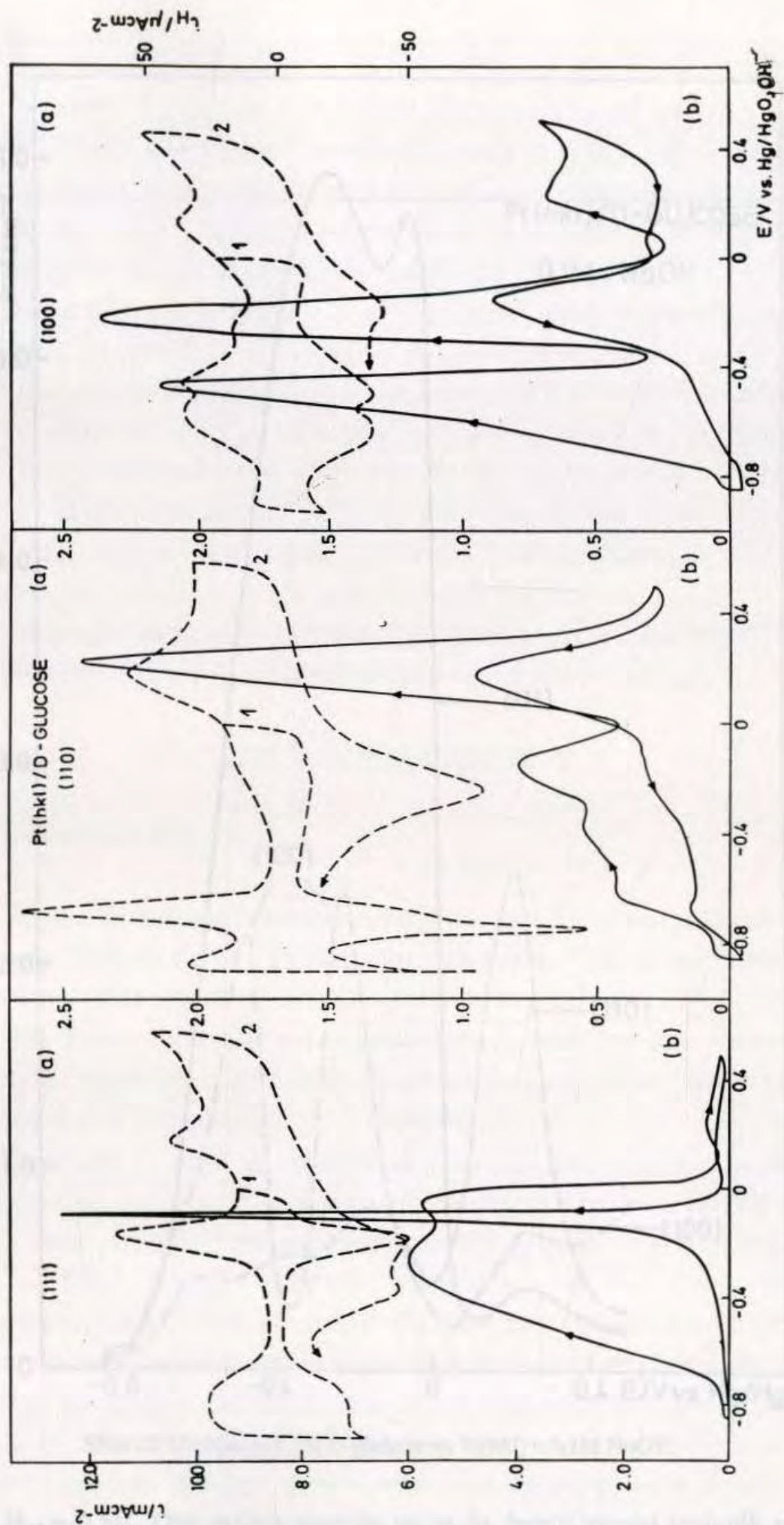
#### 9.1.1. Niskoindeksne ravni

Na slici 61 prikazani su voltamogrami dobijeni na niskoindeksnim monokristalnim elektrodama od platine u 0,1M NaOH u odsustvu i prisustvu D-glukoze u rastvoru, u potencijalnoj oblasti između adsorpcije/desorpcije vodonika i oblasti formiranja oksida/redukcije oksida. Na slici su prikazani samo prvi ciklusi u oksidaciji D-glukoze.

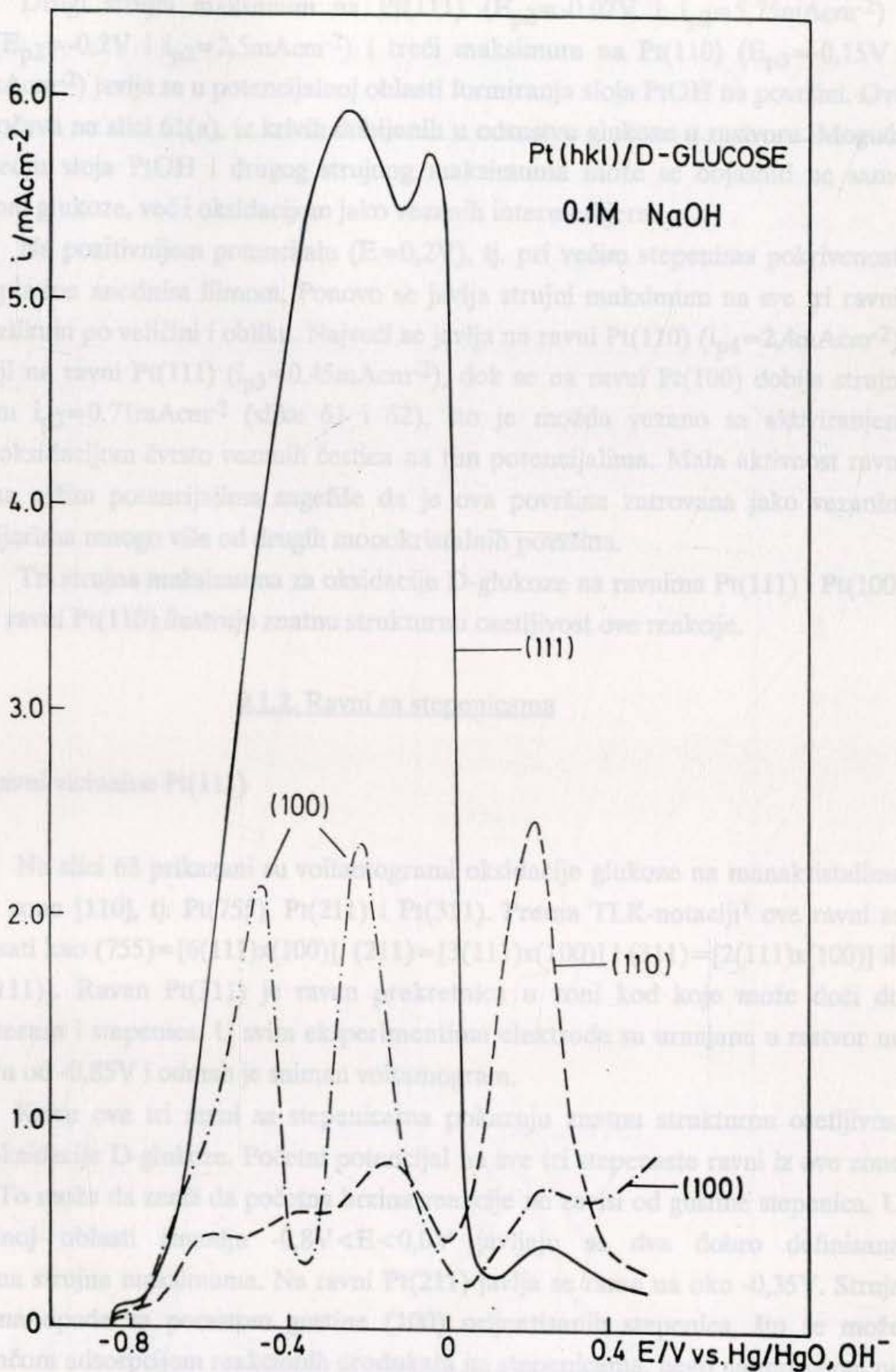
Krive dobijene na monokristalima platine u odsustvu D-glukoze pokazuju da adsorpcioni procesi jako zavise od strukture površine. Da bi se sprečila rekonstrukcija monokristalnih površina, gornja granica potencijala je bila 0,05V vs. Hg/HgO,OH<sup>-</sup> (slika 61(a), kriva 1). Kada se dobije stacionarna kriva, gornja granica je "otvarana" do 0,5V (kriva 2 na slici 61(a)). I oksidacija glukoze je ispitivana u prvom ciklusu u ovoj potencijalnoj oblasti.

Očekivana strukturna osetljivost reakcije oksidacije D-glukoze se vidi i u pozitivnom i u negativnom pravcu promene potencijala na slici 61(b). Prvi pozitivan ciklus je snimljen nakon uranjanja elektrode u rastvor na potencijalu  $E = -0,85V$ . Na slici 62 dati su samo prvi anodni ciklusi za oksidaciju glukoze. Na ravnima Pt(111) i Pt(100) vide se tri strujna maksimuma u anodnom pravcu promene potencijala, dok na ravni Pt(110) postoje četiri maksimuma. Reakcija na ravni Pt(110) počinje na najpozitivnijem potencijalu. Najaktivnija ravan i u alkalnoj sredini je Pt(111) (slika 62).

Kao i kiseloj sredini, oksidacija D-glukoze na ravni Pt(111) počinje na potencijalu na kome je elektrodna površina samo delimično pokrivena adsorbovanim vodonikom (slika 61). Prvi strujni maksimum ( $i_{p1} = 6,0 \text{ mAcm}^{-2}$ ) je dobijen u potencijalnoj oblasti dvojnog sloja na  $E_{p1} = -0,28V$ , baš pre početka formiranja sloja PtOH ("leptir" strujni talas). Nasuprot ravni Pt(111), oksidacija glukoze na ravni Pt(110) počinje na potencijalu na kome je površina skoro potpuno pokrivena adsorbovanim vodonikom. Prvi strujni maksimum ( $i_{p1} = 0,42 \text{ mAcm}^{-2}$ ) se, međutim, pojavljuje na potencijalu  $E = -0,65V$ , gde je vodonik skoro potpuno desorbovan sa površine. Na ravni Pt(100) reakcija počinje na potencijalu na kome je elektroda potpuno pokrivena vodonikom, pa se i prvi strujni maksimum ( $i_{p1} = 2,15 \text{ mAcm}^{-2}$ ) dobija u toj potencijalnoj



Slika 61. Ciklični voltamogrami tri niskoindexna monokristala Pt u 0,1M NaOH (krive a) i oksidacija 0,1M D-glukoze (krive b).



Slika 62. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(hkl) u 0,1M NaOH.

oblasti na  $E_{p1} = -0,5\text{V}$ . Ova pojava ukazuje na to da čvrsto vezani vodonik ne smeta reakciji oksidacije glukoze na ovoj ravni.

Drugi strujni maksimum na Pt(111) ( $E_{p2} = -0,07V$  i  $i_{p2} = 5,75 \text{mAcm}^{-2}$ ) i Pt(100) ( $E_{p2} = -0,2V$  i  $i_{p2} = 2,5 \text{mAcm}^{-2}$ ) i treći maksimum na Pt(110) ( $E_{p3} = -0,15V$  i  $i_{p3} = 0,8 \text{mAcm}^{-2}$ ) javlja se u potencijalnoj oblasti formiranja sloja PtOH na površini. Ovo se lako uočava na slici 61(a), iz krivih dobijenih u odsustvu glukoze u rastvoru. Moguća veza između sloja PtOH i drugog strujnog maksimuma može se objasniti ne samo oksidacijom glukoze, već i oksidacijom jako vezanih intermedijera.

Na pozitivnijem potencijalu ( $E = 0,2V$ ), tj. pri većim stepenima pokrivenosti površine platine anodnim filmom, Ponovo se javlja strujni maksimum na sve tri ravni. Oni se razlikuju po veličini i obliku. Najveći se javlja na ravni Pt(110) ( $i_{p4} = 2,4 \text{mAcm}^{-2}$ ), a najmanji na ravni Pt(111) ( $i_{p3} = 0,45 \text{mAcm}^{-2}$ ), dok se na ravni Pt(100) dobija strujni maksimum  $i_{p3} = 0,71 \text{mAcm}^{-2}$  (slike 61 i 62), što je možda vezano sa aktiviranjem površine oksidacijom čvrsto vezanih čestica na tim potencijalima. Mala aktivnost ravni Pt(110) na nižim potencijalima sugeriše da je ova površina zatrovana jako vezanim intermedijerima mnogo više od drugih monokristalnih površina.

Tri strujna maksimuma za oksidaciju D-glukoze na ravnima Pt(111) i Pt(100) i četiri na ravni Pt(110) ilustruju znatnu strukturnu osetljivost ove reakcije.

### 9.1.2. Ravni sa stepenicama

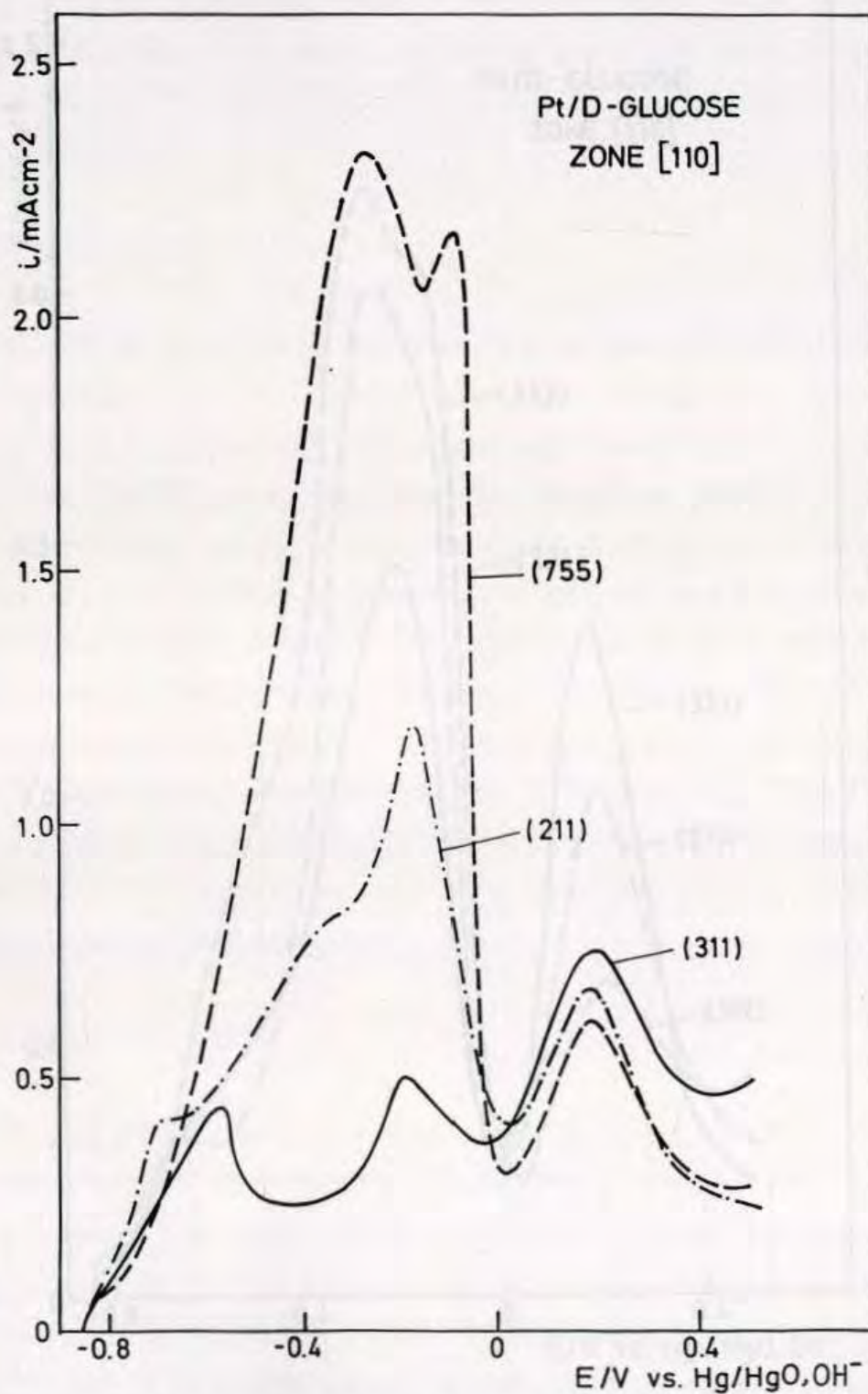
#### 9.1.2.1. Ravni vicinalne Pt(111)

Na slici 63 prikazani su voltamogrami oksidacije glukoze na manakristalima platine iz zone [110], tj. Pt(755), Pt(211) i Pt(311). Prema TLK-notaciji<sup>1</sup> ove ravni se mogu opisati kao (755)=[6(111)x(100)], (211)=[3(111)x(100)] i (311)=[2(111)x(100)] ili [2(100)x(111)]. Ravan Pt(311) je ravan prekretnica u zoni kod koje može doći do inverzije terasa i stepenica. U svim eksperimentima elektrode su uranjane u rastvor na potencijalu od -0,85V i odmah je sniman voltamogram.

Krive ove tri ravni sa stepenicama pokazuju znatnu strukturnu osetljivost reakcije oksidacije D-glukoze. Početni potencijal na sve tri stepenaste ravni iz ove zone je sličan. To može da znači da početna brzina reakcije ne zavisi od gustine stepenica. U potencijalnoj oblasti između  $-0,8V < E < 0,0V$  javljaju se dva dobro definisana oksidaciona strujna maksimuma. Na ravni Pt(211) javlja se rame na oko -0,35V. Struja maksimuma opada sa porastom gustine (100) orijentisanih stepenica, što se može tumačiti jačom adsorpcijom reakcionih produkata na stepenicama, nego na terasama, pa se dalje reakcija odigrava uglavnom na terasama. Tako se na potpuno stepenastoj ravni Pt(311) dobija najmanja aktivnost u većem delu ispitivane potencijalne oblasti. Izuzetak predstavlja maksimum dobijen u oblasti formiranja sloja PtOH na površini. U ovoj oblasti potencijala dobija se veća aktivnost nego na druge dve stepenaste ravni sa slike

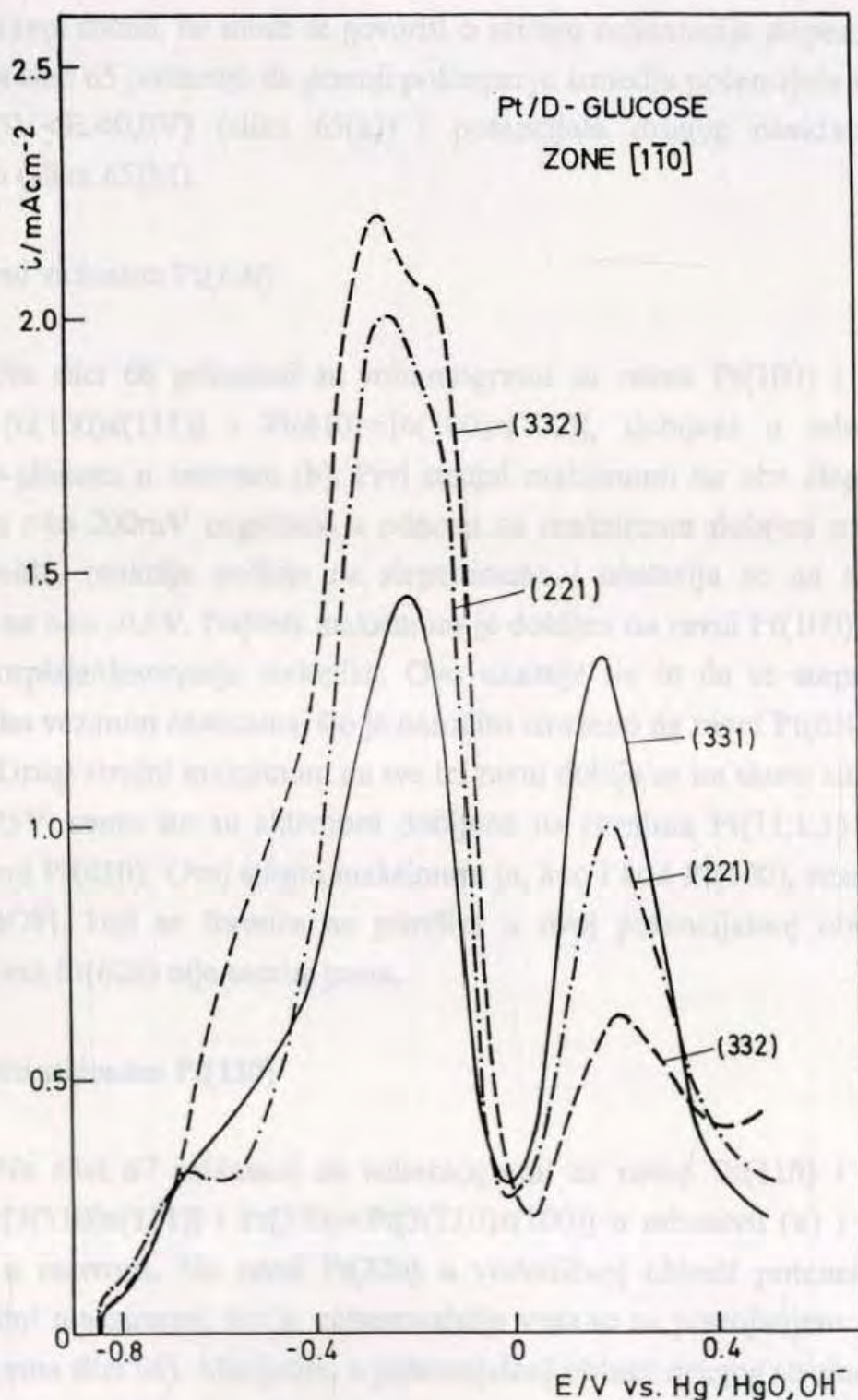
63. Prvi strujni maksimum na ravni Pt(211) je veći nego na ravni Pt(311), što ukazuje da reakcija ide istovremeno i na terasama i na stepenicama. Kako se potencijal pomera u pozitivnu stranu, brzina oksidacije glukoze na ravni Pt(211) raste i anodni talas se razvija u širok strujni maksimum, koji se poklapa sa prvim maksimumom na ravni Pt(755) na  $E = -0,3V$ . Ovo ukazuje na to da reakcija teče prvenstveno na terasama.

Drugi strujni maksimum na sve tri stepenaste površine javlja se u potencijalnoj oblasti "leptir" strujnog talasa, ili bar njegovog dela<sup>138</sup>, tj. u oblasti formiranja sloja PtOH na površini.



Slika 63. Oksidacija 0,1M D-glukoze na monokristalima Pt sa stepenicama iz zone [110] u 0,1M NaOH.

Rezultati za oksidaciju D-glukoze dobijeni na ravnima iz zone  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , tj. na ravnima  $Pt(332) = [6(111)x(111)]$ ,  $Pt(221) = [4(111)x(111)]$  i  $Pt(331) = [3(111)x(111)]$  ili  $[2(110)x(111)]$  (slika 64) pokazuju da porast gustine (111) orijentisanih stepenica u ravnom (111) kristalu izaziva opadanje brzine oksidacije glukoze (struje) u potencijalnoj oblasti izmedju  $-0,85V < E < 0,0V$ , tj. uticaj dužine terasa na reakciju. Sa povećanjem gustina stepenica raste strujni maksimum na oksidu, koji bi mogao da predstavlja oksidaciju čvrsto vezanih intermedijera na stepenicama.



Slika 64. Oksidacija 0,1M D-glukoze na monokristalima Pt sa stepenicama iz zone  $[\bar{1}\bar{1}0]$  u 0,1M NaOH.

Da bi se jasnije sagledao efekat uvođenja različito orijentisanih stepenica u ravan (111) kristal upoređeni su rezultati dobijeni za oksidaciju glukoze na ravnima Pt(111), Pt(755) i Pt(332) (slika 65(b)). Aktivnost ravni sa stepenicama je značajno manja u poredjenju sa ravnim Pt(111) kristalom u potencijalnoj oblasti  $-0,75V < E < 0,1V$ . Ovo znači da reakcija počinje na mnogo aktivnijim stepenicama, i da je adsorpcija intermedijera mnogo jača na stepenicama, nego na (111) orijentisanim terasama. Nasuprot rezultatima dobijenim u kiseloj sredini (slika 39), reakcija počinje na istom potencijalu na obe stepenaste ravni. S obzirom da je ponašanje ove dve stepenaste ravni slično, ne može se govoriti o uticaju orijentacije stepenica na reakciju. Rezultati na slici 65 pokazuju da postoji poklapanje između potencijala formiranja sloja PtOH ( $-0,3V < E < 0,0V$ ) (slika 65(a)) i potencijala drugog oksidacionog strujnog maksimuma (slika 65(b)).

#### 9.1.2.2. Ravni vicinalne Pt(100)

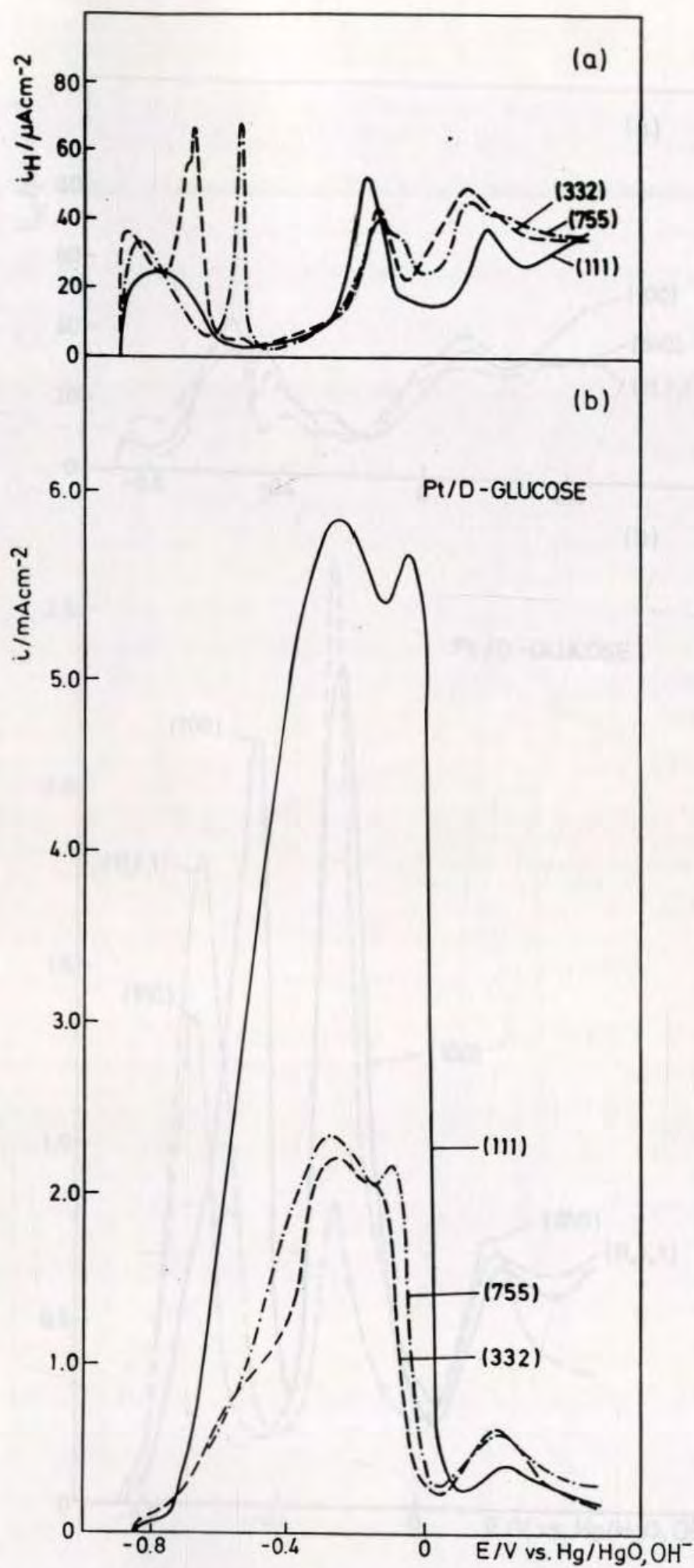
Na slici 66 prikazani su voltamogrami za ravan Pt(100) i vicinalne ravni Pt(11,1,1)=[6(100)x(111)] i Pt(610)=[6(100)x(100)], dobijeni u odsustvu (a) i u prisustvu D-glukoze u rastvoru (b). Prvi strujni maksimum na obe stepenaste ravni je pomeren za oko 200mV negativno u odnosu na maksimum dobijen na ravnom (100) kristalu. Dakle, reakcija počinje na stepenicama i nastavlja se na terasama dajući maksimum na oko -0,6V. Najveći maksimum je dobijen na ravni Pt(100) u potencijalnoj oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika. Ovo ukazuje na to da se stepenice vrlo brzo blokiraju jako vezanim česticama, što je naročito izraženo na ravni Pt(610).

Drugi strujni maksimum na sve tri ravni dobija se na skoro istom potencijalu, na oko -0,25V, samo što su aktivnosti dobijene na ravnima Pt(11,1,1) i Pt(100) veće, nego na ravni Pt(610). Ovaj strujni maksimum je, kao i kod Pt(100), vezan sa reakcijom na sloju PtOH, koji se formira na površini u ovoj potencijalnoj oblasti. Najmanja aktivnost ravni Pt(610) nije sasvim jasna.

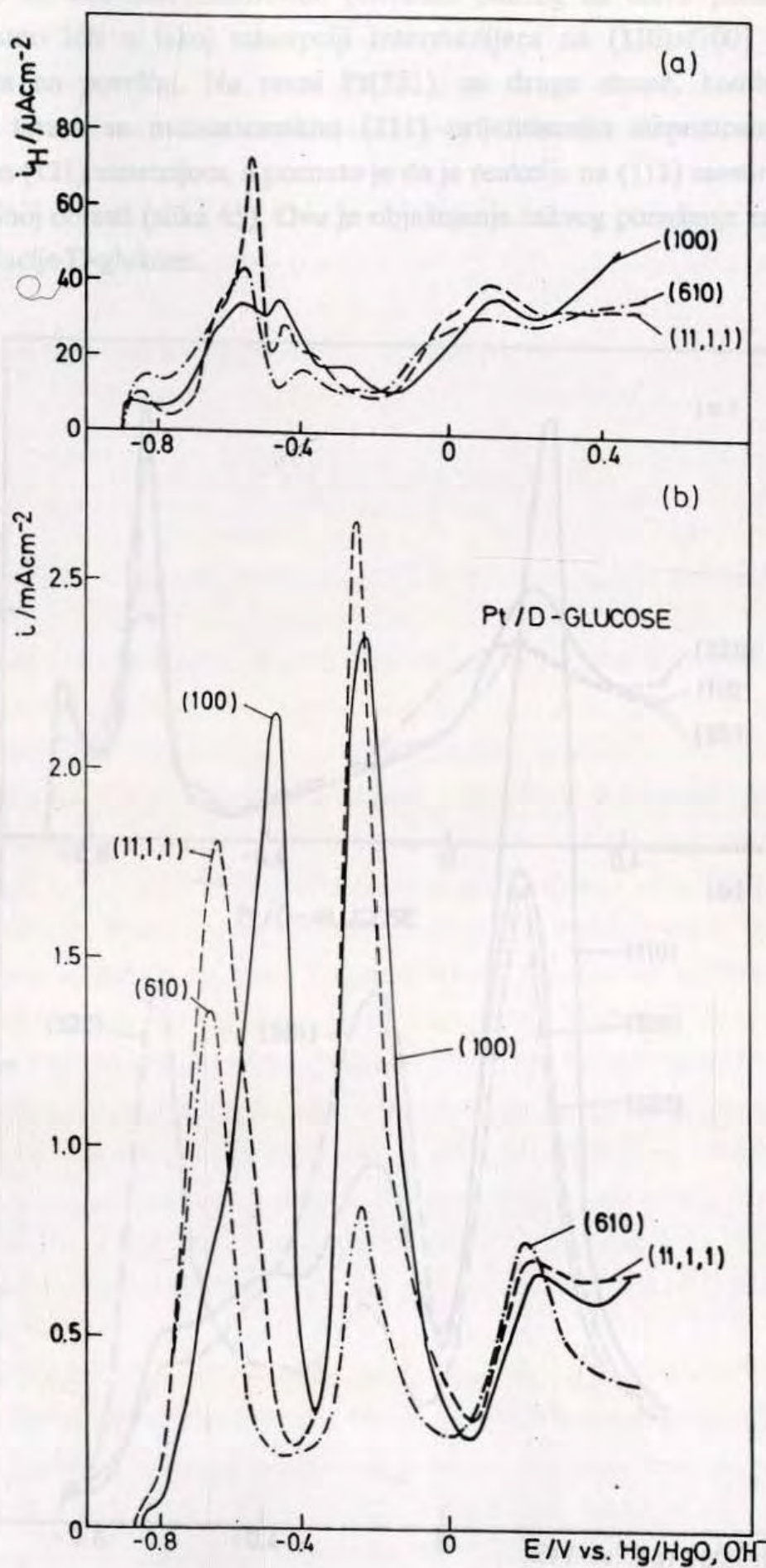
#### 9.1.2.3. Ravni vicinalne Pt(110)

Na slici 67 prikazani su voltamogrami za ravan Pt(110) i vicinalne ravni Pt(551)=Pt[3(110)x(111)] i Pt(320)=Pt[3(110)x(100)] u odsustvu (a) i u prisustvu (b) D-glukoze u rastvoru. Na ravni Pt(320) u vodoničnoj oblasti potencijala dobijen je najveći strujni maksimum, što je najverovatnije vezano sa postojanjem (100) mesta na površini (prema slici 66). Medjutim, u potencijalnoj oblasti drugog strujnog maksimuma, na oko -0,15V, dobija se znatno manji strujni maksimum na ravni Pt(320) nego na Pt(551). Ovo je sjajan primer kako različito orijentisane stepenice na kristalima sa istim



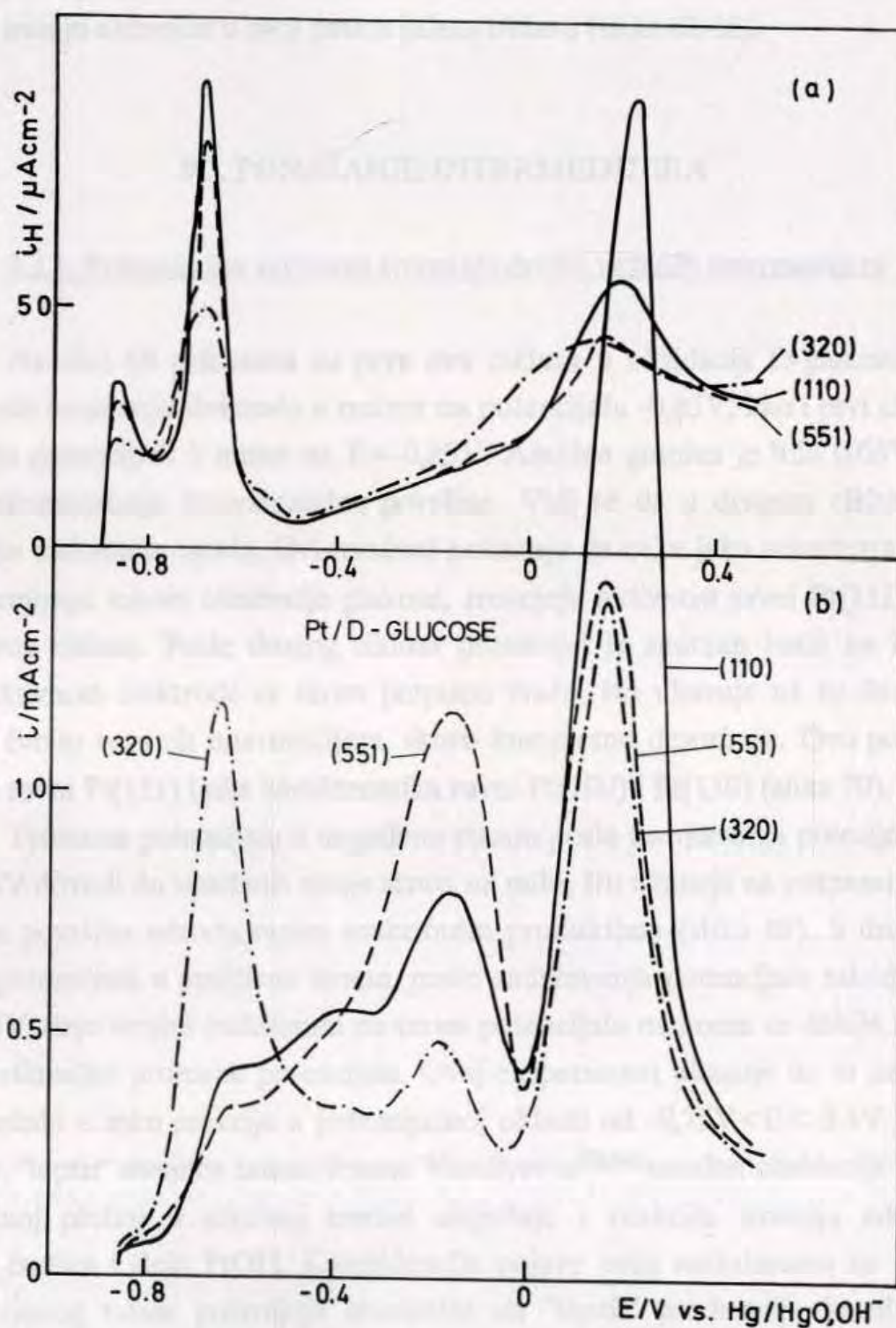


Slika 65. Ciklični voltamogrami za Pt(111) (—), Pt(755) (-·-·-) i Pt(332) (- - -) u 0,1M NaOH (krive a) i za oksidaciju 0,1M D-glukoze (krive b).



Slika 66. Ciklični voltamogrami za Pt(100) (—), Pt(610) (· · · · ·) i Pt(11,1,1) (---) u 0,1M NaOH (krive a) i za oksidaciju 0,1M D-glukoze (krive b).

terasama utiču na aktivnost elektrodne površine. Razlog za takvo ponašanje ravni Pt(320) verovatno leži u jakoj adsorpciji intermedijera na (110)x(100) kombinaciji terasa-stepenica na površini. Na ravni Pt(551), sa druge strane, kombinacija dva atomska reda terasa sa monoatomskim (111) orijentisanim stepenicama, daje tri atomska reda sa (111) simetrijom, a poznato je da je reakcija na (111) mestima vrlo brza u toj potencijalnoj oblasti (slika 65). Ovo je objašnjenje takvog ponašanja ravni Pt(551) u reakciji oksidacije D-glukoze.



Slika 67. Ciklični voltamogrami za Pt(110) (—), Pt(320) (-·-·-) i Pt(551) (- - -) u 0,1M NaOH (krive a) i za oksidaciju 0,1M D-glukoze (krive b).

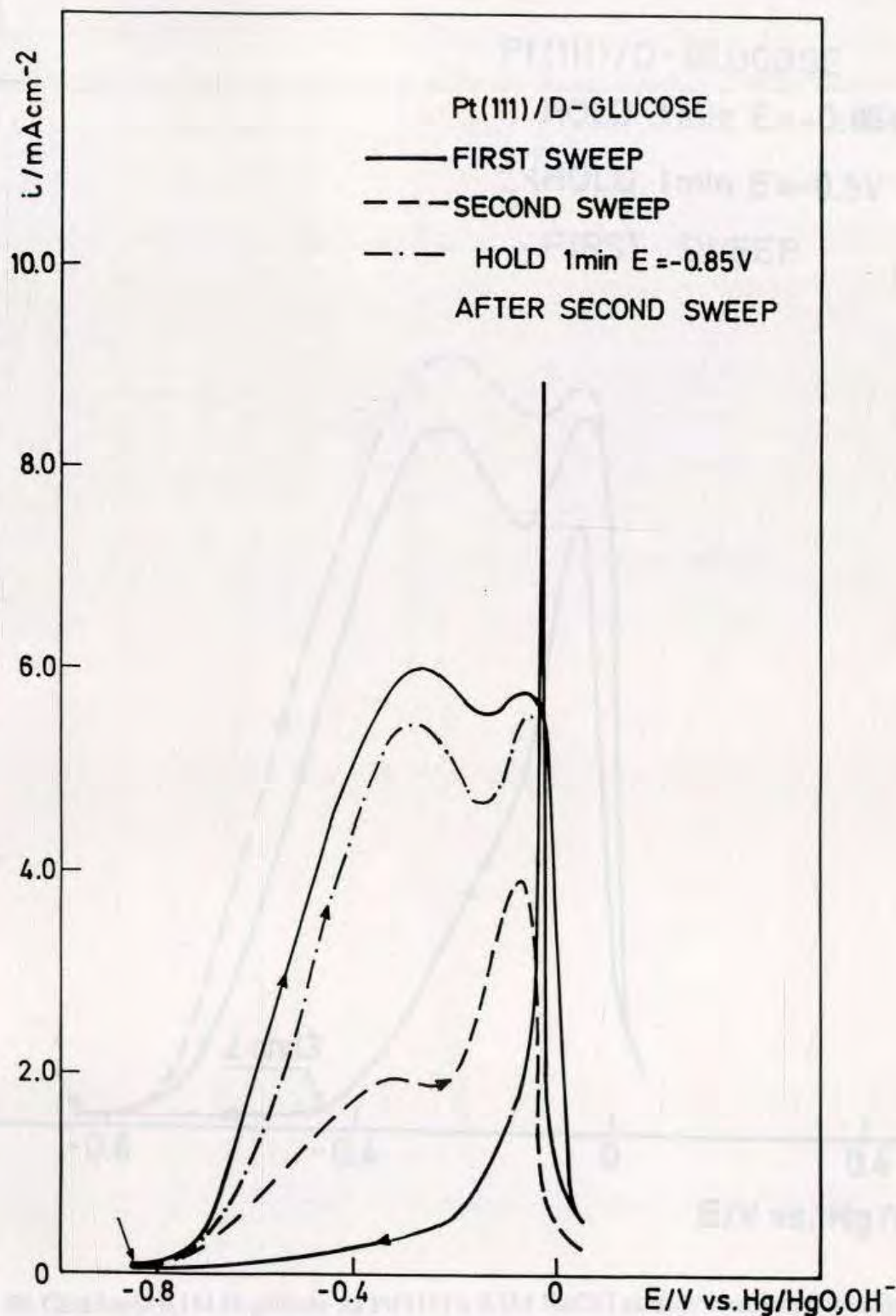
Na svim ispitivanim ravnima sa stepenicama dobija se strujni maksimum u potencijalnoj oblasti formiranja oksida na platini, na oko 0,2V (slike 63-67). Reakcija u ovoj oblasti potencijala jako zavisi od gustine stepenica na površini. Za razliku od ponašanja u potencijalnoj oblasti od  $-0,85V < E < 0,0V$ , u oblasti potencijala  $E > 0,0V$  brzina reakcije raste sa porastom gustina stepenica. Može se reći da se kako glukoza iz rastvora, tako i čestice otrova, koje se adsorbuju na površini tokom reakcije u prvoj i drugoj potencijalnoj oblasti, oksidišu pomoću čestica PtOH. Manja aktivnost Pt(551) i Pt(320) u poredjenju sa Pt(110) može se objasniti efektom (111) orijentisanih mesta, koja imaju manju aktivnost u ovoj potencijalnoj oblasti (slike 62-66).

## 9.2. PONAŠANJE INTERMEDIJERA

### 9.2.1. Potencijalna zavisnost stvaranja čvrsto vezanih intermedijera

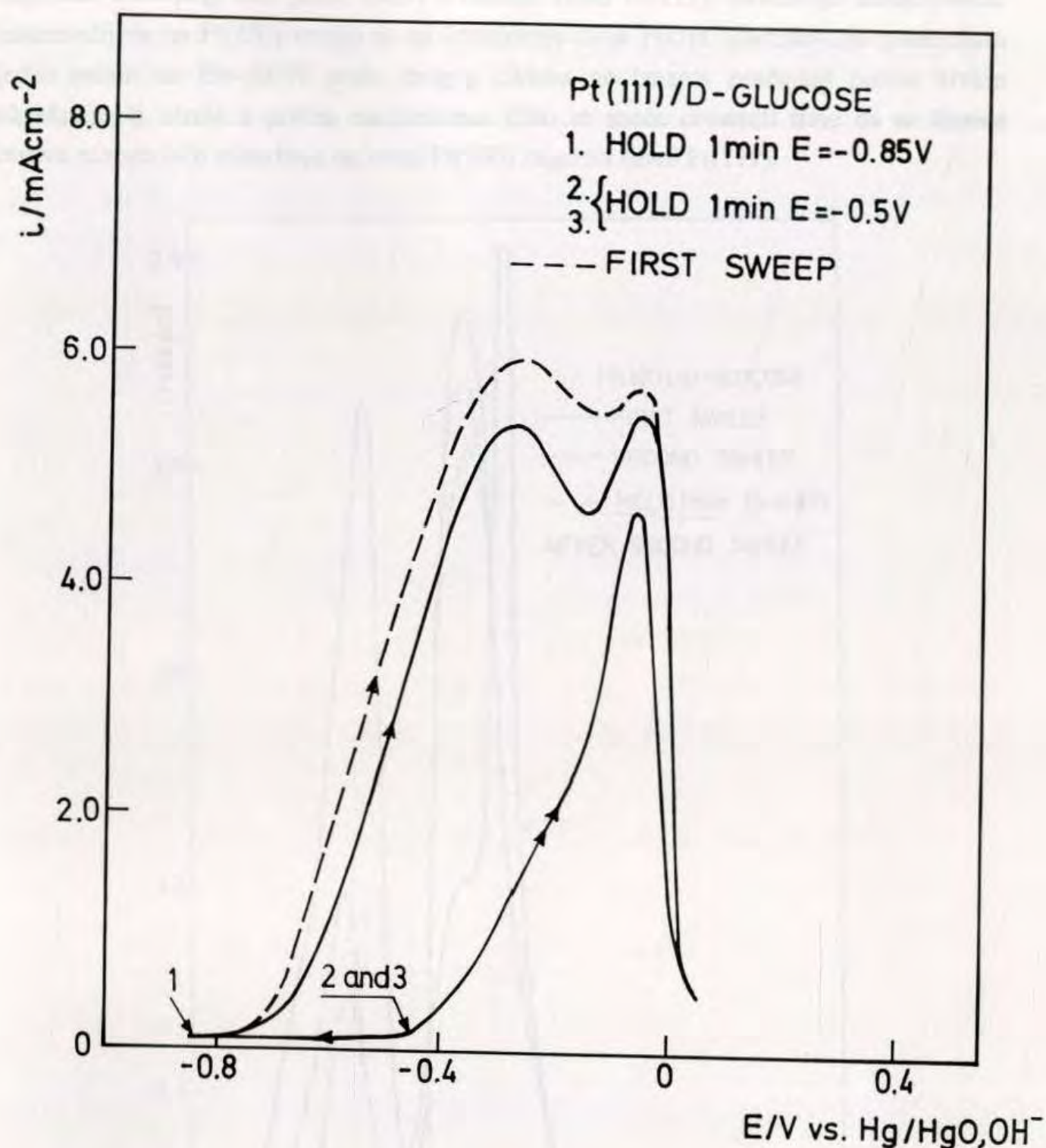
Na slici 68 prikazana su prva dva ciklusa u oksidaciji D-glukoze na ravni Pt(111) posle uranjanja elektrode u rastvor na potencijalu -0,85V, kao i prvi ciklus posle zadržavanja potencijala 1 minut na  $E = -0,85V$ . Anodna granica je bila 0,05V da bi se sprečila rekonstrukcija monokristalne površine. Vidi se da u drugom ciklusu i prvi i drugi strujni maksimum opada. Ovi rezultati pokazuju da neke jako adsorbovane čestice, koje se formiraju tokom oksidacije glukoze, smanjaju aktivnost ravni Pt(111) dobijenu tokom prvog ciklusa. Posle drugog ciklusa potencijal je zadržan 1min na  $E = -0,85V$ . Početna aktivnost elektrode se skoro potpuno vraća, što ukazuje na to da se čestice otrova, tj. čvrsto vezanih intermedijera, skoro kompletno desorbuju. Ovo ponašanje je svojstveno ravni Pt(111) i nije karakteristika ravni Pt(100) i Pt(110) (slika 70).

Promena potencijala u negativnu stranu posle zadržavanja potencijala 1 minut na  $E = -0,5V$  dovodi do opadanja struje skoro na nulu, što ukazuje na potpuno blokiranje elektrodne površine adsorbovanim reakcionim produktima (slika 69). S druge strane, promena potencijala u pozitivnu stranu, posle zadržavanja potencijala takodje 1 minut na  $E = -0,5V$ , daje strujni maksimum na istom potencijalu na kome se dobija maksimum tokom kontinualne promene potencijala. Ovaj eksperiment ukazuje na to da se čestice otrova, nastale u toku reakcije u potencijalnoj oblasti od  $-0,75V < E < -0,4V$ , oksidišu u oblasti tzv. "leptir" strujnog talasa. Prema Vassilyev-u<sup>89,94</sup> anodna oksidacija glukoze na polikristalnoj platini u alkalnoj sredini uključuje i reakciju između adsorbovanih organskih čestica i sloja PtOH. Koincidencija pojave ovog maksimuma na potencijalu "leptir" strujnog talasa potvrđuje stanovište da "leptir" predstavlja formiranje sloja PtOH<sup>138</sup>. U katodnom pravcu promene potencijala dobija se na potencijalu  $E = -0,03V$  oštar, veliki strujni maksimum koji odgovara oksidaciji glukoze. Ovo potvrđuje činjenicu



Slika 68. Prvi (—) i drugi (---) ciklus u oksidaciji 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M NaOH i ciklus posle zadržavanja potencijala 1min na  $E = -0,85V$  nakon drugog kontinualnog ciklusa (- · - · -).

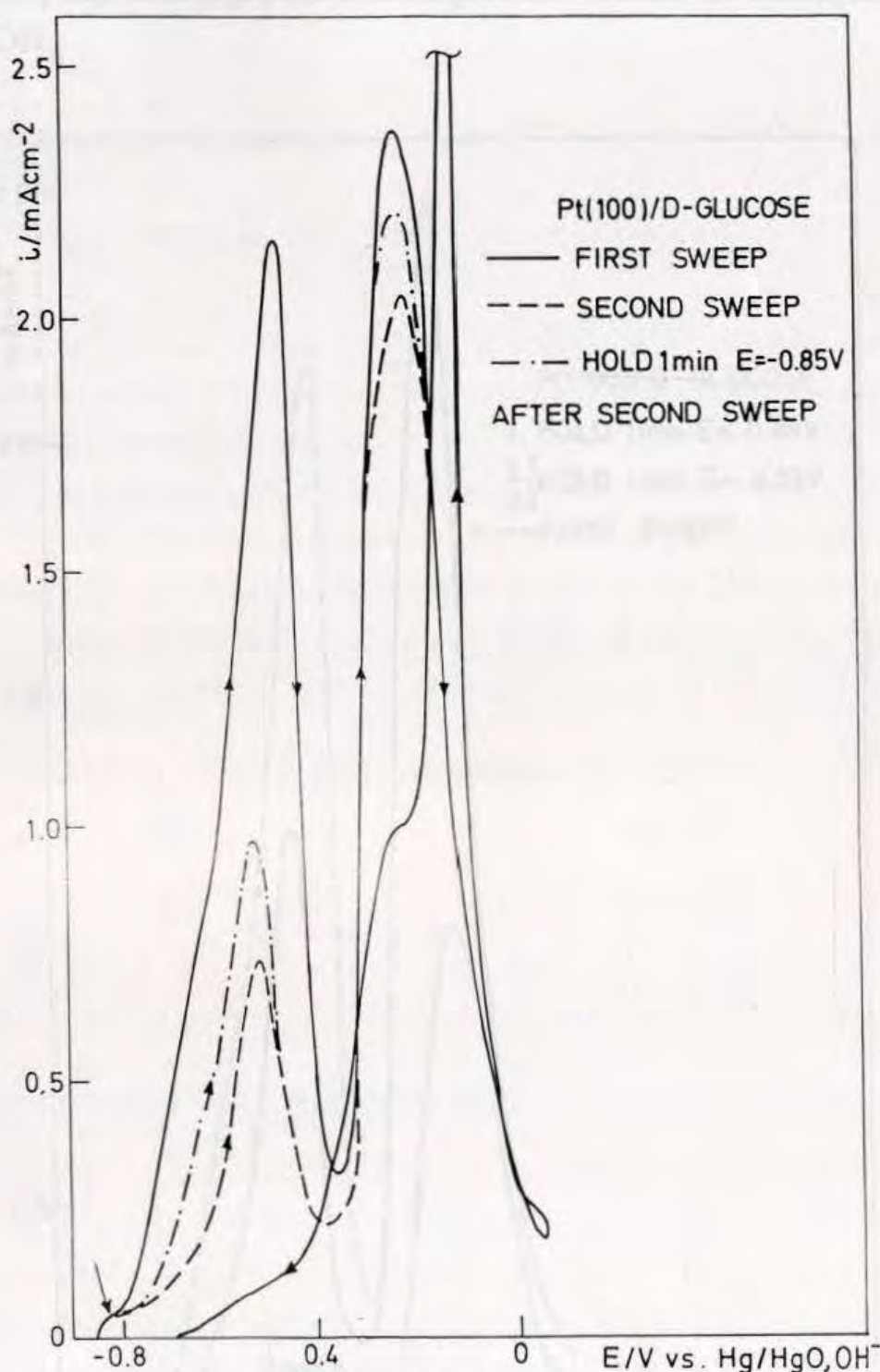
da se čestice otrova oksidišu u oblasti "leptir" strujnog talasa, što čisti površinu elektrode (slika 68). Na potencijalu negativnijem od  $-0,2V$  struja značajno opada, što ukazuje na to da se površina ponovo truje česticama adsorbata, koje nastaju tokom oksidacionog procesa na  $E = -0,1V$ .



Slika 69. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M NaOH sa zadržavanjem potencijala 1min na: (1)  $E = -0,85V$  i (2)  $E = -0,5V$  (—) i bez zadržavanja potencijala (---).

Na slici 70 prikazan su prva dva ciklusa za oksidaciju D-glukoze na Pt(100). Dramatičan pad struje u drugom ciklusu vezan je za oksidaciju glukoze u oblasti adsorpcije vodonika. U potencijalnoj oblasti dvojnog sloja brzina reakcije trpi samo male promene. Čestice otrova, koje se stvaraju tokom reakcije u vodoničnoj oblasti potencijala, oksidišu se na potencijalu od oko  $-0,2V$ , pa zato i nema tako velike razlike u dobijenim strujama drugog maksimuma. Treba skrenuti pažnju da maksimum na  $-0,2V$

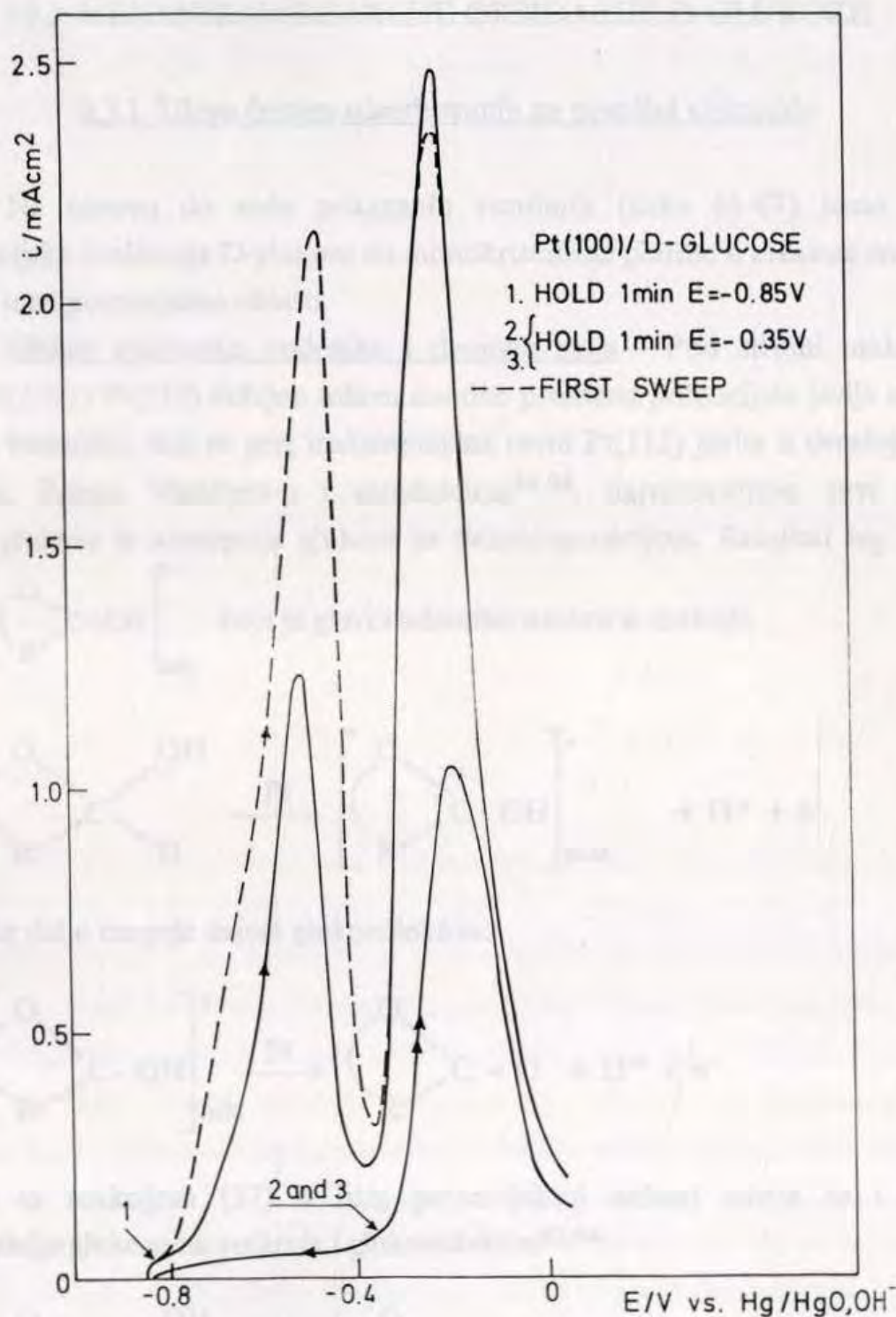
odgovara adsorpciji  $\text{OH}^-$  jona. Kao i u slučaju ravni Pt(111), oksidacija adsorbovanih intermedijera na Pt(100) vezuje se za formiranje sloja PtOH. Zadržavanje potencijala jedan minut na  $E = -0,85\text{V}$  posle drugog ciklusa ne izaziva značajniji porast brzine oksidacije, tj. struje u prvom maksimumu. Ovo se može objasniti time da se čestice otrova mnogo jače adsorbuju na ravni Pt(100) nego na ravni Pt(111).



Slika 70. Prvi (—) i drugi (- - -) ciklus u oksidaciji 0,1M D-glukoze na Pt(100) u 0,1M NaOH i ciklus posle zadržavanja potencijala 1min na  $E = -0,85\text{V}$  nakon drugog kontinualnog ciklusa (- · - · -).

Kao i u sličaju ravni Pt(111), promena potencijala u katodnu stranu posle zadržavanja potencijala na  $E = -0,35\text{V}$  jedan minut daje struju koja je smanjena gotovo

na nulu (slika 71). Promena potencijala u pozitivnu strane daje daleko manju struju nego onu dobijenu kontinualnom promenom potencijala, što je verovatno vezano sa vrlo velikom pokrivenošću intermedijerima, koja značajno smanjuje adsorpciju OH čestica u ovoj potencijalnoj oblasti. Veliki, oštar strujni maksimum na  $E = -0,1V$ , dobijen u katodnom pravcu promene potencijala (slika 70), odgovara oksidaciji glukoze na čistoj površini platine, koja se dobija posle oksidacije čvrsto vezanih intermedijera i delimične redukcije PtOH.



Slika 71. Oksidacija 0,1M D-glukoze na Pt(100) u 0,1M NaOH sa zadržavanjem potencijala 1min na: (1)  $E = -0,85V$  i (2)  $E = -0,35V$  (—) i bez zadržavanja potencijala (---).



Naši rezultati pokazuju da interakcija čestica otrova jako zavisi od lokalne simetrije atoma na površini. Značajno slabija veza otrova za ravan Pt(111) nego za Pt(100) je razlog za tako veliku aktivnost ravni Pt(111). Treba zapaziti da je oksidacija glukoze na monokristalima platine u alkalnoj sredini manje inhibirana nego u kiselkoj sredini. Pokazalo se da se čestice otrova slabije adsorbuju na monokristalima platine u alkalnoj sredini.

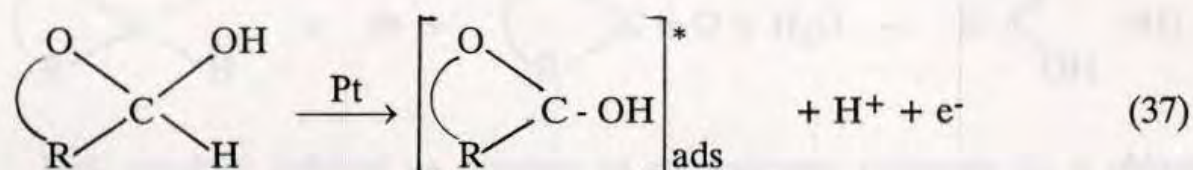
### 9.3. MEHANIZAM REAKCIJE OKSIDACIJE D-GLUKOZE

#### 9.3.1. Uloga čestica adsorbovanih na površini elektrode

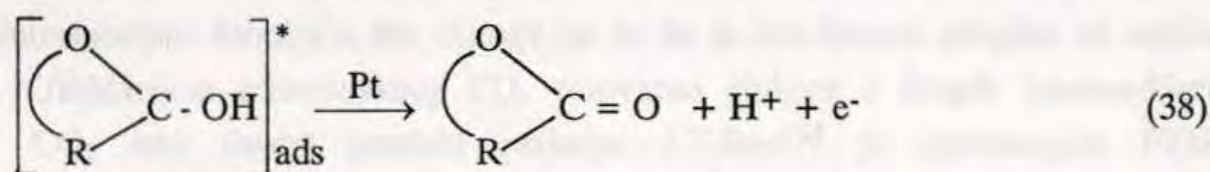
Na osnovu do sada prikazanih rezultata (slike 61-67) jasno je da se elektrohemijaska oksidacija D-glukoze na monokristalima platine u alkalnoj sredini može analizirati u tri potencijalne oblasti.

Oblast adsorpcije vodonika i dvojnog sloja - Prvi strujni maksimum na ravnima Pt(100) i Pt(110) dobijen tokom anodne promene potencijala javlja se u oblasti adsorpcije vodonika, dok se prvi maksimum na ravni Pt(111) javlja u dvoslojnoj oblasti potencijala. Prema Vassilyev-u i saradnicima<sup>89,94</sup>, najverovatnije, prvi stupanj u oksidaciji glukoze je adsorpcija glukoze sa dehidrogenacijom. Rezultat tog procesa je

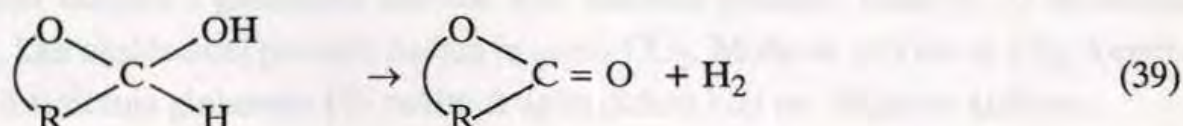
čestica  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C-OH} \end{array} \right]_{\text{ads}}^*$  koja je glavni adsorbat nastao u reakciji:



Ova čestica dalje reaguje dajući glukonolakton:



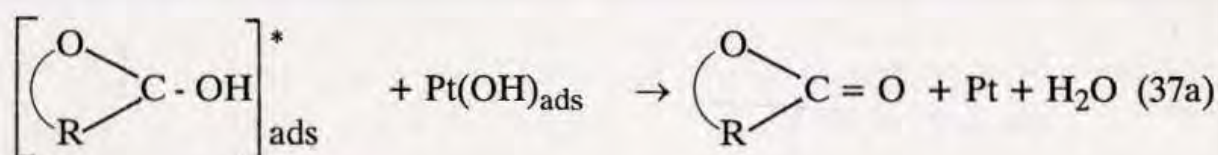
Paralelno sa reakcijom (37) u istoj potencijalnoj oblasti odvija se i katalitička dekompozicija glukoze na vodonik i glukonolakton<sup>89,94</sup>:



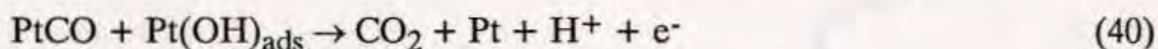
I.T. Bae<sup>139</sup> je pokazao da prilikom katalitičke dekompozicije glukoze na površini platine ostaje hemisorbovani CO, koji linearno i vezan u obliku mosta predstavlja glavni otrov u reakciji.

Uloga (OH)<sub>ads</sub> čestice - Drugi oksidacioni proces javlja se u potencijalnoj oblasti u kojoj je površina elektrode parcijalno pokrivena adsorbovanim hidroksilnim jonima. Dokaz o učešću adsorbovanih OH čestica u oksidaciji glukoze sa nalazi u preklapanju potencijalnih oblasti u kojima se ove dve reakcije odigravaju na svim ispitivanim monokristalnim površinama.

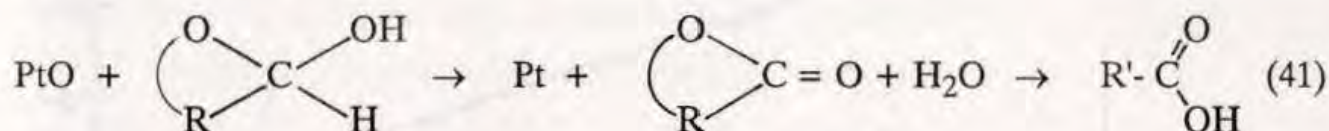
Prema dokazima predstavljenim u ovom radu o učešću Pt(OH)<sub>ads</sub> čestice u oksidaciji glukoze, moguće je uvesti još jedan stupanj u mehanizam oksidacije glukoze na platini u alkalnoj sredini:



Mora se uzeti u obzir i oksidacija hemisorbovanog CO na Pt(OH)<sub>ads</sub> prema reakciji:



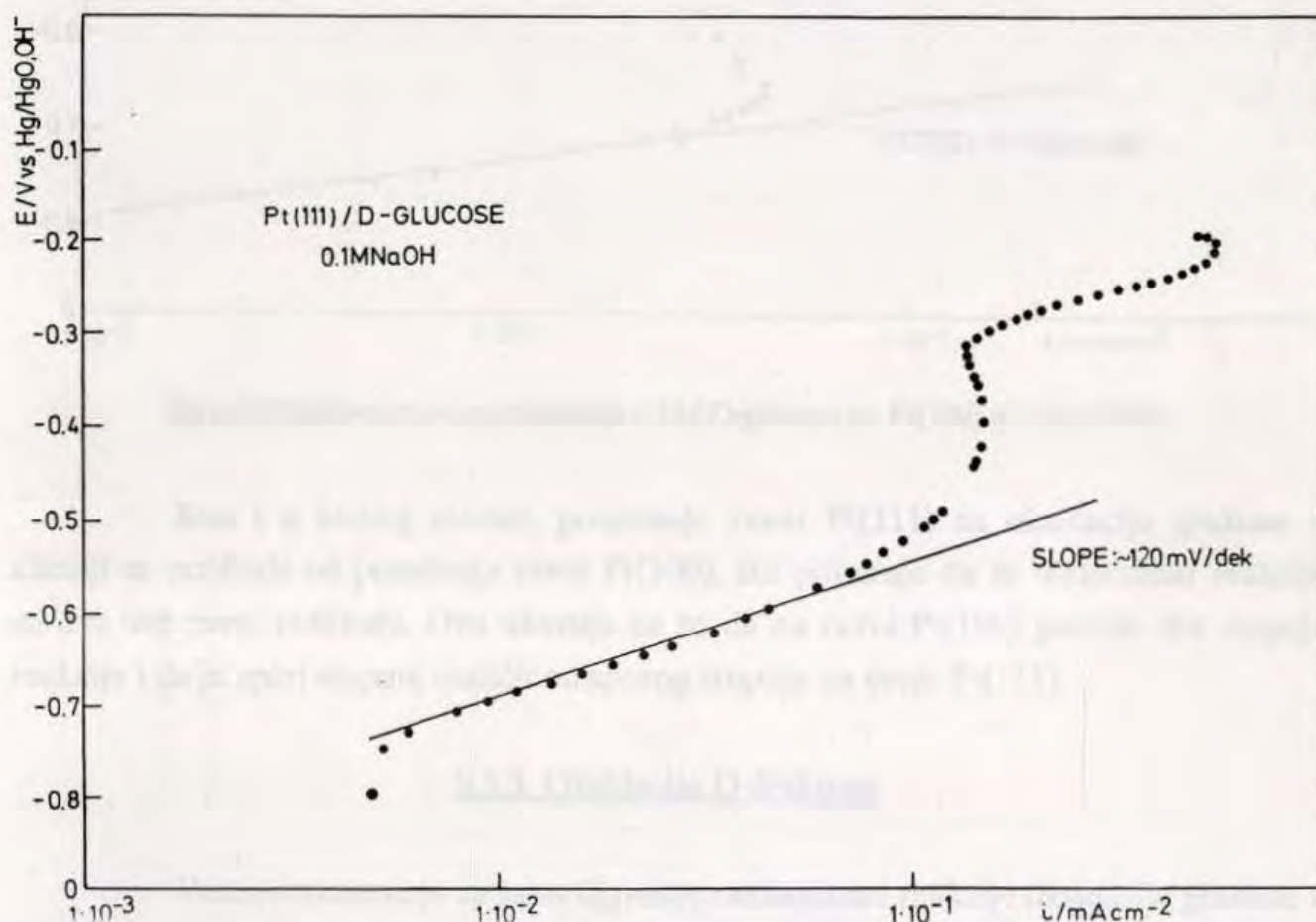
Oblast formiranja oksida na platini - Novi oksidacioni maksimum koji se javlja u potencijalnoj oblasti formiranja oksida (slika 62), najverovatnije, odgovara površinskoj reakciji Pt(OH) ili PtO sa glukozom iz rastvora.



Naši rezultati dobijeni na ravnima sa stepenicama pokazuju da u oblasti formiranja oksida na platini brzina reakcije oksidacije glukoze je obrnuto proporcionalna procesu u potencijalnoj oblasti od  $-0,4\text{V} < E < 0,0\text{V}$ , u kojoj se čvrsto vezani intermedijeri formiraju, što ukazuje na to da se ove čestice oksidišu na oksidu platine. Oksidacijom adsorbovanog CO, verovatno glukoze i drugih intermedijera nastaje CO<sub>2</sub> kao finalni produkt reakcije. I.T.Bae<sup>139</sup> je ispitivanjem FTIR spektroskopijom pokazao da pored oksidacije glukoze u ovoj potencijalnoj oblasti teče i oksidacija glukonata do CO<sub>2</sub>. U kiseloj sredini CO<sub>2</sub> je nadjen kao oksidacioni produkt u oblasti formiranja anodnog filma na površini<sup>124</sup> i može se reći da on nastaje daljom oksidacijom laktone i glukonske kiseline kao konačni produkt reakcije. U neutralnij sredini<sup>90</sup>, kao oksidacioni produkt nadjen je samo CO<sub>2</sub>. Može se reći da se CO<sub>2</sub> formira ili preko formiranja glukonata i/ili nekim drugim putem koji ne uključuje glukonat.

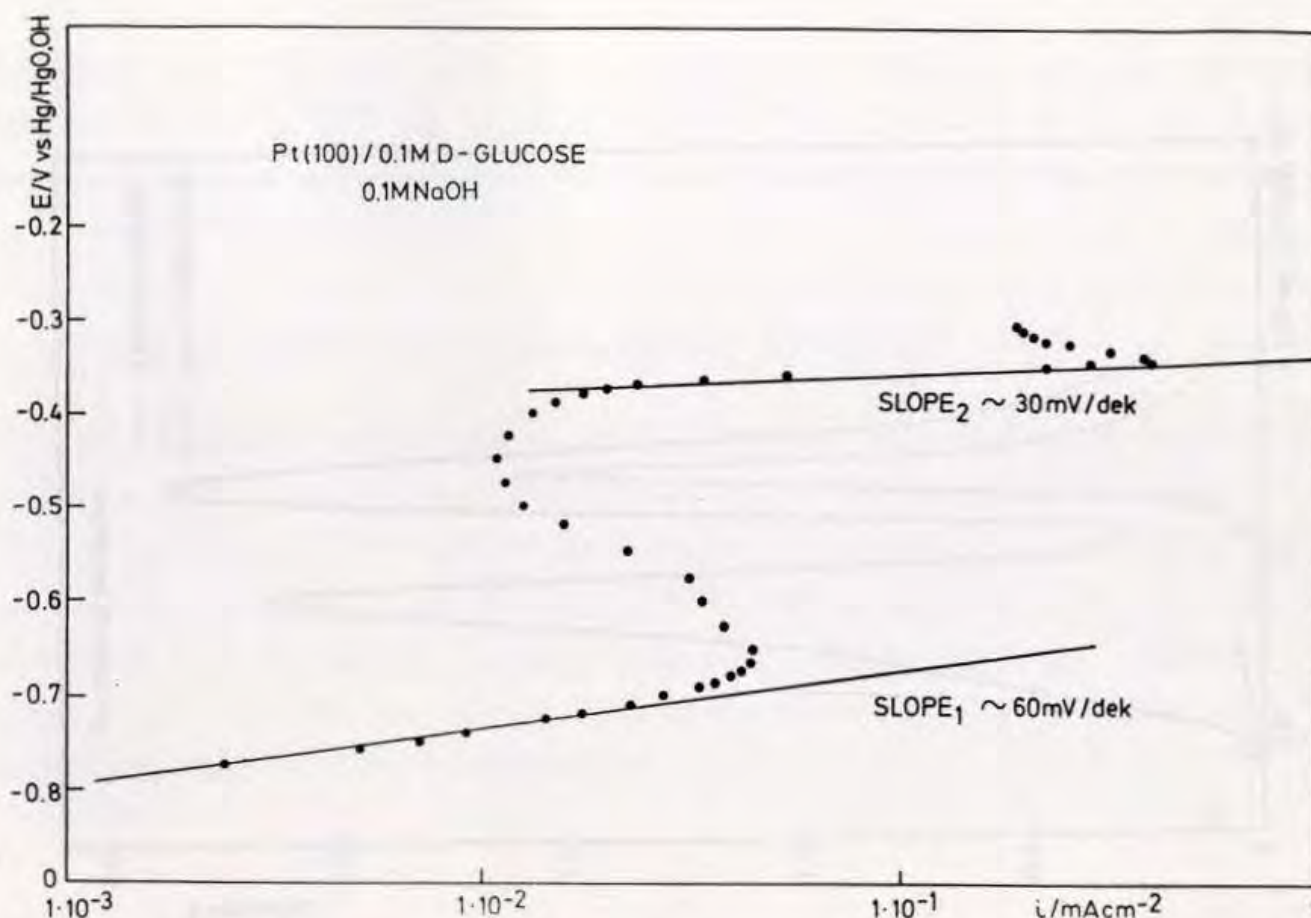
### 9.3.2. Stacionarna merenja

Na slikama 72 i 73 prikazani su rezultati dobijeni pri brzini promene potencijala od  $1\text{mVs}^{-1}$ , tj. pod kvazi-stacionarnim uslovima eksperimenta. Na ravni Pt(111) u oblasti potencijala od  $-0,75\text{V} < E < -0,5\text{V}$  dobijen je Tafelov nagib od oko  $120\text{mV/dek}$  (slika 72), pri čemu je dobijena struja za oko red veličine manja od one dobijene pri većim brzinama promene potencijala. Ovaj nagib ukazuje na to da je prva razmena naelektrisanja spori stupanj u reakciji. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima prikazanim u radu Kokkinidis-a i saradnika<sup>103</sup> za oksidaciju glukoze u alkalnoj sredini na polikristalnoj platini.



Slika 72. Tafelova prava za oksidaciju 0,1M D-glukoze na Pt(111) u 0,1M NaOH.

Kvazi-stacionarna merenja na ravni Pt(100) daju, kao i u kiselj sredini, dva Tafelova nagiba u dve potencijalne oblasti (slika 73). U oblasti potencijala od  $-0,8\text{V} < E < -0,65\text{V}$  dobija se Tafelov nagib od  $60\text{mV/dek}$ , dok se drugi Tafelov nagib dobija u vrlo uskoj oblasti potencijala, izmedju  $-0,38\text{V} < E < -0,325\text{V}$  i izvosi oko  $30\text{mV/dek}$ . Naime, u ovoj oblasti potencijala, što je i oblast u kojoj se dobija drugi strujni maksimum pri brzini promene potencijala od  $50\text{mVs}^{-1}$ , dobija se veliki, oštar maksimum.



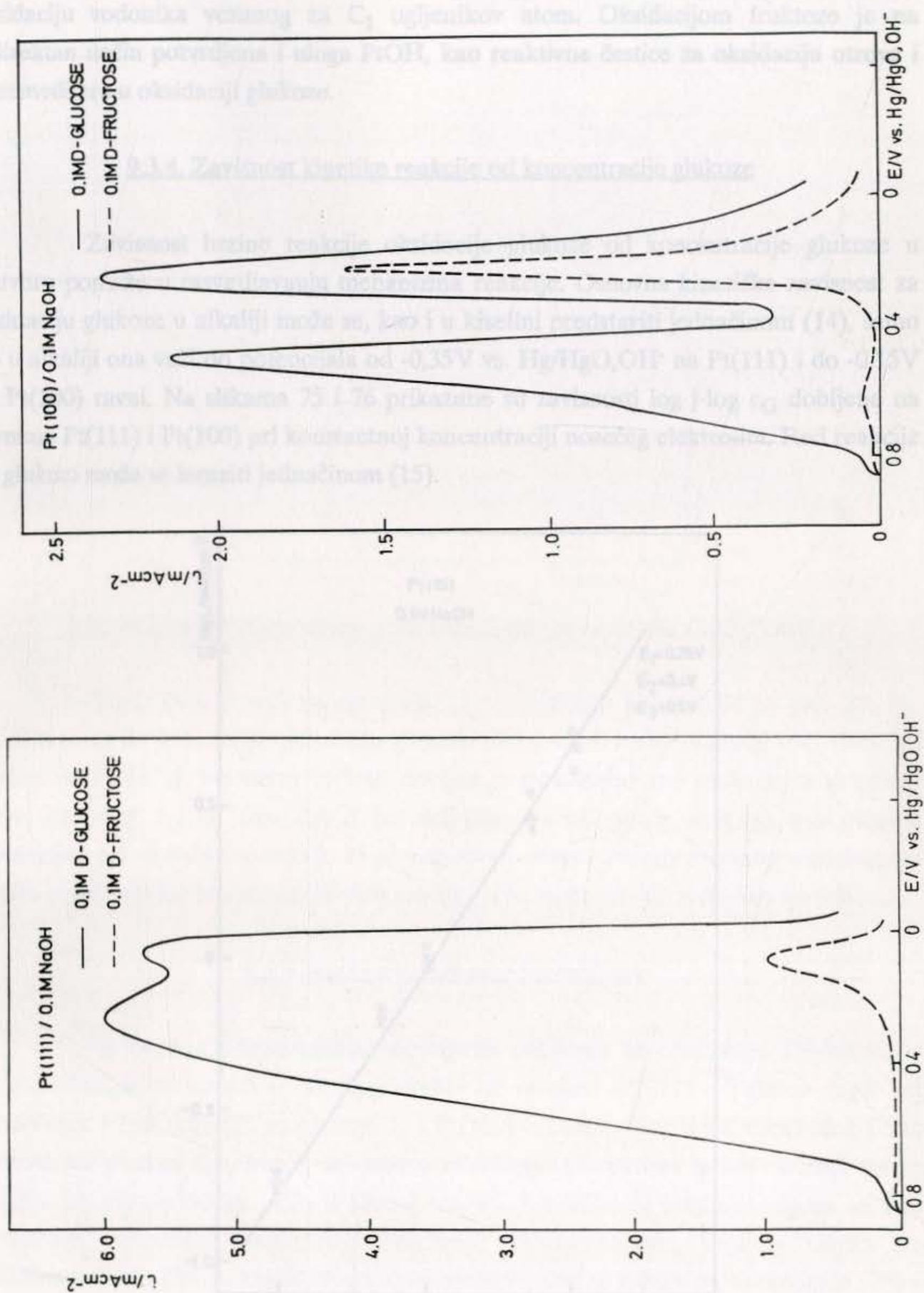
Slika 73. Tafelova prava za oksidaciju 0,1M D-glukoze na Pt(100) u 0,1M NaOH.

Kao i u kiselj sredini, ponašanje ravni Pt(111) za oksidaciju glukoze u alkaliji se razlikuje od ponašanja ravni Pt(100), što pokazuje da se mehanizmi reakcije na ove dve ravni razlikuju. Ovo ukazuje na to da na ravni Pt(100) postoje dva stupnja reakcije i da je spori stupanj različit od sporog stupnja na ravni Pt(111).

### 9.3.3. Oksidacija D-fruktoze

Važne informacije za rasvetljavanje mehanizma reakcije oksidacije glukoze u alkalnoj sredini dobijaju se ispitivanjem oksidacije D-fruktoze pod istim eksperimentalnim uslovima. Ispitivanje glukonolaktona, kao mogućeg intermedijera, i glukonske kiseline, kao produkta reakcije, kako je to vršeno u kiselj sredini, praktično je nemoguće zbog njihovog trenutnog prelaza u natrijum-glukonat. Poseban problem predstavlja i nestabilnost glukoze u alkalnoj sredini. Naime, posle oko 30min rastvor počinje da žuti, zbog prelaska glukoze u endiolnu formu<sup>96</sup>, a zatim u fruktozu.

Oksidacijom fruktoze, koja je ketoheksosa, dobijaju se informacije o nekim reakcionim stupnjevima vezanim za specifične razlike između molekula fruktoze i glukoze. Na slici 74 su prikazane krive oksidacije D-fruktoze na ravnima Pt(111) i Pt(100) u istoj potencijalnoj oblasti u kojoj je ispitivana i reakcija oksidacije glukoze. Sa

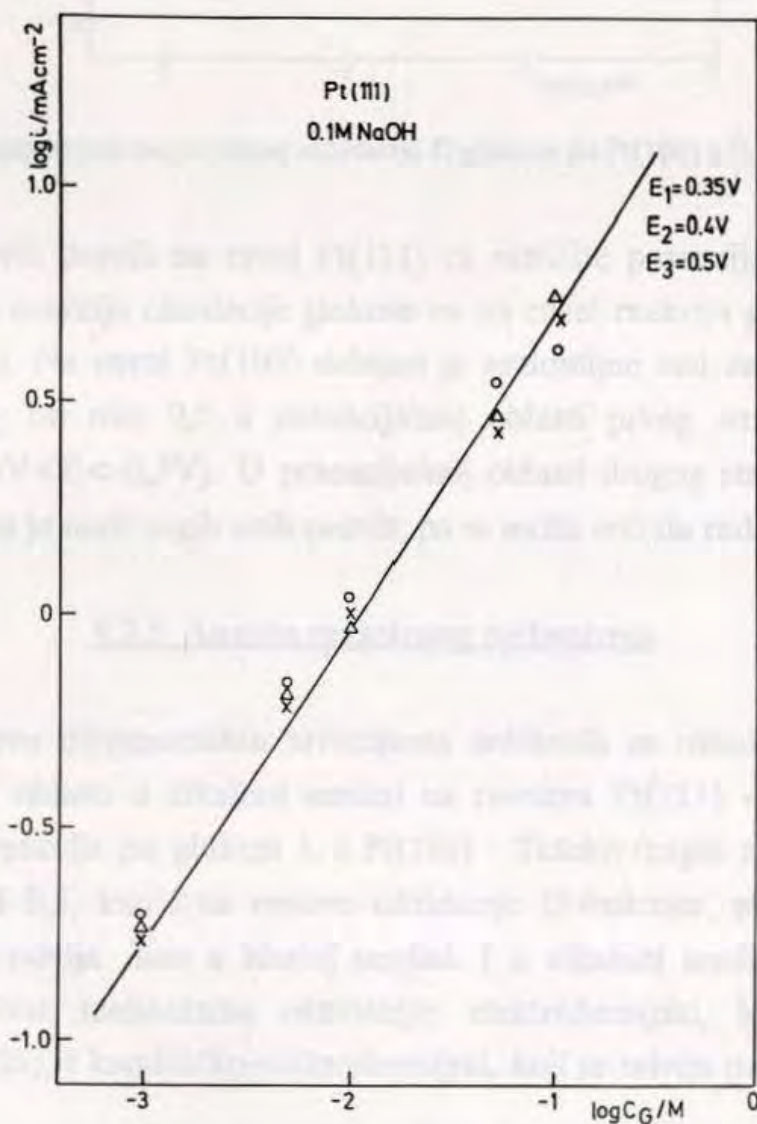


Slika 74. Oksidacija 0,1M D-glukoze i 0,1M D-fruktoze na Pt(111) i Pt(100) u 0,1M NaOH.

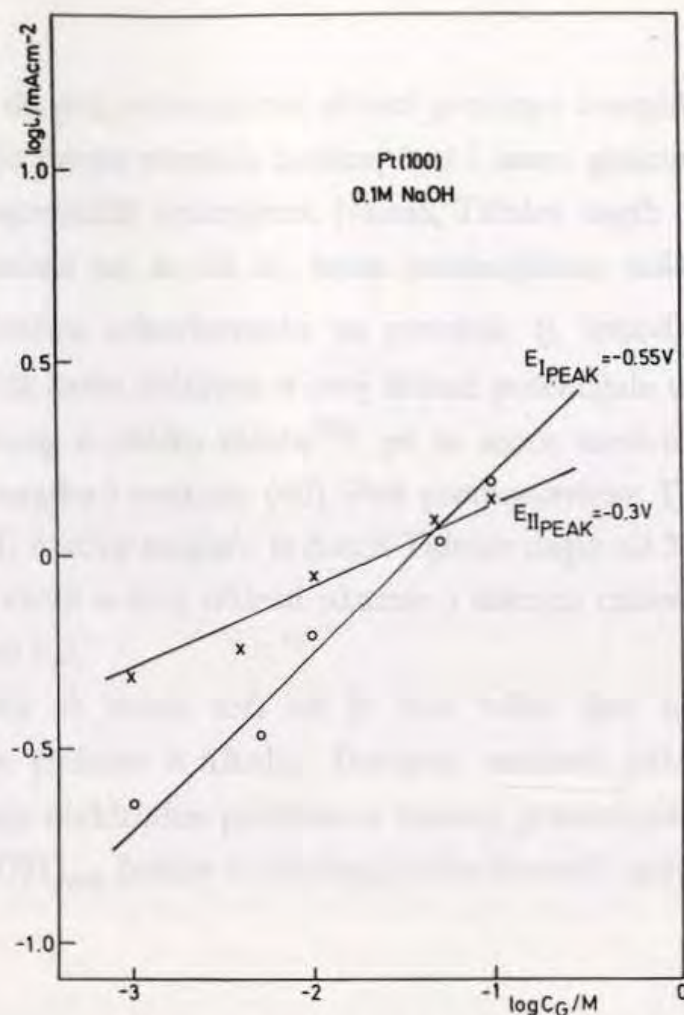
voltamograma se vidi da fruktoza ne reaguje na potencijalima negativnijim od oblasti formiranja PtOH, što sugerira da je prvi maksimum u oksidaciji glukoze vezan za oksidaciju vodonika vezanog za C<sub>1</sub> ugljenikov atom. Oksidacijom fruktoze je na indirektan način potvrđena i uloga PtOH, kao reaktivne čestice za oksidaciju otrova i intermedijera u oksidaciji glukoze.

#### 9.3.4. Zavisnost kinetike reakcije od koncentracije glukoze

Zavisnost brzine reakcije oksidacije glukoze od koncentracije glukoze u rastvoru pomaže u rasvetljavanju mehanizma reakcije. Osnovna kinetička zavisnost za oksidaciju glukoze u alkaliji može se, kao i u kiselini predstaviti jednačinom (14), samo što u alkaliji ona važi do potencijala od -0,35V vs. Hg/HgO,OH<sup>-</sup> na Pt(111) i do -0,15V na Pt(100) ravni. Na slikama 75 i 76 prikazane su zavisnosti log j-log c<sub>G</sub> dobijene na ravnima Pt(111) i Pt(100) pri konstantnoj koncentraciji nosećeg elektrolita. Red reakcije po glukozi može se izraziti jednačinom (15).



Slika 75. Koncentraciona zavisnost oksidacije D-glukoze na Pt(111) u 0,1M NaOH.



Slika 76. Koncentraciona zavisnost oksidacije D-glukoze na Pt(100) u 0,1M NaOH.

Nagib ovih pravih na ravni Pt(111) za različite potencijale je oko 0,8, što ukazuje na to da je reakcija oksidacije glukoze na toj ravni reakcija prvog reda (kao i u kiselinu na Pt(111)). Na ravni Pt(100) dobijen je razlomljen red reakcije sa nagibom prave  $\log j - \log c_G$  od oko 0,5 u potencijalnoj oblasti prvog strujnog maksimuma (potencijali od  $-0,6V < E < -0,5V$ ). U potencijalnoj oblasti drugog strujnog maksimuma na obe ravni dobijen je mali nagib ovih pravih, pa se može reći da red reakcije teži nuli.

### 9.3.5. Analiza reakcionog mehanizma

Na osnovu dijagnostičkih kriterijuma dobijenih za oksidaciju D-glukoze u prvoj potencijalnoj oblasti u alkalnoj sredini na ravnima Pt(111) - Tafelov nagib od 120mV/dek i red reakcije po glukozi 1, i Pt(100) - Tafelov nagib od 60mV/dek i red reakcije po glukozi 0,5, kao i na osnovu oksidacije D-fruktoze, može se reći da se reakcija oksidacije odvija kao u kiseljoj sredini. I u alkalnoj sredini moguća su dva predložena reakciona mehanizma oksidacije: elektrohemijski, koji se odvija po reakcijama (19) i (20), i katalitičko-elektrohemijski, koji se odvija po reakcijama (26) - (28).

Reakcija u drugoj potencijalnoj oblasti je mnogo komplikovanija nego u prvoj i predstavlja oksidaciju čvrsto vezanih čestica, kao i same glukoze iz rastvora, na šta ukazuju i dobijeni dijagnostički kriterijumi. Naime, Tafelov nagib od 30mV/dek dobijen na ravni Pt(100), upućuje na to da na ovim potencijalima dolazi i do međusobne površinske reakcije čestica adsorbovanih na površini, tj. između  $\text{Pt(OH)}_{\text{ads}}$  i  $\text{G}_{\text{ads}}^*$  (jednačina (37a)). Oblik krive dobijene u ovoj oblasti potencijala ukazuje na formiranje i CO, linearno i vezanog u obliku mosta<sup>139</sup>, pa se mora uzeti u obzir pri tumačenju dobijenog Tafelovog nagiba i reakcija (40). Pod pretpostavkom Tjomkinove adsorpcije intermedijera i Pt(OH) čestice moguće je dobiti Tafelov nagib od 30mV/dek. Da sve ove čestice učestvuju u reakciji u ovoj oblasti ukazuje i dobijen razlomljen red reakcije po glukozi koji ovde iznosi 0,3.

U zaključku se može reći da je vrlo teško dati tumačenje reakcionog mehanizma oksidacije glukoze u alkaliji. Dobijeni rezultati pokazuju da mehanizam reakcije zavisi od stanja elektrodne površine u funkciji potencijala, a pre svega ukazuju na aktivno učešće  $\text{Pt(OH)}_{\text{ads}}$  čestice u oksidaciji adsorbovanih intermedijera.



## 10. ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata ispitivanja oksidacije D-glukoze na monokristalima platine u kiselim i alkalnim rastvorima mogu se izvući sledeći zaključci:

- 1.1. Na osnovu istraživanja koja su bila usmerena na proučavanje uticaja simetrije površinskih atoma na reaktivnost platinskih monokristalnih elektroda za reakciju oksidacije D-glukoze, pokazano je da je ova reakcija vrlo strukturno osetljiva, tj. primećen je izrazit uticaj kristalografske orijentacije na aktivnost elektroda za reakciju oksidacije. Ova pojava je primećena na svih 13 ispitivanih monokristalnih površinai u kiseloj i u alkalnoj sredini.
  - 1.2. Najaktivnija ravan je Pt(111), kako u kiselim, tako i u alkalnim rastvorima, što se može objasniti činjenicom da se čestice "otrova" koje se stvaraju tokom reakcije znatno slabije vezuju za ovu ravan, nego za ravni Pt(110) ili Pt(100).
  - 1.3. Veća aktivnost elektroda u alkalnoj sredini u odnosu na kiselu, može se objasniti slabijom adsorpcijom čvrsto vezanih intermedijera i većom količinom PtOH čestica u alkalnoj sredini, koja utiče na povećanje drugog strujnog maksimuma.
  - 1.4. Postojanje različitog broja strujnih maksimuma na tri niskoindeksne monokristalne ravni u obe sredine, ukazuje na to da se reakcija na ovim ravnima odigrava po različitim mehanizmima.
  - 1.5. Uvodjenje stepenica u ravan kristal smanjuje aktivnost površine u zavisnosti od orijentacije terasa i stepenica i od gustine stepenica. Čestice čvrsto vezanih intermedijera se prvenstveno adsorbuju na stepenicama i blokiraju ih, pa se reakcija dalje odvija na terasama sve do potencijala na kojima se i ovi "otrovi" oksidišu.
2. U toku reakcije oksidacije D-glukoze stvaraju se intermedijeri koji se adsorbuju na površinama elektroda i smanjuju njihovu aktivnost za dalju reakciju. Ispitujući potencijale na kojima dolazi do stvaranja čvrsto vezanih intermedijera ("otrova") zaključili smo da se oni stvaraju na potencijalu od  $0,25V < E < 0,45V$  vs. SHE u kiseloj sredini i na potencijalu od  $-0,75V < E < -0,45V$  vs. Hg/HgO u alkalnoj sredini, a uklanjaju se u oblasti formiranja PtOH čestice u kiseloj sredini, odnosno, na potencijalima adsorpcije OH čestica i stvaranja anodnog filma u alkalnoj sredini. Na ravni Pt(111), za razliku od ravni Pt(110) i Pt(100), dolazi do desorpcije čestica "otrova" u vodoničnoj oblasti potencijala, na osnovu čega

zaključujemo da je veza "otrova" sa površinom (111) znatno slabija nego sa druge dve niskoindeksne ravni. Naši rezultati pokazuju da i interakcija "otrova" jako zavisi od strukture površine.

3. Čestice adsorbovane na površini ispitivanih elektroda igraju određenu ulogu u reakciji oksidacije glukoze.
  - 3.1. Pokazano je da se reakcija na ravnima Pt(111) i Pt(110) odigrava na potencijalima izvan vodonične oblasti, dok se u slučaju ravni Pt(100) reakcija odvija na površini skoro potpuno pokrivenoj adsorbovanim vodonikom. Pt(100) i stepenaste ravni sa terasama (100) orijentacije adsorbuju vodonik na mestima sa četveroosnom simetrijom, što ne smeta molekulu glukoze da dodje u kontakt sa površinom, za razliku od Pt(111) i Pt(110) koje imaju adsorpciona mesta sa troosnom simetrijom, pa će vodonik adsorbovan na tim mestima otežavati pristup glukoze površini. Oksidacija glukoze na platini odigrava se, u stvari, na slobodnoj površini, bez adsorbata.
  - 3.2. Pokazan je paralelizam između formiranja sloja PtOH na površini i oksidacije čvrsto vezanih intermedijera, naročito na Pt(100) i Pt(110) u kiseloj sredini, odnosno na sve tri niskoindeksne površine u alkalnoj sredini.
  - 3.3. U alkaliji postoji i jasno izražen oksidacioni maksimum u potencijalnoj oblasti formiranja oksida na platini i on odgovara površinskoj reakciji između PtO i glukoze iz rastvora, a najveći je na Pt(110).
4. Mehanizam reakcije oksidacije glukoze je vrlo složen. Adsorpcija molekula glukoze je praćena otkidanjem i oksidacijom vodonikovog atoma na ugljeniku C<sub>1</sub> u prvom stupnju, dok u drugom dolazi do otkidanja drugog vodonikovog atoma. Glavni produkt reakcije je glukonska kiselina koja nastaje hidrolizom primarnog produkta oksidacije - glukono- $\delta$ -laktona.
  - 4.1. Indirektan dokaz ovog mehanizma dobijen je ispitivanjem oksidacije sličnih molekula (D-fruktoze, glukonolaktona i glukonske kiseline) koji nemaju vodonik vezan za C<sub>1</sub> ugljenikov atom, a što se ogleda u nedostatku reakcije na potencijalu prvog strujnog maksimuma u oksidaciji glukoze.
  - 4.2. Dokaz da se reakcija oksidacije glukoze odigrava baš na ovaj način dobijen je u eksperimentu sa deuterisanom glukozom (vodonik vezan za C<sub>1</sub> atom zamenjen je deuterijumom) kroz pojavu primarnog izotopskog efekta.
  - 4.3. Na osnovu činjenice da dolazi do velikog negativiranja potencijala otvorenog strujnog kola na Pt(111) i Pt(100) u prisustvu glukoze u rastvoru, može se zaključiti da dolazi do katalitičke dehidrogenacije glukoze na obe ravni.

- 4.4. Ravni Pt(111) i Pt(100) se različito ponašaju u oksidaciji glukoze u obe sredine. Osnovni čvrsto vezani intermedijer na ravni Pt(111) je glukonolakton, dok je na ravni Pt(100) to smeša linearno vezanog CO i CO vezanog u obliku mosta. Na osnovu ovoga može se zaključiti da na ravni Pt(111) ne dolazi do dublje fragmentacije molekula glukoze, tj. manje je blokirana čvrsto vezanim intermedijerima u odnosu na Pt(100), što i objašnjava tako veliku aktivnost ove površine. S druge strane u reakciji oksidacije glukoze na Pt(100) dobija se mnoštvo različitih čestica koje se adsorbuju na površini, kao i reakcionih produkata, što sve drastično smanjuje aktivnost ove površine, obično vrlo aktivne za oksidaciju organskih molekula u odsustvu blokirajućih čestica.
- 4.5. Na različito ponašanje ravni Pt(111) i Pt(100) upućuju i različiti eksperimentalno dobijeni kinetički parametri prikazani u Tabeli 6.
- 4.6. Na osnovu eksperimentalnih rezultata ovog rada predložena su dva moguća reakciona oksidaciona puta:
- ♦ Čisto elektrohemijski put predviđa ne samo različite uslove adsorpcije reakcionog intermedijera (uslovljeno geometrijom površine), već i različite spore stupnjeve reakcije. Na ravni Pt(111) gde imamo Langmuir-ove uslove adsorpcije spor je prvi prenos naelektrisanja, dok je na Pt(100) spor drugi stupanj reakcije sa Temkin-ovom adsorpcijom reakcionog intermedijera. Katalitička dehidrogenacija glukoze se smatra paralelnom reakcijom koja malo utiče na ukupnu brzinu reakcije.
  - ♦ Katalitičko-elektrohemijski mehanizam predviđa da je katalitička dehidrogenacija (hemijska reakcija) prvi sukcesivni brži stupanj, kome slede dalji elektrohemijski stupnjevi: oksidacija vodonika - reverzibilna brza reakcija i elektrohemijska reakcija prelaska  $G'_{ads}$  u lakton - spori stupanj na obe ravni. I u ovom slučaju vodilo se računa o različitim uslovima adsorpcije intermedijera na dve ispitivane ravni: Langmuir-ovi uslovi na Pt(111) i Temkin-ovi uslovi na Pt(100).
- 4.7. S obzirom na učešće  $Pt(OH)_{ads}$  čestice u oksidaciji glukoze na platini u alkaliji, uvodi se još jedna reakcija u mehanizam oksidacije, tj. reakcija između adsorbovane glukoza-radikal čestice i  $Pt(OH)_{ads}$  čestice, kao što se mora uzeti u obzir i oksidacija hemisorbovanog CO (drugi strujni maksimumi na obe ravni).
5. U prisustvu adatomske težkih metala u rastvoru reakcija oksidacije D-glukoze je uglavnom inhibirana, zbog sternih smetnji pri adsorpciji glukoze;
6. Joni  $Cl^-$  prisutni u rastvoru u fiziološkoj koncentraciji (0,16M) potpuno blokiraju elektrodnu površinu za reakciju oksidacije glukoze.

## LITERATURA:

1. B.Lang, R.W.Joyner, G.A.Somorjai, Surf.Sci., 30 (1973) 454.
2. J.F.Nickolas, "An Atlas of Models of Crystal Surfaces", Gordon and Breach Ed., New York, 1965.
3. G.A.Somorjai, R.C.Yeates, J.Electrochem. Soc., 131 (1984) 228.
4. S.Hagstrom, H.B.Lyon, G.A.Somorjai, Phis.Rev.Letters, 15 (1965) 491.
5. A.E.Morgan, G.A.Somorjai, Surf.Sci., 12 (1968) 405.
6. R.J.Nickols, O.M.Manussen, J.Hotlas, T.Tormey, R.J.Behm, D.M.Kolb, J.Electroanal.Chem., 290 (1990) 21.
7. R.R.Adžić, G.Prunett, M.W.Hsiao, E.B.Yeager, Surf.Sci., u štampi.
8. X.Gao, A.Hamelin, M.J.Weaver, Phis.Rev.Letters, 67 (1991) 618.
9. M/Y.C.Woo, doktorska disertacija, Case Western Reserve University, Cleveland, USA, 1977.
10. K.Christmann, G.Ertl, Surf.Sci., 60 (1976) 365.
11. T.E.Felter, S.M.Failes, M.S.Daw, R.H.Stulen, Surf.Sci., 171 (1986) L379.
12. K.Christmann, R.J.Behm, G.Ertl, M.A.Van Hove, W.H.Weinberg, J.Chem.Phys., 70 (1979) 4168.
13. N.Marinković, magistarska teza, Centar za multidisciplinarne studije, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
14. J.Huang, W.E.O'Grady, E.Yeager, J.Electrochem.Soc., 124 (1977) 1732.
15. B.E.Conway, in "Ionic Hydratation in Chemistry and Biophysics", Chap.32, Elsevier Ed., Amsterdam, 1981.
16. M.Boudart, in "Advances in Catalysis", Vol. 20, D.Eley, H.Pines and P.Weisz Eds., Academic Press, New York, 1969.
17. W.H.Manogue, J.R.Katzer, J.Catal. 32 (1974) 166
18. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, O.A.Khazova, J.Electroanal.Chem. 81 (1977) 229.
19. E.Yeager, W.E.O'Grady, M.Y.C.Woo, P.Hagans, J.Electrochem.Soc., 125 (1978) 348.
20. P.N.Ross, J.Electrochem.Soc., 126 (1979) 67.
21. K.Yamamoto, D.M.Kolb, R.Kotz, G.Lempfuhl, J.Electroanal.Chem., 96 (1979) 233.
22. R.R.Adžić, W.E.O'Grady, S.Srinivasan, Surf.Sci., 94 (1980) L191.
23. J.Clavilier, R.Faure, G.Guinet, R.Durand, J>Electroanal.Chem., 107 (1980) 205.
24. S.Motoo, N.Furuya, J.Electroanal.Chem., 172 (1984) 339.
25. C.L.Scortichini, C.N.Reilley, J.Electroanal.Chem., 129 (1982) 233, 247.
26. F.T.Wagner, P.N.Ross, J.Electroanal.Chem., 150 (1983) 141.
27. N.Marković, M.Hanson, G.McDougall, E.Yeager, J.Electroanal.Chem., 214 (1986) 555.
28. D.Zurawski, L.Rice, M.Hourani, A.Wieckowski, J.Electroanal.Chem., 230 (1987) 221.
29. A.Tripković, N.M.Marković, N.S.Marinković, R.R.Adžić, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC, Vol. 378, (1988) 497.
30. R.R.Adžić, A.V.Tripković, V.B.Vešović, J.Electroanal.Chem., 204 (1986) 329.
31. R.Parsons, T.VanderNoot, J.Electroanal.Chem., 257 (1988) 9.

32. A.Capon, R.Parsons, *J.Electroanal.Chem.*, 65 (1975) 285.
33. D.Plecher, V.Solis, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 775.
34. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, *Electrochim.Acta*, 12 (1967) 1323.
35. T.Iwasita, W.Vielstich, E.Santos, *J.Electroanal.Chem.*, 229 (1987) 367.
36. V.E.Kazarinov, V.N.Andreev, A.V.Shlepakov, *Electrochim.Acta*, 34 (1989) 905.
37. M.W.Breiter, S.Gilman, *J.Electrichem.Soc.*, 109 (1962) 622, 1099.
38. T.Biegler, D.F.A.Koch, *J.Electrochem.Soc.*, 114 (1967) 904.
39. A.H.Taylor, R.D.Pearce, S.B.Brummer, *Trans.Faraday Soc.*, 67 (1971) 801.
40. J.Sobkowski, P.Zelenay, *J.Electroanal.Chem.*, 91 (1978) 309.
41. A.Hamelin, C.Lamy, S.Maximovitch, *C.R.Acad.Sci., Paris, Serie C*, 282 (1982) 403, 1065.
42. J.Clavilier, R.Parsons, R.Durand, C.Lamy, J.M.Leger, *J.Electroanal.Chem.*, 124 (1981) 321.
43. J.Clavilier, R.Parsons, R.Durand, C.Lamy, J.M.Leger, 32nd ISE Meeting, Dubrovnik/Cavtat (Jugoslavija), Sept. 1981, Ext.Abstract No. A10.
44. S.Motoo, N.Furuya, *J.Electroanal.Chem.* 184 (1985) 303.
45. A.Bewick, K.Kunomatsu, B.Beden, C.Lamy, 32nd ISE Meeting, Dubrovnik/Cavtat (Jugoslavija), Sept. 1981, Ext.Abstract A28, Vol. 1, p. 92.
46. B.Beden, A.Bewick, C.Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 148 (1983) 147; 150 (1983) 505.
47. S.G.Sun, J.Clavilier, A.Bewick, *J.Electroanal.Chem.*, 240 (1988) 147.
48. S.Motoo, N.Furuya, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 91 (1987) 457.
49. R.R.Adžić, *Is.J.Chem.*, 18 (1979) 166.
50. R.R.Adžić, in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" H.Gerisher Ed., Vol. 13, Wiley and Sons, New York 1984.
51. R.R.Adžić, A.V.Tripković, N.M.Marković, *J.Electroanal.Chem.*, 150 (1983) 79.
52. J.Clavilier, A.Fernandez-Vega, J.M.Feliu, A.Aldaz, *J.Electroanal.Chem.*, 258 (1989) 89, 101; 261 (1989) 113.
53. A.Tripković, doktorska disertacija, Centar za multidisciplinarne studije, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1985.
54. J.Willsau, J.Heitbaum, *Electrochim.Acta*, 31 (1986) 943.
55. T.Iwasita, W.Vielstich, E.Santos, *J.Electroanal.Chem.*, 229 (1987) 367.
56. H.W.Bushmann, S.Wilhelm, W.Vielstich, *Electrochim.Acta*, 31 (1986) 939.
57. C.Lamy, J.M.Leger, *J.Chim.Phys.*, 88 (1991) 1649.
58. R.R.Adžić, A.V.Tripković, W.E.O'Grady, Proceedings of the Symposium on Electrosynthesis, Vol.82-2, W.E.O'Grady, P.N.Ross and F.G.Will Eds., The Electrochem.Soc., Princeton, 1982.
59. J.M.Leger, C.Lamy, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 94 (1990) 1021.
60. J.Clavilier, C.Lamy, J.M.Leger, *J.Electroanal.Chem.*, 125 (1981) 249.
61. M.C.Morin, C.Lamy, J.M.Leger, J.L.Vasquez, A.Aldaz, *J.Electroanal.Chem.*, 283 (1990) 287.
62. J.M.Orts, A.Fernandez-Vega, J.M.Feliu, A.Aldaz, *J.Electroanal.Chem.*, 290 (1990) 119.
63. D.Takky, B.Beden, J.M.Leger, C.Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 256 (1988) 127.
64. B.Beden, M.C.Morin, F.Hahn, C.Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 229 (1987) 353.
65. L.W.Leung, S.C.Chang, M.J.Weaver, *J.Electroanal.Chem.*, 266 (1989) 317.

66. F.Hahn, B.Beden, F.Kadirgan, C.Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 216 (1987) 169.
67. N.M.Marković, M.L.Avrarov-Ivić, N.S.Marinković, R.R.Adžić, *J.Electroanal.Chem.*, 312 (1991) 115.
68. W.N.Haworth, *Ber.*, 65A (1932) 43; *Bull.Soc.Chim. France*, 45 (1929) 1; in "the Constitution of Sugars", E.Arnold and Co., Ed., London, 1929.
69. O.Stojanović, N.Stojanović, "Hemija ugljenih hidrata", Monografija 12, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1979.
70. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, *Electrochim.Acta*, 9 (1964) 869.
71. J.Giner, P.Malachesky, *Proc. Artif. Heart Program Conf.*, U.S. Dept. Health, Education and Welfare, (1969) 839.
72. S.J.Yao, A.J.Appleby, A.Geisel, H.R.Cash, S.K.Wolfson, *Nature (London)* 224 (1969) 921.
73. A.J.Appleby, C.Van Drunen, *J.Electrochem.Soc.*, 118 (1971) 95.
74. M.L.B.Rao, R.F.Drake, *J.Electrochem.Soc.*, 116 (1969) 334.
75. R.F.Drake, B.K.Kusserow, S.Messiger, S.Matsuda, *Trans.Amer.Soc., Artif.Intern.Organ.*, 16 (1970) 199.
76. S.K.Wolfson Jr., S.J.Yao, A.Geisel, H.R.Cash, *Trans.Amer.Soc.Artif.Intern.Organ.*, 16 (1970) 193.
77. E.Skou, *Electrochim.Acta*, 22 (1977) 313.
78. J.R.Rao, G.Richter, F.vonSturm, E.Weidlich, M.Wenzel, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 3 (1976) 139.
79. U.Gebhardt, J.R.Rao, G.J.Richter, *J.Appl.Electrochem.*, 6 (1976) 127.
80. Lj.Marinčić, J.S.Soeldner, C.K.Colton, J.Giner, S.Morris, *J.Electrochem.Soc.*, 126 (1979) 43, 237, 1687.
81. A.Weidlich, G.Richter, F.vonSturm, J.R.Rao, A.Thoreu, H.Lagergen, *Biomater. Med. Devices Artif. Organs.*, 4 (1976) 227.
82. S.J.Yao, A.J.Appleby, S.K.Wolfson Jr., *Z.Phys.Chem.N.F.*, 82 (1972) 225.
83. U.Gebhardt, G.Luft, G.J.Richter, F.vonSturm, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 5 (1978) 607.
84. C.C.Liu, L.B.Wingard Jr., S.K.Wolfson Jr., S.J.Yao, A.L.Drash, J.G.Shiller, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 6 (1979) 19.
85. G.G.Guilbault, in "Handbook of Enzymatic Methods of Analysis", Marcel Dekker Ed., New York, 1976.
86. Yu.Yu.Kulis, V.I.Razumas, *Bioampermetriya (Vilnus: Mokslas.)*, (1986) 215.
87. S.Ernst, J.Heitbaum, C.H.Hamann, *J.Electroanal.Chem.*, 100 (1979) 173.
88. N.N.Nikolaeva, O.A.Khazova, Yu.B.Vassilyev, *Elektrokhimiya*, 16 (1971) 913.
89. Yu.B.Vassilyev, O.A.Khazova, N.N.Nikolaeva, *J.Electroanal.Chem.*, 196 (1985) 105.
90. A.E.Bolzan, T.Iwasita, W.Vielstich, *J.Electrochem.Soc.*, 134 (1987) 3052.
91. N.N.Nikolaeva, O.A.Khazova, Yu.B.Vassilyev, *Elektrokhimiya*, 18 (1982) 1120.
92. N.N.Nikolaeva, O.A.Khazova, Yu.B.Vassilyev, *Elektrokhimiya*, 19 (1983) 1042.
93. N.N.Nikolaeva, O.A.Khazova, Yu.B.Vassilyev, *Elektrokhimiya*, 19 (1983) 1476.
94. Yu.B.Vassilyev, O.A.Khazova, N.N.Nikolaeva, *J.Electroanal.Chem.*, 196 (1985) 127.

95. M.F.L.deMele, H.A.Videla A.J.Arvia, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 9 (1982) 469.
96. L.H.Essis Yei, B.Beden, C.Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 246 (1988) 349.
97. L.A.Larew, D.C.Johnson, *J.Electroanal.Chem.*, 262 (1989) 167.
98. G.Kokkinidis, J.M.Leger, C.Lamy, *J.Electroanal.Chem.*, 242 (1988) 221.
99. R.R.Adžić, M.W.Hsiao, E.B.Yeager, *J.Electroanal.Chem.*, 260 (1989) 475.
100. M.F.L.de Mele, H.A.Videla, A.J.Arvia, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 10 (1983) 239.
101. E.B.Makovos, C.C.Lin, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 15 (1986) 157.
102. M.Sakamoto, K.Takamura, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 9 (1982) 571.
103. N.Xonoglou, G.Kokkinidis, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 12 (1984) 485.
104. G.Kokkinidis, N.Xonoglou, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 14 (1985) 375.
105. N.Xonoglou, J.Moumtzic, G.Kokkinidis, *J.Electroanal.Chem.*, 237 (1987) 93.
106. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, *Electrochim.Acta*, 11 (1966) 1439.
107. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, in "Fuel Cells Kinetics of Electrode Processes", V.S.Bagotzky and Yu.B.Vassilyev Eds., Nauka, Moscow, 1968.
108. S.A.Kuliev, N.V.Osetrova, V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, *Elektrokhimiya*, 16 (1980) 1091.
109. K.Ito, S.Ikeda, H.Yamaguchi, Katsuki Ito, T.Kondo, *Denki Kagaku Oyoki*, 43 (1978) 141; The Electrochemical Society, Spring Meeting, Washington DC, 1976, Extend. Abstracts, No.312.
110. D.A.Gough, F.L.Anderson, J.Colton, J.S.Soeldner, *Anal.Chem.*, 50 (1978) 941.
111. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, J.Weber, J.N.Pirtskhalava, *J.Electroanal.Chem.*, 27 (1970) 31.
112. J.N.Pirtskhalava, Yu.B.Vassilyev, V.S.Bagotzky, *Elektrokhimiya*, 6 (1970) 1144.
113. U.M.Shahed Khan, Guojin Lin, *J.Electroanal.Chem.*, 270 (1989) 237.
114. O.A.Petriiii, G.A.Tsirlina, *Itogi Nauki i Tekhn. Viniti, Elektrokhimiya*, - M.; Viniti, (1988) 3.
115. R.R.Adžić, D.N.Simić, A.R.Despić, *J.Electroanal.Chem.*, 80 (1977) 81.
116. H.Angerstein-Kozlovska, B.MacDougall, B.E.Conway, *J.Electrochem.Soc.*, 120 (1973) 756.
117. R.R.Adžić, M.D.Spasojević, A.R.Despić, *J.Electroanal.Chem.*, 92 (1978) 31.
118. L.A.Larew, D.C.Johnson, *J.Electroanal.Chem.*, 264 (1989) 131.
119. V.S.Bagotzky, Yu.B.Vassilyev, O.A.Khazova, S.S.Sedova, *Electrochim.Acta*, 16 (1971) 913.
120. J.O'M.Bockris, B.J.Piersma, E.Gileadi, *Electrochim.Acta*, 9 (1964) 1329.
121. E.M.Skou, *Acta Chem.Scand.*, 27 (1973) 2239.
122. S.Ernst, J.Heitbaum, C.H.Hamann, *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 84 (1980) 50.
123. M.F.L.de Mele, H.A.Videla, A.J.Arvia, *J.Electrochem.Soc.*, 129 (1982) 2207.
124. I.T.Bae, X.Xing, C.C.Liu, E.Yeager, *J.Electroanal.Chem.*, 284 (1990) 335.
125. M.J.Shao, Xuekun Xing, C.C.Liu, *Bioelectrochem.Bioenerg.*, 17 (1987) 59.
126. M.J.Llorca, J.M.Feliu, A.Aldaz, J.Clavilier, A.Rodes, *J.Electroanal.Chem.*, 316 (1991) 175.
127. M.W.Hsiao, R.R.Adžić, E.B.Yeager, *Electrochim.Acta*,
128. N.Marković, N.Marinković, R.Adžić, *J.Electroanal.Chem.*, 241 (1988) 309.
129. K.Christmann, *Surf.Sci.Rep.*, 9 (1988) 1.

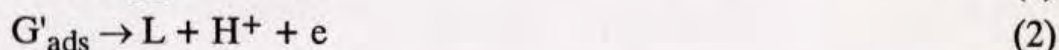
130. P.J.Schmitz, J.A.Polta, S.L.Chang, P.A.Thiel, *Surf.Sci.*, 186 (1987) 219.
131. A.J.Gordon, R.A.Ford, *The Chemists Companion*, Wiley Ed., New York, 1970.
132. R.R.Adžić, M.M.Podlavicky, *J.Phys.*, 38 (1977) C5-193.
133. O.A.Khazova, N.N.Nikolaeva, *Itogi Nauk.Tekh., Elektrokhimiya*, 31 (1990) 203.
134. R.R.Adžić, M.W.Hsiao, E.Yeager, *J.Electroanal.Chem.*, 260 (1989) 475.
135. R.R.Adžić, in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.21, R.E.White, J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Eds., Plenum Press, New York, 1990.
136. B.Nikolić, H.Huang, D.Gervasio, C.Fierro, R.R.Adžić, E.Yeager, *J.Electroanal. Chem.*, 295 (1990) 415.
137. E.Gileadi, B.E.Conway, in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.3, J.O'M.Bockris and B.E.Conway, Eds., Butterworths, London, 1964.
138. N.S.Marinković, N.M.Marković, R.R.Adžić, 180th Meeting of Electrochemical Society, Abstract No. 736, Phoenix, Arizona, USA, 1991.
139. I.T.Bae, Ph.D.Thesis, Dept. of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1989.
140. M.A.Genshaw, J.E.Jones, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 414.
141. O.Enea, *Electrochim.Acta*, 35 (1990) 375.
142. J.Kimura, N.Ito, T.Kuriyama, M.Kikuchi, T.Arai, N.Negishi, Y.Tomita, *J.Electrochem.Soc.*, 136 (1989) 1744.
143. K.Popović, A.Tripković, N.Marković, R.R.Adžić, *J.Electroanal.Chem.*, 295 (1990) 79.
144. K.Dj.Popović, N.M.Marković, A.V.Tripković, R.R.Adžić, *J.Electroanal.Chem.*, 313 (1991) 181.
145. K.Dj.Popović, A.V.Tripković, R.R.Adžić, *J.Electroanal.Chem.*, 339 (1992) 227.
146. J.K.Mackenzie, A.J.W.Moore, J.F.Nicholas, *J.Phys.Chem.Solids*, 23 (1962) 185.



## PRILOG

### IZRAČUNAVANJE TEORIJSKIH VREDNOSTI PARAMETARA KINETIKE REAKCIJE OKSIDACIJE D-GLUKOZE NA MONOKRISTALIMA PLATINE

#### Elektrohemijski oksidni reakcioni put:



#### *I Langmuir-ovi uslovi adsorpcije reakcionog intermedijera:*

a) Ako pretpostavimo da je reakcija (1) spori stupanj u mehanizmu, tada izraz za stacionarnu struju glasi:

$$j_1 = k_1 \cdot c_G \cdot (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (3)$$

( $\beta$ -koeficijent simetrije aktivacione barijere elementarnih reakcija, po pretpostavci je 0,5)

Za  $\theta_{G'} \rightarrow 0$  izraz za struju postaje

$$j_1 = k_1 \cdot c_G \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (4)$$

koji predviđa Tafelov nagib  $b = 2,303 \frac{2RT}{F} = 120 \text{ mV/dek}$  i red reakcije po glukozu  $m_G = 1$ .

b) Ako pretpostavimo da je reakcija (2) spori stupanj, a reakcioni intermedijer adsorbovan pod Langmuir-ovim uslovima, tada je izraz za stacionarnu struju koji određuje ukupnu struju;

$$j_2 = k_2 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (5)$$

Veličina  $\theta_{G'}$  nalazi se iz uslova kvazi-ravnoteže prethodne brze reakcije(1):

$$k_1 \cdot c_G \cdot (1 - \theta) \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] = k_{-1} \cdot \theta_{G'} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \beta)FE}{RT}\right] \quad (6)$$

Iz ovog uslova je

$$\theta_{G'} = \frac{k_1 \cdot c_G \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right]}{k_1 \cdot c_G \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] + k_{-1} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right]} \quad (7)$$

$\theta_{G'} \rightarrow 0$  ako je

$$k_1 \cdot c_G \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \ll k_{-1} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right] \quad (8)$$

što može biti slučaj pri niskim vrednostima pH i anodnog potencijala, pa tada iz (7) sledi:

$$\theta_{G'} = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot c_G \cdot c_{H^+}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{FE}{RT}\right] \quad (9)$$

Kada se (9) zameni u jednačinu (5) dobija se izraz za anodnu struju

$$j_2 = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \cdot c_G \cdot c_{H^+}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{(1+\beta)RT}{RT}\right] \quad (10)$$

koji predviđa  $b = 2,303 \frac{2RT}{3F} = 40 \text{ mV / dek}$ ,  $m_G = 1$  i  $m_{H^+} = -1$ .

## II Temkin-ovi uslovi adsorpcije reakcionog intermedijera:

a) Ako i u ovom slučaju prvo pretpostavimo da je reakcija (1) spori stupanj, izraz za struju glasi:

$$j_1 = k_1 \cdot c_G (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (11)$$

( $\beta_a$ -koeficijent simetrije aktivacione barijere adsorpcije, r-parametar Temkin-ove izoterme).

$\theta_{G'}$  se nalazi iz uslova kvazi-ravnoteže drugog stupnja:

$$\begin{aligned} k_2 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[-\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] &= \\ &= k_{-2} \cdot c_L \cdot c_{H^+} \cdot (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[\frac{(1-\beta_a) r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(1-\beta)FE}{RT}\right] \end{aligned} \quad (12)$$

U jednačini (12) figurišu linearni i eksponencijalni članovi koji sadrže  $\theta_{G'}$ . Pošto se linearni članovi mnogo manje menjaju sa  $\theta_{G'}$  od eksponencijalnih, oni se mogu

smatrati konstantnim. Uzimajući u obzir ovu aproksimaciju i rešavanjem jednačine (12) po  $\theta_{G'}$  dobijamo:

$$\exp\left[\frac{r\theta_{G'}}{RT}\right] = \frac{k_2}{k_{-2}} \cdot c_{H^+}^{-1} \cdot c_L^{-1} \cdot \exp\left[\frac{FE}{RT}\right] \quad (13)$$

Stepenovanjem sa  $\beta_a$  izraz postaje

$$\exp\left[\frac{\beta_a r\theta_{G'}}{RT}\right] = \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right)^{\beta_a} \cdot c_{H^+}^{-\beta_a} \cdot c_L^{-\beta_a} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a FE}{RT}\right] \quad (14)$$

Zamenom (14) u jednačinu (11) dobija se:

$$j_1 = k_1 \cdot \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right)^{\beta_a} \cdot c_G \cdot c_L^{-\beta_a} \cdot c_{H^+}^{-\beta_a} \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta_a FE}{RT}\right] \quad (15)$$

Za  $\beta_a = \beta = 0,5$  ovaj izraz postaje:

$$j_1 = k_1 \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right)^{0,5} \cdot c_G \cdot c_L^{-0,5} \cdot c_{H^+}^{-0,5} \cdot \exp\left[\frac{FE}{RT}\right] \quad (16)$$

tj. predviđa  $b = 2,303 \frac{RT}{F} \cong 60 \text{ mV / dek}$ ,  $m_G = 1$ ,  $m_L = -0,5$  i  $m_{H^+} = -0,5$ .

b) Ako sada pretpostavimo da je reakcija (2) spori stupanj u predloženom mehanizmu sa Temkin-ovpm adsorpcijom intermedijera  $G'$ , tada je izraz za stacionarnu struju sporog stupnja:

$$j_2 = k_2 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a r\theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (17)$$

Vrednost  $\theta_{G'}$  se nalazi iz ravnoteže prvog, brzpg stupnja:

$$\begin{aligned} k_1 \cdot c_G \cdot (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[-\frac{\beta_a r\theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] = \\ = k_{-1} \cdot \theta_{G'} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \beta_a)r\theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \beta)FE}{RT}\right] \end{aligned} \quad (18)$$

Koristeći istu aproksimaciju kao u prethodnom slučaju dobija se:

$$\exp\left[\frac{\beta_a r\theta_{G'}}{RT}\right] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\beta_a} \cdot c_G^{\beta_a} \cdot c_{H^+}^{-\beta_a} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a FE}{RT}\right] \quad (19)$$

Zamenom (19) u jednačinu (17), ona postaje

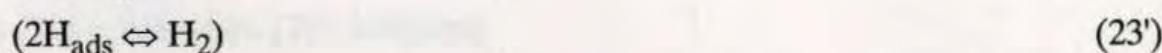
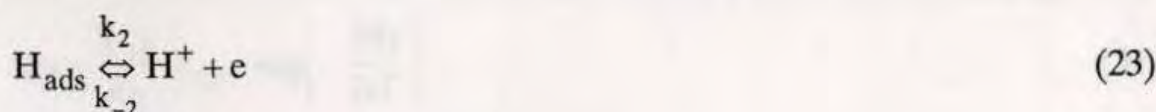
$$j_2 = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\beta_a} \cdot c_G^{\beta_a} \cdot c_{H^+}^{-\beta_a} \cdot \exp \left[ \frac{\beta_a FE}{RT} \right] \cdot \exp \left[ \frac{\beta FE}{RT} \right] \quad (20)$$

i za  $\beta_a = \beta = 0,5$  dobija se

$$j_2 = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{0,5} \cdot c_G^{0,5} \cdot c_{H^+}^{-0,5} \cdot \exp \left[ \frac{FE}{RT} \right] \quad (21)$$

tj.  $b = 2,303 \frac{RT}{F} = 60 \text{ mV/dek}$  i  $m_G = 0,5$  i  $m_{H^+} = -0,5$ .

### Katalitičko-elektrohemijski oksidni reakcioni put



#### *I Langmuir-ovi uslovi adsorpcije intermedijera*

Ako pretpostavimo da je reakcija (24) spori stupanj u predloženom mehanizmu tada izraz za stacionarnu struju oksidacije glasi

:

$$j_3 = k_3 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp \left[ \frac{\beta FE}{RT} \right] \quad (25)$$

Veličina  $\theta_{G'}$  dobija se pod pretpostavkom da se reakcije (22) i (24) odvijaju približno istim brzinama, tj.  $k_1 \approx k_3$ . U tom slučaju na vrednost  $\theta_{G'}$  ne utiče veličina  $\theta_H$  zbog velike brzine reakcije (23), tj.  $k_2 \gg k_1$ . Tada je

$$\theta_{G'} = k_1 c_G \quad (26)$$

Zamenom (26) u jednačinu (25) izraz za struju postaje

$$j_3 = k_3 \cdot k_1 \cdot c_G \cdot \exp \left[ \frac{\beta FE}{RT} \right] \quad (27)$$

II *Temkin-ovi uslovi adsorpcije reakcionog intermedijera:*

Pod pretpostavkom da je reakcija (24) spori stupanj, stacionarna anodna struja, koja određuje ukupnu struju je

$$j_3 = k_3 \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (28)$$

$\theta_{G'}$  se nalazi iz uslova kvazi-ravnoteže prethodne brze reakcije (22). Ako pretpostavimo da se samo reakcioni intermedijer  $G'$  adsorbuje pod Temkin-ovim uslovima ( $0,2 < \theta_{G'} < 0,8$ ), a da je stepen pokrivenosti  $\theta_H$  mali možemo napisati

$$k_1 \cdot c_G \cdot (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[-\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] = k_{-1} \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \beta_a) r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \theta_H \quad (29)$$

Vrednost  $\theta_H$  se dobija iz ravnotežnih uslova reakcije (23):

$$k_2 \cdot \theta_H \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] = k_{-2} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[-\frac{(1 - \beta) FE}{RT}\right] \quad (30)$$

$$\theta_H = \frac{k_{-2}}{k_2} \cdot c_{H^+} \cdot \exp\left[-\frac{FE}{RT}\right] \quad (31)$$

Zamenom (31) u jednačinu (29) dobijamo

$$\begin{aligned} k_1 \cdot c_G \cdot (1 - \theta_{G'}) \cdot \exp\left[-\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] &= \\ = k_{-1} \cdot \frac{k_{-2}}{k_2} \cdot c_{H^+} \cdot \theta_{G'} \cdot \exp\left[\frac{(1 - \beta_a) r \theta_{G'}}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{FE}{RT}\right] & \end{aligned} \quad (32)$$

Uz aproksimaciju da se linearni članovi koji sadrže  $\theta_{G'}$  mnogo manje menjaju sa promenom  $\theta_{G'}$  od eksponencijalnih, pa se mogu smatrati konstantnim, dobijamo

$$\exp\left[\frac{r \theta_{G'}}{RT}\right] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \cdot c_G \cdot c_{H^+}^{-1} \cdot \exp\left[\frac{FE}{RT}\right] \quad (33)$$

ili posle stepenovanja sa  $\beta_a$

$$\exp\left[\frac{\beta_a r \theta_{G'}}{RT}\right] = \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}\right)^{\beta_a} \cdot c_G^{\beta_a} \cdot c_{H^+}^{-\beta_a} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a FE}{RT}\right] \quad (34)$$

Posle zamene (34) u jednačinu (28) dobija se

$$j_3 = k_3 \cdot \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}}\right)^{\beta_a} \cdot c_G^{\beta_a} \cdot c_{H^+}^{-\beta_a} \cdot \exp\left[\frac{\beta_a FE}{RT}\right] \cdot \exp\left[\frac{\beta FE}{RT}\right] \quad (35)$$

Za  $\beta_a = \beta = 0,5$  ovaj izraz postaje

$$j_3 = k_3 \cdot \left( \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} \right)^{0,5} \cdot c_G^{0,5} \cdot c_{H^+}^{-0,5} \cdot \exp \left[ \frac{FE}{RT} \right] \quad (36)$$

i predviđa  $b = 2,303 \frac{RT}{F} = 60 \text{ mV / dek}$  i redove reakcije  $m_G = 0,5$  i  $m_{H^+} = -0,5$ .

U tabeli su zbirno predstavljene teorijske vrednosti kinetičkih parametara za reakciju oksidacije glukoze za predložene reakcione puteve.

	Mehanizam	Langmuir-ovi uslovi adsorpcije			Temkin-ovi uslovi adsorpcije		
		b/mVdek <sup>-1</sup>	m <sub>G</sub>	m <sub>H<sup>+</sup></sub>	b/mVdek <sup>-1</sup>	m <sub>G</sub>	m <sub>H<sup>+</sup></sub>
Ia	G → G' + H <sup>+</sup> + e G' ⇌ L + H <sup>+</sup> + e	120	1	0	60	1	-0,5
Ib	G ⇌ G' + H <sup>+</sup> + e G' → L + H <sup>+</sup> + e	40	1	-1	60	0,5	-0,5
IIa	G → G' <sub>ads</sub> + H <sub>ads</sub> H <sub>ads</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + e G' <sub>ads</sub> → L + H <sup>+</sup> + e	120	1	0	120	0,5	0
IIb	G ⇌ G' <sub>ads</sub> + H <sub>ads</sub> H <sub>ads</sub> ⇌ H <sup>+</sup> + e G' <sub>ads</sub> → L + H <sup>+</sup> + e	40	1	-1	60	0,5	-0,5



Прилог 2.

## Изјава о коришћењу

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

**Електрокатализа оксидације Д-глукозе на монокристалним платинским електродама**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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 полеђини листа).

Потпис



У Београду, 7 априла 2014. год.