

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Лазар З. Ракочевић

**ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗА РЕАКЦИЈЕ  
ИЗДВАЈАЊА ВОДОНИКА НА  
БИМЕТАЛНИМ НАНОСТРУКТУРАМА PdAu,  
PtAu И PdPt НА УГЉЕНИЧНИМ  
ПОДЛОГАМА**

Докторска дисертација

Београд, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Lazar Z. Rakočević

**ELECTROCATALYSIS OF HYDROGEN  
EVOLUTION REACTION ON BIMETALLIC  
NANOSTRUCTURES OF PdAu, PtAu AND  
PdPt ON CARBON SUPPORT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Ментори:

Др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор  
Факултет за Физичку Хемију, Универзитет у Београду

Др Ирина Срејић, научни сарадник  
Институт за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

Др Игор Пашти, редовни професор  
Факултет за Физичку Хемију, Универзитет у Београду

Др Биљана Шљукић, редовни професор  
Факултет за Физичку Хемију, Универзитет у Београду

Др Александар Максић, научни сарадник  
Институт за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду

Датум одбране:

## Захвалница

Докторска дисертација је урађена у Институту за нуклеарне науке „Винча“, у Лабораторији за атомску физику 040 Универзитета у Београду. Део експерименталних мерења је урађен у Центру за електрохемију и Центру за микроелектронику, Института за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду.

Захваљујем се својим менторима Др Ирени Срејић, научном сараднику у Лабораторији за атомску физику ИИН Винча, на великој помоћи и вођству приликом рада и израде ове докторске дисертације, као и Др Ивани Стојковић Симатовић, вандредном професору Факултета за физичку хемију, на подршци и бројним корисним саветима.

Колеги из Лабораторије за атомску физику Др Александру Максићу, дугујем захвалност за сардњу током рада, за синтезу графена на коме су рађена мерења, као и на доприносу квалитету дисертације својим сугестијама.

Велику захвалност дугујем Др Игору Паштију, редовном професору на Факултету за физичку хемију и Др Биљани Шљукић, редовном професору на Факултету за физичку хемију, који су као чланови комисије, својим сугестијама и саветима значајно допринели квалитету ове дисертације. Такође им се захваљујем и на оствареној научној сарадњи која је значајно допринела мом научном раду.

Јелени Голубовић се захваљујем на помоћи при експерименталним електрохемијским мерењима, Др Владимиру Рајићу се захваљујем на снимању СЕМ слика и Др Дани Васиљевић Радовић се захваљујем на снимању АФМ слика.

Захваљујем се својим родитељима Др Златку Ракочевићу и Др Светлани Штрбац, који су ми током целог живота давали безусловну подршку и несаломиви ослонац, и што су ме својим знањем и искуством усмерили како у животу тако и у научном раду.

## Електрокатализа реакције издвајања водоника на биметалним наноструктурама PdAu, PtAu и PdPt на угљеничним подлогама

### ИЗВОД

Главни циљ ове докторске дисертације је развијање ефикасних електрокатализатора са што мањим уделом скувих племенитих метала. Електроде направљене депоновањем Au, Pt и Pd на различите угљеничне подлоге, испитиване су за електрокатализу реакције издвајања водоника у киселој средини. Метали су депоновани електрохемијском и/или спонтаном депозицијом на подлоге од стакластог угљеника или редукованог графен оксида. Подлоге су изабране ради њихове добре електричне проводљивости, инертности, ниске цене, као и њиховом доприносу каталитичкој активности услед синергије између подлоге и депонованих честица. Четири испитана система су PdAu и PdPt на стакластом угљенику и PdAu и PtAu на графену.

Добијене електроде су карактерисане фотоелектронском спектроскопијом X-зрака помоћу које су одређене хемијске везе, оксидациона стања и атомски удео елемената на површини. Морфолошке карактеристике површине испитане су микроскопијом атомских сила и скенирајућом електронском микроскопијом. Електрохемијска карактеризација електрода одрађена је цикличном волтаметријом и линеарном волтаметријом којим су утврђене каталитичке особине електроде као и могући механизми издвајања водоника.

Добијена активност је у већини случајева блиска или чак и боља од активности чисте Pt са далеко мањим уделом племенитих метала, што се може објаснити различитим електронским и геометријским ефектима између два депонована метала, као и између њих и подлоге, а који дају бољу активност него што је активност за сваки од њих појединачно. Стабилност електрода испитана је методом хроноамперометрије и нађено је да су добијене електроде стабилне у испитиваном периоду.

**Кључне речи:** електрокатализа, реакција издвајања водоника, стакласти угљеник, графен, племенити метали, XPS, SEM, AFM

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија-електрохемија

УДК број:

## **Electrocatalysis of hydrogen evolution reaction on bimetallic nanostructures of PdAu, PtAu, and PdPt on carbon supports**

### **ABSTRACT**

The main goal of this doctoral thesis is the development of efficient electrocatalysts with a small amount of costly precious metals. Electrodes made by depositing Au, Pt, and Pd on different carbon supports are tested for electrocatalysis of hydrogen evolution reaction in an acid solution. Metals are deposited by electrochemical and spontaneous deposition on glassy carbon or reduced graphene oxide supports. These supports are chosen for their good electrical conductivity, inertness, low cost, and their contribution to the catalytic activity due to the synergy between support and deposited particles. Four investigated systems are PdAu and PdPt on glassy carbon and PdAu and PtAu on graphene.

The obtained electrodes are characterized with photoelectron X-ray spectroscopy to determine chemical bonds, oxidation states, and atomic percentage of elements on the surface. The surface morphological characteristics are determined using atomic force microscopy, in the case of GC support and scanning electron microscopy for graphene support. The electrochemical characterization of electrodes is performed by cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry to determine their catalytic performance and a possible mechanism of hydrogen evolution reaction.

In most cases, the obtained activity is close to or even better than the activity of pure Pt, but with a far lower share of precious metals. That can be explained by different electronic and geometrical effects between deposited metals and between metals and support, thus contributing to better activity compared to the same bare precious metals or bare bimetallic electrodes. Electrode stability is tested by chronoamperometry, which shows that the investigated electrodes are stable during the testing period.

**Key words:** electrocatalysis, hydrogen evolution reaction, glassy carbon, graphene, precious metals, XPS, SEM, AFM

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Electrochemistry

UDK number:

## Садржај

1. Увод .....	1
1.1. Циљ рада .....	3
2. Теоријски део .....	5
2.1. Водонична енергија .....	5
2.1.1. Водоник .....	5
2.1.2. Горивне ћелије .....	7
2.2. Електрохемијске реакције .....	9
2.2.1. Спор ступањ електрохемијске реакције .....	10
2.2.2. Батлер-Фолмерова једначина .....	12
2.2.3. Тафелова једначина .....	15
2.3. Реакција издвајања водоника .....	16
2.3.1. Механизам реакције издвајања водоника .....	17
2.3.2. Реакција Фолмера као спор ступањ .....	19
2.3.3. Реакција Тафела као спор ступањ .....	20
2.3.4. Реакција Хејровског као спор ступањ .....	22
2.4. Електрокатализа .....	23
2.4.1. Електрокатализа реакције издвајања водоника .....	24
2.5. Електрокатализа на испитиваним подлогама .....	28
2.5.1. Угљеничне подлоге GC и графен .....	28
2.5.2. Злато на угљеничним подлогама .....	29
2.5.3. Платина на угљеничним подлогама .....	30
2.5.4. Паладијум на угљеничним подлогама .....	30
2.5.5. PdAu на стакластом угљенику .....	31
2.5.6. PtPd на стакластом угљенику .....	32
2.5.7. PdAu на графену .....	32
2.5.8. PtAu на графену .....	32
2.6. Коришћене експерименталне технике .....	33
2.6.1. Микроскопија атомских сила (AFM) .....	33
2.6.2. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) .....	36

2.6.3. Фотоелектронска спектроскопија X-зрака (XPS).....	39
2.6.4. Циклична и линеарна волтаметрија (CV, LV).....	42
2.6.5. Хроноамперометрија (CA).....	43
3. Експериментални део.....	45
3.1. Синтеза графена.....	45
3.2. Припрема електрода.....	45
3.3. Микроскопија атомских сила (AFM).....	48
3.4. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM).....	48
3.5. Фотоелектронска спектроскопија рендгенских зрака (XPS).....	48
3.6. Електрохемијска мерења.....	49
3.7. Коришћене хемикалије.....	49
4. Резултати и дискусија.....	50
4.1. PdAu на стакластом угљенику.....	50
4.1.1. AFM слике површина Au/GC и PdAu/GC електрода.....	50
4.1.2. XPS спектри Au/GC и PdAu/GC електрода.....	53
4.1.3. Циклична волтаметрија Au/GC и PdAu/GC електрода.....	57
4.1.4. Реакција издвајања водоника на Au/GC и PdAu/GC електродама.....	59
4.1.5. Стабилност PdAu/GC електроде.....	62
4.2. PdPt на стакластом угљенику.....	63
4.2.1. AFM слике површина Pt/GC и PdPt/GC електрода.....	63
4.2.2. XPS спектри Pt/GC и PdPt/GC електрода.....	66
4.2.3. Циклична волтаметрија Pt/GC и PdPt/GC електрода.....	69
4.2.4. Реакција издвајања водоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама.....	71
4.2.5. Стабилност PdPt/GC електроде.....	73
4.3. PdAu на графену.....	76
4.3.1. AFM слике површина Au/rGO и PdAu/rGO електрода.....	76
4.3.2. XPS спектри Au/rGO и PdAu/rGO електрода.....	78
4.3.3. Циклична волтаметрија PdAu/rGO електроде.....	82
4.3.4. Реакција издвајање водоника на Au/rGO и PdAu/rGO електродама.....	84
4.3.5. Стабилност PdAu/rGO електроде.....	86
4.4. PtAu на графену.....	87

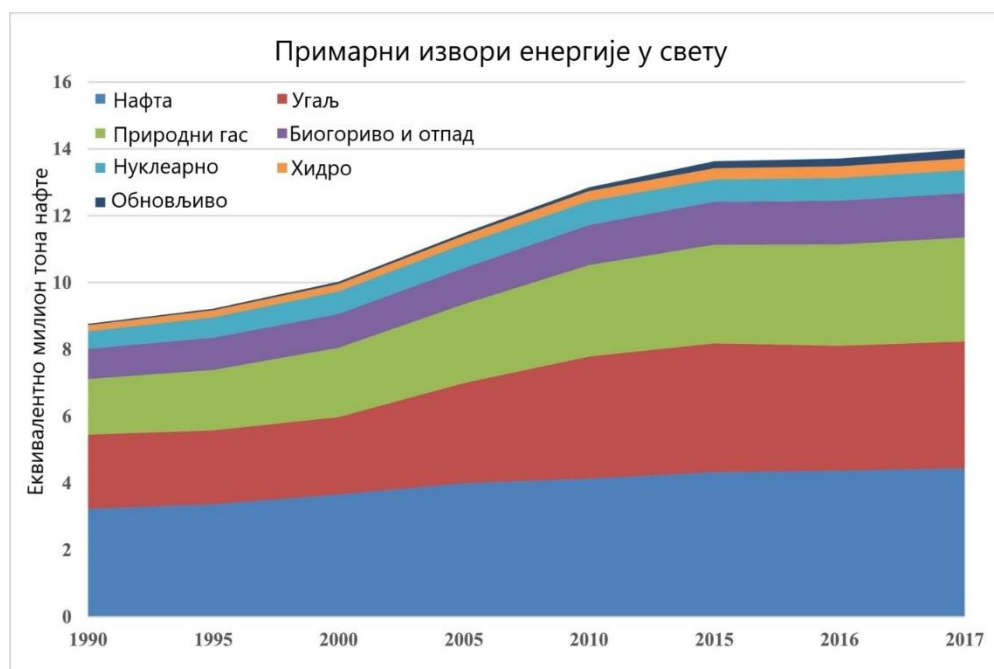


4.4.1. SEM/EDS карактеризација Au/rGO и PtAu/rGO електрода .....	87
4.4.2. XPS спектри Au/rGO и PtAu/rGO електрода .....	89
4.4.3. Циклична волтаметрија Au/rGO и PtAu/rGO електрода .....	91
4.4.4. Реакција издвајања водоника на rGO, Au/rGO и PtAu/rGO .....	92
4.4.5. Стабилност PtAu/rGO електроде .....	94
5. Закључак .....	95
6. Литература .....	97
Биографија аутора .....	108
Изјава о ауторству .....	109
Изјава о истоветности штапане и електронске верзије докторског рада .....	110
Изјава о коришћењу .....	111



## 1. Увод

Економски развој као и индустрија целог света су у потпуности везани за приступ јефтиној енергији. Убрзани економски раст и све већа потреба за енергијом у свету која се претежно заснива на фосилним горивима као главном енергенту, изискује потребу за развијањем алтернативних извора енергије. Фосилна горива попут угља, нафте и природног гаса задовољавају око 84% енергетских потреба целог света током 2019. године. Очекује се да ће се између 2019. и 2040. године достићи врхунац експлоатације фосилних горива након чега ће они убрзо почети да пресушују [1]. На слици 1.1. је дат преглед различитих примарних извора енергије у свету током претходних година. Видљиво је да се велики пораст потрошње енергије, за који се очекује да ће се наставити и у будућности, тренутно углавном базира на расту употребе фосилних горива.



Слика 1.1. Удео различитих примарних извора енергије у свету [1].

Поред тога што се убрзано троше и пресушују, фосилни извори енергије такође проузрокују и велико загађење животне средине које има низ последица попут климатских промена помоћу ефекта „стаклене баште“, киселих киша, уништавања извора пијаће воде, загађење земљишта и бројних других нежељених појава. Нуклеарна енергија, иако сама по себи не

испушта штетне гасове има низ других мана попут одлагања нуклеарног отпада, велике цене одржавања и бриге око њихове безбедности због којих их многи не сврставају у обновљиве изворе енергије. Све ово налаже проналазак чистих, обновљивих и еколошких метода за добијање енергије. Циљ је да се употреба обновљивих извора енергије, развојем технологије која ће повећати њихову ефикасност и смањити цену, повећа на приближно 16% све данас доступне енергије, до потпуне замене свих необновљивих извора енергије.

Поред развијања нових примарних обновљивих извора енергије попут енергије сунца, енергије ветра, хидроенергије, и хидротермалне енергије, постоји потреба и за развијањем секундарних извора енергије који ће бити обновљиви и неће загађивати планету. Секундарни извори попут батерија и горивних ћелија кључни су за успешан прелаз на обновљиву и одрживу енергију за случајеве где примарни извори нису довољни попут складиштења енергије, аутомобила и осталих малих и покретних извора.

Горивне ћелије су системи у којима се хемијска енергија реакције неког горива и кисеоника из ваздуха претвара у електричну енергију. Постоји велики број различитих типова горива у горивним ћелијама али је најизучаванији и најпримењенији водоник, ради његове велике густине енергије и чињеница да као продукт сагоревања даје чисту воду. Успешним решавањем техничких проблема око употребе водоника и великог материјалног улагања, сматра се да до 2050. године свет може да пређе са економије засноване на нафти на економију која се базира на водонику као главном енергенту.

Иако је водоник обилан у природи, углавном се налази у везаном стању са неким другим елементима. Да би се добио слободан водоник који може да се употреби као гориво, он мора некако да се издвоји. Тренутно преовладавају методе које се такође базирају на фосилним горивима те с тога нису довољно еколошке. Алтернатива је добијање водоника неком еколошком методом која не доприноси загађењу.

Велики број еколошких метода за добијање водоника базира се на електрохемијским реакцијама на водоничној и кисеоничној електроди. Реакције на њима се изучавају деценијама јер су значајне за разне гране науке и индустрије, од биолошких процеса, индустријских електрокаталитичких процеса и процеса сагоревања, до проблема везаних за корозију и обновљиве изворе енергије попут горивних ћелија. У свим овим областима кључну улогу за повећање ефикасности, економичности и смањење штетних ефеката на животну средину има процес електрокатализе. Један од еколошки најчистијих начина за добијање водоника је електролизом воде, тј. реакцијом издвајања водоника (енг. *Hydrogen evolution reaction*, HER). Електролиза је каталитички процес оксидације или редукције директним преносом електрона који зависи од врсте електролита и природе материјала електроде, тј. физичкохемијских особина површине електроде. Како би се побољшала ефикасност реакције HER, како би добијање водоника тим путем било економично и могло да се користи уместо других не обновљивих метода, потребно је проналажење погодног материјала који би послужио као електрокатализатор. Додавањем електрокатализатора

побољшава се кинетика електрохемијске реакције и смањује искоришћење енергије чинећи реакцију ефикаснијом и економичнијом.

Племенити метали су се показали као материјали који имају најбољу електрокаталитичку активност, а међу њима је најбоља платина (Pt). Због њихове високе цене, ретко се као такви користите за практичну примену (за практичну примену у реалним системима), због чега се све више, на различите начине, иде ка смањењу њиховог удела у циљу добијања јефтинијих катализатора високе активности и стабилности. Катализатори добијени када се на неке друге неплемените подлоге (метали, неметали, оксиди и друга једињења) нанесе неки племенити метал у много мањој количини се интензивно испитују. Тако добијене електроде показују синергетски ефекат између подлоге и електрокатализатора и могу имати одличну електрокаталитичку активност по много мањој цени од електроде направљене од чистог племенитог метала. У неким случајевима такве електроде показују такав синергетски ефекат да имају и већу активност од чистог племенитог метала. Ипак у већини случајева, поготово код платине, циљ је да се смањи удео племенитог метала у електроди а да активност остане приближна комерцијално доступним електродама тог типа.

Подлоге базиране на угљенику се услед њихове велике проводљивости, инертности, приступачности и цене, као и могућности да допринесу катализи, све више испитују. На угљеничне подлоге попут стакластог угљеника и графена могу се спонтано и електрохемијски депоновати један или више племенитих метала. Овакви системи услед различитих електронских и геометријских ефеката између два метала, као и између депонованих метала и подлоге дају одличну катализу са количином племенитих метала испод једног атомског монослоја. Због тога је правац истраживања у овој дисертацији усмерен на добијање што боље катализе са што мањом количином изабраних метала (Pt, Pd и Au).

## 1.1. Циљ рада

Главна идеја ове докторске дисертације је прављење и испитивање нових катализатора са малом количином искоришћених племенитих метала, који су веома скупи, а да такви катализатори и даље буду веома активни за катализу реакције издвајања водоника, који се као гориво користи у горивним ћелијама. Различити јефтинији угљенични материјали као што су стакласти угљеник (енг. *Glassy carbon*, GC), графен оксид (енг. *Graphene oxide*, GO) и редуковани графен оксид (енг. *Reduced graphene oxide*, rGO), користе се као подлога на коју се скупи племенити метали депонују у виду наночестица са великом активном површином у односу на количину депонованог материјала. Изабрани метали за прављење катализатора су Au, Pd и Pt, због њихових добро познатих каталитичких особина и велике активности за реакцију издвајања водоника у случају Pd и Pt. Комбинацијом два различита изабрана метала добија се још боља активност у односу на само један метал услед

њиховог синергетског утицаја. Циљ је да се тако добијене електроде детаљно карактеришу и да се испита њихова каталитичка активност као и стабилност.

На основу постављених циљева ове докторске дисертације, као и урађених прелиминарних истраживања, очекује се успешно депоновање наночестица злата, паладијума и платине на угљеничне подлоге електрохемијском и спонтаном депозицијом. Очекује се да ће количина депонованих метала бити испод једног монослоја у случају GC подлоге и мања од 1 % у случају подлоге графена. Биметалне наночестице PdAu и PdPt ће бити припремане електрохемијском депозицијом Au или Pt, на подлогу од стакластог угљеника и накнадном спонтаном депозицијом Pd. Поред тога, наночестице PdAu и PtAu, ће бити припремане спонтаном депозицијом Au на подлогу од редукованог графен оксида и накнадном, такође спонтаном депозицијом Pd или Pt.

Планира се карактеризација тако добијених PdAu/GC, PdPt/GC, PdAu/rGO и PtAu/rGO електрода како би се потврдио њихов састав, морфологија, величина депонованих наночестица и мала количина племенитих метала. За карактеризацију ће се користити технике микроскопије атомских сила (енг. *Atomic force microscopy*, AFM), скенирајуће електронске микроскопије (енг. *Scanning electron microscopy*, SEM) и фотоелектронске спектроскопије X-зрака (енг. *X-ray photoelectron microscopy*, XPS). Електрохемијска карактеризација електрода у киселој средини ће бити урађена цикличном волтаметријом (енг. *Cyclic voltammetry*, CV), док ће се за испитивање активности добијених електрода за реакцију издвајања водоника користити техника линеарне волтаметрије (енг. *Linear sweep voltammetry*, LSV). За испитивање стабилности електрода за реакцију издвајања водоника у дужем трајању ће се користити техника хроноамперометрије (енг. *Chronoamperometry*, CA).

Очекује се да ће комбинација PdAu, PtAu и PdPt дати још бољу катализу него било који од ових метала појединачно услед синергетског ефекта. Потврда синергетског ефекта може се постићи методом XPS утврђивањем електронског помераја услед међусобног утицаја два различита депозита, као и утицаја угљеничне подлоге. Електрохемијска мерења треба да покажу да је активност тако припремљених електрода упоредива или чак боља од чистих биметалних система који користе већу количину племенитих метала те су далеко скупљи, као и од комерцијалних Pt/C електрода. Такође се очекује да тако добијене електроде буду стабилне у киселој средини што је предност у односу на системе који уопште не користе племените метале.

У односу на већ испитане системе једна од предности је једноставност припреме биметалних наночестица на подлогама од угљеничних материјала, као и мала потрошња племенитих метала. Спонтана депозиција страног племенитог метала (Pt,Pd) на наночестице злата, претходно електрохемијски депоноване на подлогу од стакластог угљеника је веома једноставна, док је спонтана депозиција племенитих метала на подлогу од графена посебно ефикасна, услед добре адхезије депозита који се „утисне“ међу слојеве графена. Очекује се да развијена површина подлоге од графена и велики број површински активних места уз веома малу количину депонованих наночестица племенитих метала покаже велику активност за реакцију издвајања водоника.

## 2. Теоријски део

У овом поглављу биће дат теоријски преглед појмова релевантних за ову дисертацију, и део који се односи на водоничну енергију, укључујући електролизаторе и горивне ћелије. Затим, теоријски увод у саме електрохемијске реакције, њихову брзину и брзину реакције кад се адсорбују неки интермедијери. Биће дат и механизам реакције издвајања водоника и описани ефекти који доводе до електрокатализе реакције у случају сложених електрода које се састоје од више различитих материјала. На крају овог дела биће изложен преглед литературе која се бави електрокатализом издвајања водоника на сличним системима као у овој тези.

### 2.1. Водонична енергија

#### 2.1.1. Водоник

Откриће водоника као посебног елемента датира још од 1673. године када је Роберт Бојл експериментишући са сумпорном киселином и гвожђем добио водоник у облику гаса. Он није схватио да се ради о новом елементу и назвао је добијени гас „запаљивим раствором гвожђа“. Хенри Кевендиш је 1766. године добио водоник помоћу живе и препознао је да се ради о посебном елементу. Да би коначно Антоан Лавоазје 1783. године описао праву природу водоника и дао му његово име.

Водоник је најлакши и најраспрострањенији елемент у видљивом универзуму, чинећи чак 90 % од укупне масе. Већина енергије у универзуму која долази од звезда, укључујући и наше сунце, добија се фузијом водоника. На собној температури то је гас без боје, укуса и мириса. Његова изразита реактивност и висока температура сагоревања (око 141,8 MJ/kg) га чине погодним извором енергије. По јединици масе водоник има највећу конвенционалну густину енергије сагоревања, око три пута већу од бензина и осталих фосилних горива. Реагује са кисеоником по реакцији:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  где је вода једини продукт, тако да нема никакве емисије штетних гасова [2].

Водоник се може користити у различите енергетске сврхе попут: производње топлоте, производње електричне енергије (али је тада ефикасност добијања електричне енергије испод 40 %) , употреба у горивним ћелијама код возила на водонични и хибридни погон, употреба у свемрским летелицама и бројни други.

Највећи проблем за употребу водоника као извора енергије јесте то што се он на земљи готово не може наћи у слободном стању, па да бисмо га користили као гориво потребно га је добити неком методом из воде или фосилних горива. Процес добијања водоника је проблематичан корак због енергетске неефикасности самог процеса нпр. енергија коју је

потребно уложити за добијање водоника из воде превазилази количину енергије која би се добила употребом самог водоника [2,3].

Водоник се може добити из воде где нема емисије  $\text{CO}_2$ , из фосилних горива где је изражена емисија  $\text{CO}_2$  и из биомасе где има емисије  $\text{CO}_2$ , али се сматра неутралним процесом јер отпушта само  $\text{CO}_2$  који је везан у природном процесу кружења угљеника у природи [4,5].

Једна од метода за добијање водоника је електролизом воде, где довођењем електричног напона, у присуству погодног катализатора, долази до дисоцијације воде на водоник и кисеоник. Овом методом се добија око 5% укупног индустријског водоника са реалном ефикасношћу производње између 30% и 40%. Напредком технологије и проналажењем погодних катализатора ефикасност би у будућности могла да буде много већа.

Друга метода за добијање водоника је термоллизом (термалном дисоцијацијом воде) која се врши на температури од 2800 K и потребан је скуп катализатор као и огроман утрошак енергије да се постигне жељена температура. То све чини ову методу непрактичном за употребу у индустрији. Још један начин за добијање водоника је фотокаталитичким цепањем воде. Постоје два типа, први тип где се у реактору одвијају обе полуреакције у којем се налази смеша водоника и кисеоника и други тип, где се полуреакције одвијају у одвојеним реакторима који су повезани соним мостом. Електролит садржи колоидну суспензију фотокаталитичких наночестица и применом UV зрачења долази до цепања воде. Ово је еколошки повољна метода, али је њена ефикасност мала и износи само између 5% и 25%.

Такође, водоник може да се добије и у сумпор јодидном циклусу из водоник јодида  $\text{SI}$ . Предност ове методе је већа ефикасност на мањим температурама (око 700K) и могућност спрезања са соларним енергетским системима.

Добијање водоника из фосилних горива је тренутно највише коришћена метода због њене економичности и велике ефикасности од око 80%. Најбоље се добија из природног гаса, где водена пара и метан интерреагују на 1000 K, након чега се издвајају водоник и  $\text{CO}$  који даље може поново реаговати са водом на 400 K како би се опет добио водоник. Главна мана ове методе је велика емисија  $\text{CO}_2$ . Имајући у виду да је један од основних циљева развијања водоничне енергије смањење емисије  $\text{CO}_2$  и других штетних гасова ова метода није обећавајућа за примену у будућности.

Складиштење водоника је такође један од проблема у коришћењу водоничне енергије због његове велике реактивности и мале густине. Главни критеријуми за складиштење водоника су безбедност, техничка адаптација и складиштење у малим запреминама. Постоје две врсте складиштења водоника: механичко складиштење и складиштење физисорпцијом. Механичко складиштење је најчешћи и најједноставнији метод складиштења водоника, али постоје одређени недостаци. Гасовита форма водоника на ниском притиску је пожељан облик складиштења, али тада је немогуће складиштити велике количине водоника. Код течног водоника је његовом релативно ниском густином ограничен капацитет цистерне, мана је и тежина цистерне (знатно већа у односу на резервоаре за фосилна горива). Течни



водоник се чува на ниским температурама које утичу на материјал цистерне. Складиштење физисорпцијом представља његово складиштење адсорбовањем на чврстим материјалима попут графена, других угљеничних структура, лакних метала, зеолита, легура, металних нанокристала итд. С обзиром на врсту материјала који се користи, постоје четири врсте складиштења: складиштење водоника на угљеничним материјалима, складиштење водоника на хидридима метала, складиштење водоника помоћу борхидрида и складиштење водоника помоћу амида и имида [6].

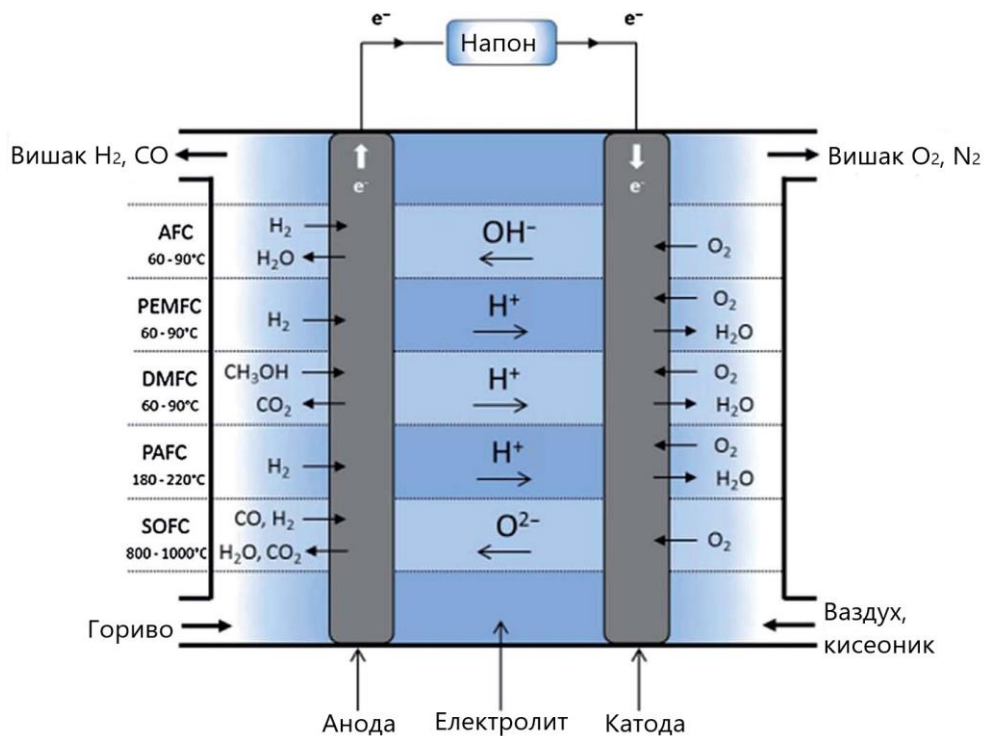
### 2.1.2. Горивне ћелије

Развој горивних ћелија отпочео је још током 19. века. Енглески хемичар Хамфри Дејви је 1801. године започео истраживање о електролизи откривши успут низ нових елемената попут натријума, калијума и других алкалних метала. На основу тога швајцарски научник Кристијан Шонбеин описао је принцип рада горивних ћелија тј. добијање електричне струје реакцијом између кисеоника и водоника. По том принципу је енглески научник Вилијам Гроув 1845. направио први генератор струје који је био састављен од 10 серијски везаних водоничних горивних ћелија. Даљи развој горивних ћелија уследио је кад су Вилхелм Оствалд и Волтер Нернст 1905. године објавили свеобухватну теорију о горивним ћелијама. Како су се у то време мотори са унутрашњим сагоревањем убрзано развијали, а нафта је била јефтина и лако доступна, они су потпуно потиснули горивне ћелије и њихов даљи развој је заустављен. Даљи развој горивних ћелија настављен је тек шездесетих година 20. века за потребе свемирског програма. Алкалне и полимерно електролитске мембранске горивне ћелије развијене су за потребе Аполо и Џемини свемирских програма дајући астронаутима како енергију, тако и пијаћу воду. Током седамдесетих, горивне ћелије се адаптирају за коришћење у аутомобилима, тракторима и моторима. Од 2007. године горивне ћелије су комерцијализоване и њихов развој и употреба све више расте [7,8].

Горивне ћелије су системи у којима се електрохемијском реакцијом сагоревања горива добија електрична енергија. Оне се састоје од две електроде, аноде на којој се одвија оксидација горива (позитивна страна) и катоде на којој се одиграва редукција кисеоника (негативна страна). Електроде су међусобно раздвојене електролитом који може бити нека киселина, база или со који дају различите реакционе механизме. Између електрода и електролита налази се полупропусна мембрана која омогућава размену јона као носиоца наелектрисања, али не и самог електролита и реактаната. Горивне ћелије су отворени системи у којима се гориво (водоник) стално доводи па није потребно пуњење, док се добијени производи (вода) непрекидно уклањају. Имају мало покретних делова, веома низак губитак топлоте, и у случају водоничне горивне ћелије не испуштају никакве штетне гасове. Материјал самих електрода најчешће на себи садржи катализатор, најчешће из платинске групе метала, који повећава брзину сагоревања и смањује потрошњу горива. Ови каталитички материјали су кључни за ефикасно функционисање горивних ћелија [7-9].

Због мале снаге и напона појединачних горивних ћелија, типично око 1 V, оне се могу међусобно повезивати (енг. *fuel cell stack*). Могу се једноставно узети редно сабирајући њихову снагу, а такође тако добијена топлота може се искористити на различите начине. На пример омогућавајући спрезање горивних ћелија са генераторима струје и топлоте у разним постројењима. Мана је што код простог редног повезивања долази до великог пада напона због велике дужине пута који електрони треба да пређу. Решење су биполарне плоче које налажу једне на другу и имају унутрашње канале за довођење гаса, за хлађење и одвођење настале воде. Хлађење омогућава већи притисак и проток гаса. Мана ове врсте повезивања је подложност цурењу гаса услед разлике притисака унутар ћелије [9,10].

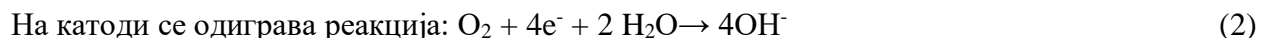
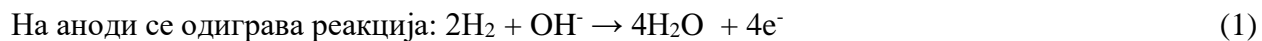
Постоје различити типови горивних ћелија које се међусобно разликују по врсти горива које користе, материјалу електрода и електролита, начину рада, перформансама и самој конструкцији. Горивне ћелије се углавном класификују на основу електролита и могу се поделити на више типова. На слици 2.1. дата је шематска класификација горивних ћелија, приказ њихових карактеристика и принципа рада. Врсте горивних ћелија су: алкалне горивне ћелије (енг. *Alkaline fuel cells, AFC*), полимерно електролитске мембранске горивне ћелије (енг. *Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC*), директне метанолске горивне ћелије (енг. *Direct methanol fuel cell, DMFC*), фосфорно киселинске горивне ћелије (енг. *Phosphoric acid fuel cell, PAFC*) и чврсто оксидне горивне ћелије (енг. *Solid oxide fuel cell, SOFC*) [8,10].



Слика 2.1. Шематски приказ карактеристика и принципа рада основних типова горивних ћелија [10].

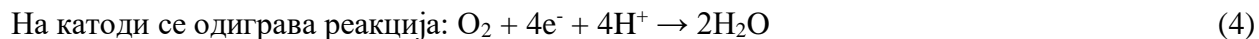
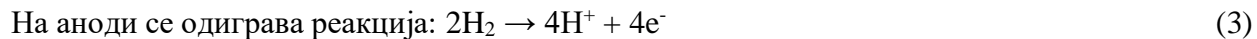
Горивне ћелије, које користе водоник као гориво (AFC, PEMFC, PAFC), су због већ наведених предности водоника као горива, нашле широку примену у разним областима. На пример, AFC горивне ћелије нашле су примену у свемирским мисијама од стране Насе, као и у војној индустрији. Највише се истичу ниском ценом и великом брзином реакције у алкалним срединама. Њихова главна мана је потреба за великом чистоћом горива услед осетљивости електролита на CO<sub>2</sub>. Затим, PEMFC се интензивно развијају као погон у аутомобилској индустрији и осталим применама где су најбитније мале димензије целог система. Њихова предност је то што се електролит налази у чврстом стању, што омогућава брзо покретање, рад на ниским температурама и смањује дејство корозије. Њихова највећа мана је велика цена, као и велика осетљивост на нечистоће. За разлику од њих, SOFC се већ комерцијално експлоатише. Користе се углавном као генератори електричне енергије у разним постројењима. Имају велику толерантност на нечистоћу горива и велику ефикасност рада. Једина мана је висока цена њиховог катализатора који је направљен од платине [7-10].

Код алкалних горивних ћелија одигравају се следеће реакције:



Мембрана проводи OH<sup>-</sup> јоне, док се електрони проводе спољним електричним колом.

Код полимерно електронско мембранских горивних ћелија одигравају се следеће реакције:



Мембрана проводи H<sup>+</sup> јоне, док се електрони проводе спољним електричним колом.

## 2.2. Електрохемијске реакције

Историја електрохемије започиње још 1800. године кад је Алесандро Волта конструисао прву модерну електричну батерију ткз. Волтин стуб. Његов изум заинтригирао је и Наполеона који је 1801. године чак и радио као Волтин помоћник у лабораторији. Користећи се Волтиним изумом, Вилијам Николсон и Антони Карлисле су исте године разложили воду на водоник и кисеоник, што је први практични пример електролизе воде. Хамфри Дејви је експериментишући са Волтиним стубом 1801. године открио да су растопи калијум нитрата и натријума проводници струје, а 1807. успева и да електролизом издвоји Na и K. Даљи развој електрохемије заснива се на раду Мајкла Фарадеја 1833. године, који се интензивно бави експериментима електролизе, уводи појам јона као носиоца електрицитета и открива везу између атома и електрицитета. Надовезујући се на то Херман Хелмхолц 1853. године објављује први модел двојног електричног слоја, док Гастон Планте 1859. године конструира први оловни акумулатор. Крајем 19. и почетком 20. века

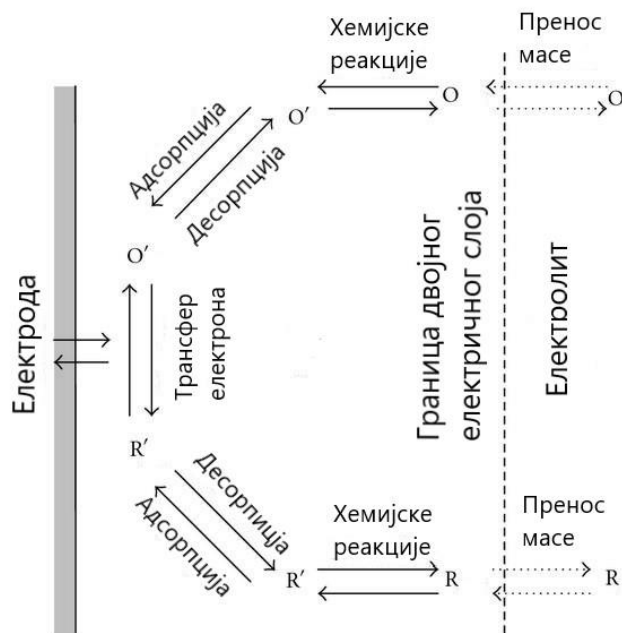
доприносом великог броја истраживача постављају се сви модерни принципи електрохемије. Након 2. светског рата долази до интензивног развоја и електрохемијске кинетике, конструисања првог потенциостата након убрзаног развоја електронске индустрије, и развијања свих модерних електрохемијских техника попут хроноамперометрије, цикличне волтаметрије, пулсне поларографије, електродне импедансе и бројних других.

За разлику од чисто хемијских реакција, код електрохемијских реакција ослобађа се електрична енергија која проистиче из хемијске енергије реакционог система, или у обратном случају електрична енергија доведена помоћу неког спољног извора се акумулира у виду хемијске енергије система. Зато је, за разлику од хемијских реакција потребно присуство неке суспензије која је јонски проводљива и која се назива електролит, као и неких молекула или јона које могу да примају и донирају електроне, које се називају електроактивне врсте. С тога, електрохемијске реакције могу да се дефинишу као хетерогене хемијске реакције код којих се врши размена електрона између површине електроде и неког јона или молекула присутног у електролиту. Електрохемијске реакције се могу дефинисати и као оксидо-редукционе реакције тј. редокс реакције, јер кад честица у електролиту добије електрон, долази до електрохемијске редукције, а кад честица у електролиту преда електрон долази до оксидације. Током електрохемијских реакција прелаз електрона се врши искључиво кроз границу додира између фаза електроде и електролита. Пошто долази до усмереног кретања електрона, то значи да су овакве реакције увек праћене протицањем електричне струје. Парцијална анодна струја је она која одговара оксидацији те се оксидација још назива и анодном реакцијом, а електрода на којој се одвија се назива анода. Аналогно томе, парцијална катодна струја одговара редукцији те се она назива катодном реакцијом, а електрода на којој се одиграва редукција називе се катода. Док је код хемијских реакције за промену смера неопходно да дође до неке велике промене параметрара, попут температуре, притиска или концентрације. Код електрохемијских реакција промена смера може једноставно да се изврши увођењем спољног извора напона, након чега анода и катода мењају улоге [11-13].

### **2.2.1. Спор ступањ електрохемијске реакције**

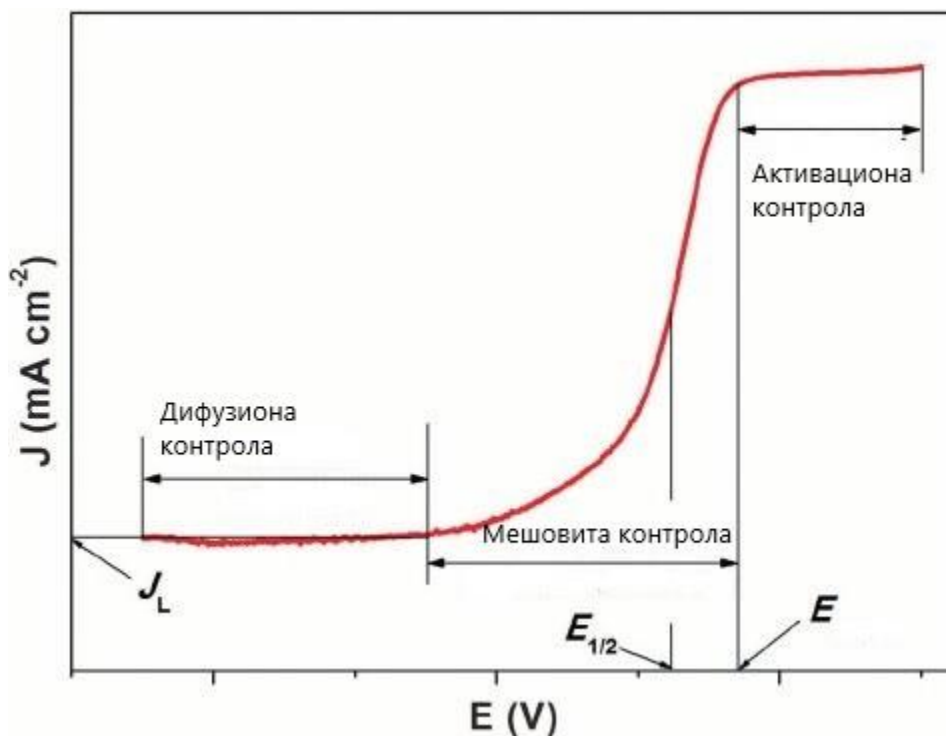
Сам механизам електрохемијске реакције се у најједноставнијем случају одиграва у три ступња. Први ступањ укључује транспорт реактаната, тј. прилазак молекула или јона из дубине електролита до површине електроде. Други ступањ је електрохемијски ступањ, сама реакција на електроди која укључује размену електрона између електроде и реактанта. Трећи и коначни ступањ је транспорт производа реакције са електроде натраг у дубину електролита. Када се у електрохемијској реакцији размењује више од једног електрона, онда постоји више електрохемијских ступњева у механизму реакције.

Осим претходно наведених ступњева, који су обавезни, у механизму електрохемијске реакције могуће је да се одиграју још и: физичка или хемијска адсорпција реактанта, интермедијара или производа која укључује и дисоцијативну адсорпцију; хемијска реакција у којој учествује реактант, интермедијар или производ; површинска дифузија производа електрохемијског ступња и кристализација (карактеристично код реакција таложења метала) [11-13]. На слици 2.2. дат је шематски приказ најчешћих могућих процеса на електроди.



Слика 2.2. Шематски приказ могућих процеса на електроди [14].

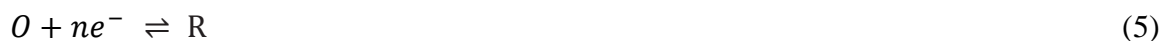
Сваки од ступњева присутних у датој електрохемијској реакцији се одиграва узаступно у низу, и сваки поједини ступањ се одиграва неком одређеном брзином. Укупну брзину целе електрохемијске реакције дефинише брзина најспоријег ступња, тј. спори ступањ. У зависности од тога који је спор ступањ, контрола брзине електрохемијске реакције може да се подели на следећи начин: активациона контрола у случају када је спор ступањ сам пренос електрона, дифузиона контрола у случају кад је спор ступањ транспорт масе из дубине електролита до површине електроде, реакциона контрола када је укључена и нека хемијска реакција у процесу, а спор ступањ је само одигравање те реакције у којој настаје реактант, и мешовита контрола која се јавља када су два различита ступња подједнако спора. Најчешће је у питању активационо-дифузиона контрола, али може бити и активационо-реакциона и реакционо-дифузиона контрола. На слици 2.3. дат је пример зависности густине струје од потенцијала, односно J-E криве, са означеним областима различитих типова реакционе контроле [11-15].



Слика 2.3. Графички приказ J-E криве у зависности од типа контроле одигравања електрохемијске реакције [15].

### 2.2.2. Батлер-Фолмерова једначина

Када је спор ступањ у реакцији размена електрона, са претпоставком да се ради о иреверзибилном редокс процесу, зависност струје од наднапона може да се изрази Батлер-Фолмеровом једначином која је тако названа по својим првобитним ауторима. Да би се она добила, почиње се од једноставног случаја електрохемијске редокс реакције у равнотежном стању на неполаризованој електроди. Реакција може да се изрази следећом једначином, где је O оксидована врста, а R редукована врста.



Брзине ове реакције (5) у катодном (редукционом) смеру, може да се изрази као (6):

$$v_k = -k_k c(O) \quad (6)$$

где  $k_k$  представља константу брзине, а  $c(O)$  се односи на концентрацију реактанта на самом месту одигравања реакције ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

Током електрохемијске реакције, струја тече кроз границу електроде и електролита, с тога брзина електрохемијске реакције може да се изрази као количина наелектрисања по јединци времена и површине, која се назива густином струје. Та зависност у случају катодног смера реакције је дата једначином:

$$j = nFv_k = nFk_k c(O) \quad (7)$$

Ознака  $j$  представља густину струје ( $\text{A m}^{-2}$ ),  $n$  се односи на број размењених електрона у реакцији, а  $F$  је Фарадејева константа ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

За анодни смер реакције једначина је еквивалентна, са супротним знаком. Сабирањем израза за парцијалну анодну ( $j_a$ ) и парцијалну катодну ( $j_k$ ) густину струје добија се укупна густина струје дата једначином:

$$j = j_a + j_k = nFk_a c(R) - nFk_k c(O) \quad (8)$$

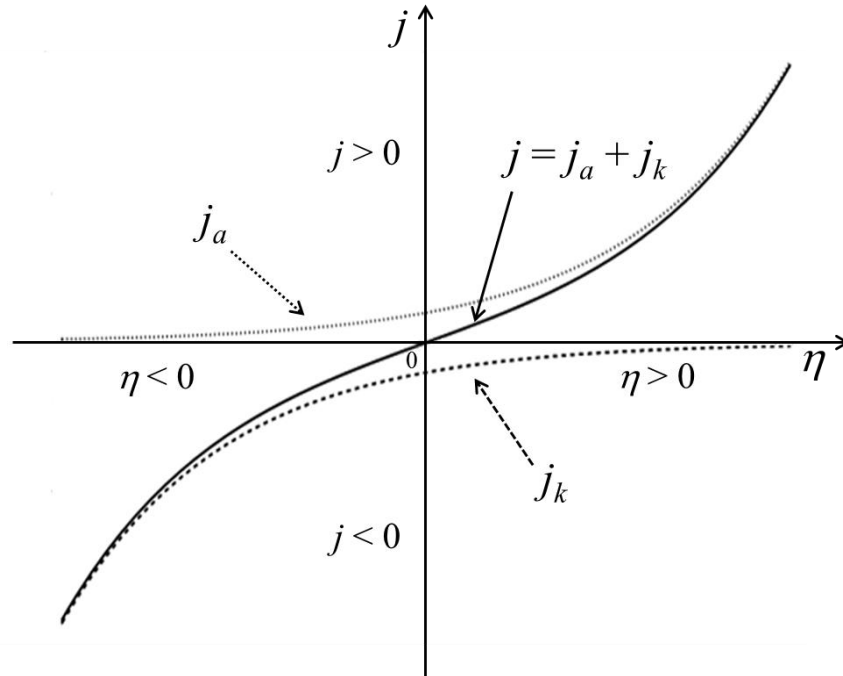
Даљим дељењем ове једначине са  $j_0$  као и њеним даљим преуређивањем добија се коначни облик Батлер-Фолмерове једначине:

$$j = j_0 \left( e^{\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \right) \quad (9)$$

$j_0$  означава густину струје измене,  $T$  означава температуру на којој се одиграва реакција,  $R$  је универзална гасна константа,  $\beta$  означава коефицијент симетрије, а  $\eta$  означава пренапетост тј. разлику између потенцијала електроде и равнотежног потенцијала.

Батлер-Фолмерова једначина може да се прикаже графички као зависност густине струје од пренапетости.

Добијена крива се назива поларизационом кривом и приказана је на слици 2.4.



**Слика 2.4.** Поларизациона крива која представља графички приказ Батлер-Фолмерове једначине [12].

Парцијална анодна и парцијална катодна струја могу да се представе и са одвојеним једначинама:

Код велике анодне пренапетости, парцијална катодна струја може да се занемари, па је укупна струја једнака парцијалној анодној струји и једначина (9) се може написати у поједностављеном облику:

$$j = j_a = j_0 e^{\frac{(1-\beta)bF\eta}{RT}} \quad (10)$$

Обрнуто, код велике катодне пренапетосни, парцијална анодна струја може да се занемари, па је укупна струја једнака парцијалној катодној струји и може се написати:

$$j = j_k = j_0 e^{\frac{-\beta nF\eta}{RT}} \quad (11)$$

У случају кад је потенцијал електроде једнак равнотежном потенцијалу тада је пренапетост нула, стога је и укупна струја која протиче једнака нули [11-13].



### 2.2.3. Тафелова једначина

Батлер-Фолмерова једначина је погодна за одређивање  $j_0$ ,  $\beta$  и  $n$  параметара. Број размењених електрона може да се утврди на основу стехиометрије или евентуално кулометријом. Остали параметри се одређују Тафеловим једначинама. Преуређивањем и трансформисањем једначина (10) и (11) у логаритамски облик добијају се одговарајуће Тафелове једначине:

за велике анодне пренапетости се добија једначина:

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log j - \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 \quad (12)$$

за велике катодне пренапетости се добија једначина:

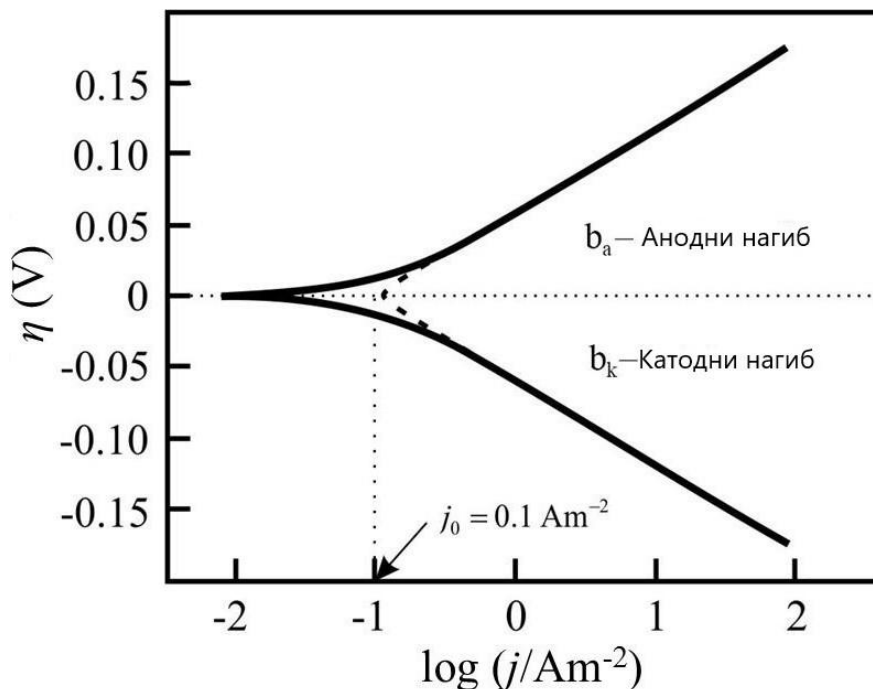
$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta nF} \log j_0 - \frac{2.3RT}{\beta nF} \log j \quad (13)$$

Даљим преуређивањем добија се једначина:

$$\eta = a + b \log j \quad (14)$$

која се може представити као дијаграм зависности  $\eta$  од  $\log j$ , који се назива Тафелов дијаграм, као што је приказано на слици 2.5. Са овог дијаграма се могу одредити  $a$  и  $b$  у једначини (14), као одсечак и Тафелов нагиб логаритамске зависности  $\eta$  од  $j$ .

Тафелови дијаграми за пренапетости од  $\eta \approx 50-100$  mV прелазе у линеарну зависност. Из одсечка  $a$ , екстраполацијом потенцијала до равнотежног, што укључује екстраполацију Тафелових правих до  $\eta = 0$ , може се одредити  $j_0$ . Помоћу Тафеловог нагиба  $b$ , који је позитиван у анодном делу и негативан у катодном делу графика, може да се одреди фактор симетрије  $\beta$  код једноставних реакција и да се предпостави механизам реакције код сложенијих реакција. Помоћу Тафеловог нагиба може директно да се одреди број електрона који се размени током реакције, такође може да се одреди и који је ступањ спор тј. одређује укупну брзину реакције. У случају размене једног електрона у реакцији, за фактор симетрије  $\beta = 0,5$  и за собну температуре, теоријска вредност Тафеловог нагиба износи  $\pm 120$  mV по декади. На основу ових података који се добијају из анализе Тафеловог дијаграма може да се претпостави механизам по којем се одвија електрохемијска реакција [11-13].



Слика 2.5. Тафелови дијаграми [12].

### 2.3. Реакција издвајања водоника

Неке електродне реакције које се одвијају у више ступњева могу да укључују и ступањ у коме долази до адсорпције неке интермедијарне врсте. Један од примера за такве врсте реакције је и реакција издвајања водоника (HER), која је једна од најбитнијих и најпроучаванијих реакција у електрохемији, како у практичном тако и у теоријском смислу. У току реакције издвајања водоника, самом издвајању водоника, као продукту, претходи ступањ адсорпције водоника на активна места на електроди.

Укупна реакција издвајања водоника у киселој средини, где долази до редукције слободних протона, дата је следећом једначином:



У базној средини, укупна реакција издвајања водоника, где се директно врши редукција воде, пошто нема слободних протона у раствору, дата је једначином:



### 2.3.1. Механизам реакције издвајања водоника

Сам механизам реакције издвајања водоника је доста сложен. Одвија се у више консекутивних ступњева, и у зависности по којим се ступњевима реакција одиграва, постоје два различита механизма реакције [16-19].

У киселој средини реакција почиње дисоцијацијом хидронијум јона  $H_3O^+$  која је толико брза да она никада не представља спор ступањ реакције. Тако ослобођени  $H$  атоми се адсорбују на слободном активном месту на електроди. Овај ступањ у коме долази до разелектрисања водоничног јона и његове адсорпције назива се Фолмерова реакција и дата је следећом једначином:



Тако адсорбовани атоми водоника се надаље уклањају уз издвајање водоника у облику гаса по једном од два механизма. У првом случају долази до рекомбинације адсорбованих атома без преноса електрона, која се назива реакцијом Тафела и дата је једначином:



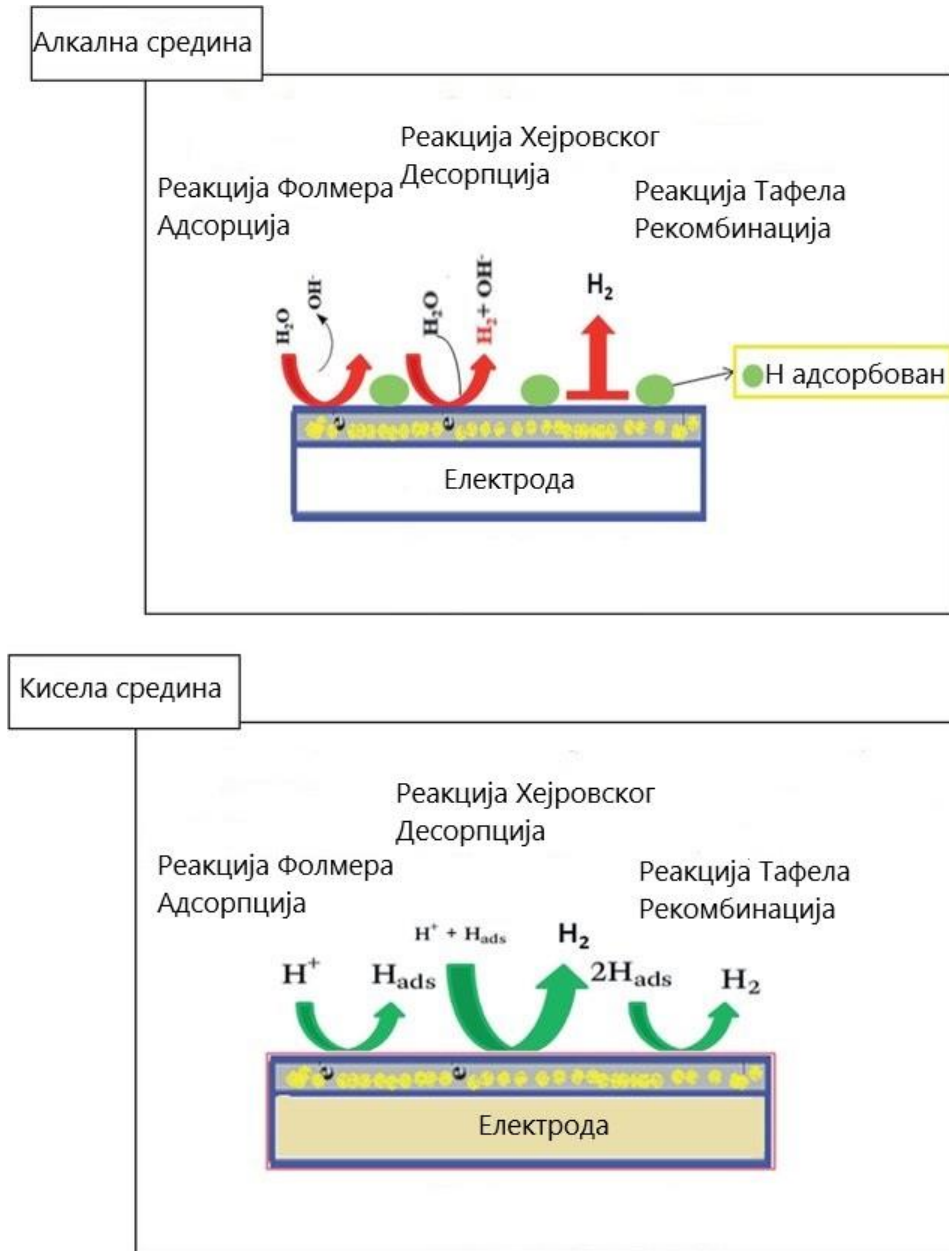
У другом случају долази до електрохемијске десорпције водоника која укључује пренос електрона где се водоник из раствора комбинује са већ адсорбованим водоником. Овај корак се назива реакција Хејровског и дата је следећом једначином:



Када се реакција одвија у алкалној средини, Тафелова реакција, где долази до адсорпције водоника, остаје иста као у киселој средини, са разликом да водонични јон потиче од дисоцијације воде уместо дисоцијације хидронијум јона, која претходи адсорпцији. Реакције Фомера и Хејровској у алкалној средини могу се представити следећим једначинама:



На слици 2.6. дат је шематски приказ механизма реакције издвајања водоника.



Слика 2.6. Шематски приказ механизма реакције издвајања водоника у алкалној и киселој средини [20].

Бројна експериментална истраживања указују на то да природа материјала електроде на којој се водоник катодно издваја битно утиче на кинетику и сам механизам реакције. То се најбоље види по вредности пресека Тафелове праве са осом, као и по нагибу ове праве који битно зависе од врсте материјала. Тафелови нагиби за различите метале најчешће имају следеће вредности: 120, 40 и 30 mV по декади, што одговара редом, Фолеровом, Хејровском или Тафелом ступњу, као спором ступњу у реакцији издвајања водоника. Теоријским и експерименталним разматрањем је утврђено да ове две вредности одговарају два различитим механизмима издвајања водоника, Фолмер-Тафел и Фолмер-Хејровски. Електрохемијска реакција се у неким случајевима може одвијати и паралелно по оба ова механизма.

### 2.3.2. Реакција Фолмера као спор ступањ

Када је спор ступањ Фолмерова реакција, тј. када она одређује укупну брзину реакције, тада се брзина редукције водоника у киселој средини може изразити једначином:

$$v = k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (22)$$

а еквивалентна једначина за густину струје изразом:

$$j = F k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad (23)$$

Продукт ове реакције је адсорбован водоник на површини електроде, тако да се укупна активна површина смањује. Фактор  $(1 - \theta)$  представља преосталу слободну активну површину на електроди. Док се  $\theta$  односи на степен покривености површине добијен помоћу адсорбционих изотерми. При малим пренапетостима степен покривености је близак нули пошто је брзина адсорпције водоника мала у односу на степен уклањања водоника рекомбинацијом. С тога се фактор  $(1 - \theta)$  у једначини (23) изједначава са јединицом. Даљим логаритмовањем једначине (23) добија се једначина:

$$\ln j = \ln(F k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+)) - \frac{\beta F \eta}{RT} \quad (24)$$

Преуређивањем једначине (24) тако да се изрази по пренапетости добија се Тафелов облик те једначине:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{\beta F} \log j \quad (25)$$

Где се Тафелов нагиб изражава као  $b = -2,203RT/\beta F$ . Уз претпоставку да се реакција одвија на собној температури и да је фактор  $\beta = 0,5$ , Тафелов нагиб износи  $-120 \text{ mV}$  по декади, што указује на то да је адсорпција водоника спор ступањ реакције. Аналогно се добија да је вредност Тафеловог нагиба у базној средини такође  $-120 \text{ mV}$  по декади.

### 2.3.3. Реакција Тафела као спор ступањ

Када је Тафелова реакција спор ступањ полази се од претпоставке да је Фолмеров ступањ у квази равнотежи тј. да су брзине анодне и катодне реакције једнаке. Ако се такође претпостави да се адсорпција врши по Лангмировој изотерми, која важи кад је степен покривености близак нули, може се написати једначина:

$$k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1-\theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) = k_{-1} \theta \exp\left(\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right) \quad (26)$$

Из које следи израз за Лангмирову адсорпциону изотерму код електрохемијског издвајања водоника:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K c(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{F \eta}{RT}\right) \quad (27)$$

где је  $K = k_1/k_{-1}$ .

Када је степен покривености близак нули, што је случај на малим катодним пренапетостима, тада је  $1-\theta \approx 1$ , једначина (27) може се упростити:

$$\theta = K c(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{F \eta}{RT}\right) \quad (28)$$

Једначина за густину струје Тафелове реакције може се изразити као:

$$j = 2F k_2 \theta^2 = K' \exp\left(-\frac{2F \eta}{RT}\right) \quad (29)$$

Логаритмовањем и сређивањем једначине (29) добија се њен Тафелов облик:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{2F} \log j \quad (30)$$

где је Тафелов нагиб  $b = -2,203RT/2F$ , који на собној температури износи  $-30 \text{ mV}$  по декади. У овој једначине не фигурише фактор симетрије  $\beta$ , пошто брзина Тафеловог ступња не зависи од преноса наелектрисања.

У случајевима велике катодне пренапетости, кад је степен покривености близак јединици, експоненцијални део једначине (27) тежи бесконачној вредности и брзина издвајања водоника је константна. За овај случај је карактеристичан престанак раста густине струје са повећањем катодне пренапетости, као и Тафеловим нагибима бесконачно велике вредности. Ако се предпостави да се адсорпција врши по Тјомкиновом адсорпционом изотермом где је  $(0,2 < \theta < 0,8)$ , тада се једначина (26) може написати:

$$k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1-\theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta' r \theta}{RT}\right) = k_{-1} \theta \exp\left(\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\beta') r \theta}{RT}\right) \quad (31)$$

Када се ова једначина преуреди, претпостављајући да је фактор симетрије  $\beta = \beta' = 0,5$ , добија се Фрумкинова изотерма за реакцију издвајања водоника:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{r \theta}{RT}\right) = K c(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{F \eta}{RT}\right) \quad (32)$$

Брзина Тафеловог ступња , може се написати једначином:

$$j = 2F k_2 \theta^2 \exp\left(-\frac{2\beta' r \theta}{RT}\right) \quad (33)$$

Предекспоненцијални члан  $\theta/1-\theta$  у једначини (32) се при јединичној покривености адсорбованим водоником може занемарити, а даљим уврштавањем тако упрошћене једначине (32) у једначину (33) добија се једначина:

$$j = K'' \exp\left(-\frac{2\beta' F \eta}{RT}\right) \quad (34)$$

чији се Тафелов облик може написати као:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{2\beta' F} \log j \quad (35)$$

где је Тафелов нагиб  $b = -2,303RT/2\beta'F$  и при стандардним условима собне температуре и фактора симетрије  $\beta'=0,5$  износи  $-60 \text{ mV}$  по декади.

Тафелов нагиб у случају Тјомкинових услова адсорбције углавном износи  $-60 \text{ mV}$  по декади, али то није увек случај у зависности од фактора симетрије и самог степена покривености. За разлику од тога при Ленгмировим условима адсорпције Тафелов нагиб мора износити  $-30 \text{ mV}$  по декади.

#### 2.3.4. Реакција Хејровског као спор ступањ

Када је спор ступањ реакције електрохемијска рекомбинација, Фолмеров ступањ се налази у квази равнотежном стању. За случај када је покривеност површине водоником представљена Ленгмировом изотермом, густина катодне струје може се изразити једначином:

$$j = Fk_3c(\text{H}_3\text{O}^+)\theta \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \quad (36)$$

Постоје два различита гранична случаја у којима важи једначина (36).

Први случај је кад покривеност електроде адсорбованим водоником тежи нули. Тада се уврштавањем једначине (28) у једначину (36) добија:

$$j = FK^m c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{(1+\beta)F\eta}{RT}\right) \quad (37)$$

чији се Тафелов облик једначине може изразити:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{(1+\beta)F} \log j \quad (38)$$

где је Тафелов нагиб  $b = -2,303RT/(1+\beta)F$ , који при стандардним условима износи  $-40 \text{ mV}$  по декади.

Други случај је када покривеност тежи јединици, тада се једначина (36) може написати као:

$$j = Fk_3c(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(\frac{-\beta F\eta}{RT}\right) \quad (39)$$

а Тафелов облик једначине (39) као:



$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{\beta F} \log j \quad (40)$$

При стандардним условима Тафелов нагиб износи -120 mV по декади, што је иста вредност као и у случају кад је Фолмерова реакција спор ступањ.

Пошто Тафелови нагиби имају исту вредност у два случаја кад су различити спори ступњеви, они сами по себи нису довољни да се одреди спор ступањ и механизам реакције. Додатни критеријум за разликовање ова два случаја је стехиометријски број који се може теоријски израчунати или одредити неком другом електрохемијском методом попут кулометрије.

За случај када важи Тјомкинов услов адсорпције, густина струје се може изразити једначином:

$$j = Fk_3\theta \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta' r\theta}{RT}\right) \quad (41)$$

Даљим упрошћавањем и сређивањем једначине (41) добија се израз:

$$j = K''' \exp\left(-\frac{(\beta + \beta') F\eta}{RT}\right) \quad (42)$$

чији се Тафелов облик једначине може написати као:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{(\beta + \beta') F} \quad (43)$$

где Тафелов нагиб  $b = -2,303RT/(\beta + \beta')F$  износи -60 mV по декади при стандардним условима. У случају да не важи  $\beta = \beta' = 0,5$ , Тафелов нагиб може имати и другачије вредности.

## 2.4. Електрокатализа

Каталитичке особине неког материјала се најчешће пореде помоћу параметара густине струје измене или тафеловог нагиба. Експериментално је откривено да се једна те иста електрохемијска реакција, која се одвија при идентичним услова, одвија различитом брзином на разним електродним материјалима. То указује да брзина електрохемијске реакције у великој мери зависи од природе материјала на коме се одвија. Сабатије је утврдио да та зависност у великој мери потиче од брзине адсорпције водоника на површину електроде, где јачина везе тј. енергија адсорпције материјала одређује брзину реакције [21]. Ова зависност има облик „вулканске криве“ приказане на слици 2.7. Јачина адсорпције не

сме да буде превише слаба јер онда не долази до потпуне покривености активних места адсорбованим водоником јер се он уклања десорпцијом. С друге стране јачина адсорпције не сме да буде ни превише јака јер је онда сам процес десорпције превише спор и адсорбовани реагенти делују као каталитички отрови. Идеална вредност је негде у средини када је покривеност оптимална а брзина десорпције таква да покривеност одржава на оптималном нивоу.

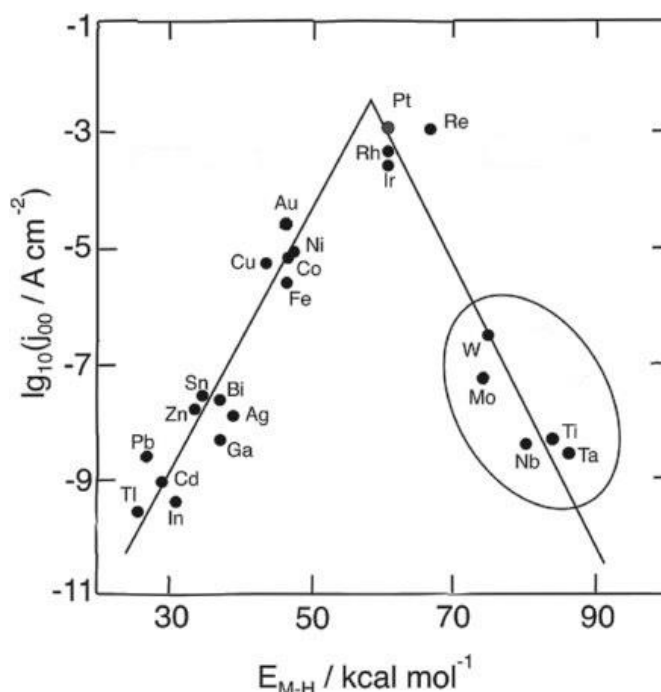


Слика 2.7. Крива зависности брзине реакције од јачине адсорпције интермедијера која се назива вулканска крива [12].

Један од главних циљева у електрокатализи је оптимизација јачине адсорпције како би се повећала брзина реакције. Нађено је да неке комбинације материјала показују бољу активност од тих материјала појединачно. Поред природе материјала на електрокатализу утичу и други фактори, попут температуре, оријентације, броја активних места и других параметара. Са становишта експерименталног испитивања битно је само да је реакција довољно убрзана, а не и начин на који је то учињено.

#### 2.4.1. Електрокатализа реакције издвајања водоника

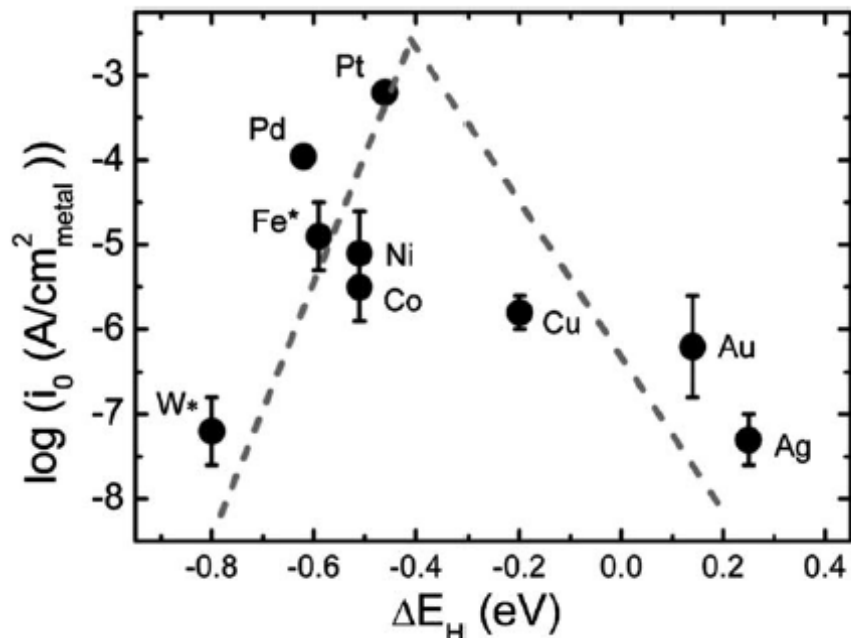
Реакција издвајања водоника је један од најбољих примера електрокатализе, с обзиром да се брзина ове реакције разликује на различитим материјалима и за до једанест редова величине. Због свог великог значаја како са теоријске, тако и са практичне стране, електрокатализа реакције издвајања водоника је интензивно проучавана од стране великог броја истраживача. Експериментално одређена вулканска крива за метале у киселој средини коју је први утврдио Трасати дата је на слици 2.8. [21].



**Слика 2.8.** Вулканска крива за реакцију издвајања водоника на металима у киселој средини [21].

На основу слике се може закључити да су најбољи материјали за електрокатализу реакције издвајања водоника из платинске групе метала. Најбољи материјал је Pt, а затим Re, Rh, Pd и Ir. Они се налазе близу самог врха вулканске криве, али не на самом врху криве, они се могу даље комбиновати међусобно и са другим материјалима како би се њихова јачина адсорбције водоника додатно приближила самом врху криве. Другу групу чине W, Mo, Ti, Nb и Ta за које је утврђено да су углавном превучени дебелим слојем оксида који чврсто адсорбују водоник па је њихова каталитичка активност мања. Група метала Au, Cu, Ni, Co и Fe са друге стране имају превише слабу јачину адсорбиције водоника, па зато не долази довољно брзо до покривања активне површине. Остали материјали генерално имају слабије електрокаталитичке особине од наведених. Аналогно овоме активност метала у алкалној средини дата је на слици 2.9. У алкалној средини зависност је другачија али метали из

платинске групе елемената и овде показују најбоље особине, те су стога генерално најбољи катализатори у већини услова.



Слика 2.9. Вулканска крива за реакцију издвајања водоника на металима у алкалној средини [22].

Велики број експерименталних и теоријских истраживања на тему адсорпције молекула на површину материјала, вибрационих особина молекула, електронске структуре, кинетике и термодинамике молекула као и теоријски прорачуни помоћу теорије функционалне густине (DFT) дали су добар увид у феномене који доводе до боље или лошије катализе неког материјала. Утврђено је да се ови феномени или ефекти могу поделити у две групе: електронске ефекте који потичу од електронске структуре материјала и геометријске ефекте који потичу од структуре површине.

Енергија везе адсорбованог водоника зависи од електронског окружења активног места. Додавањем неког супстрата на подлогу мења електронску структуру супстрата и депозита, па долази и до измене електрокаталитичких особина обе површине. Ова појава се назива електронским ефектима и огледа се у томе да долази до прерасподеле електрона и промена у електронским тракама, што утиче на јачину адсорпције на површину. Такође водоник адсорбован на активна места утиче и на околна активна места смањујући њихову енергију

везе. Експериментално је утврђено да су активна места која се налазе на ивицама и угловима „степенчастих структура“ и острва активнија од оних у средини [23].

Поред електронског постоји и геометријски ефекат који представља утицај самог облика, структуре и напрегнутости површине на којој се налазе активна места за адсорпцију водоника. Када подлога и супстрат имају различите константе решетке долази до напрезања њихових атомских решетки, тј. сабијања или ширења као и промене геометрије површинских атома у решетки. Експериментално је потврђено да овакве напрегнуте решетке поседују другачије особине од чистог материјала [24,25]. Теоријско испитивање утицаја геометријског ефекта на електрокаталитичке особине површине урађено је помоћу теорије функционалне густине (енг. *Density functional theory*, DFT), помоћу које је дато објашњење тог ефекта [26,27]. Геометријски ефекат доводи до измене положаја центра d-траке метала. Електрони из d зоне представљају већину интеракција које остварују површине супстрата и депозита. У случају када депозит има мању константу решетке од подлоге, тада долази до ширења кристалне решетке депозита. Кад се кристална решетка прошири, тада се преклапање електрона d зоне смањује, и ширина d-траке се такође смањује. Пошто укупна енергија мора да остане иста, енергија d траке расте, што има као резултат појачану интеракцију таквих површина са адсорбованим честицама попут водоника. У супротном случају, када депозит има већу константу решетке од супстрата, тада долази до сабијања кристалне решетке депозита и ширења d траке. Сада енергија d траке опада како би се одржала иста укупна енергија, па је интеракција такве површине са адсорбованим честицама слабија.

Теоретски оба ова ефекта могу да имају независан утицај на укупну електрокаталитичку активност система, па може бити веома тешко разлучити допринос сваког од ефекта укупној активности, поготово у случајевима кад постоји велики број различитих метала у некој структури. У пракси ова два ефекта често међусобно зависе и допуњују се, па је укупан утицај њихове комбинације на активност позитивна или негативна за оба ефекта. При различитим условима ова два ефекта имају различит утицај, тј. некад преовлађују електронски ефекти, а некад су то геометријски ефекти. Да би се утврдило под којим условима који ефекат преовлађује, урађено је теоријско разматрање најједноставнијег система. Узет је монокристал Pt(111) са неизмењеном површинском атомском решетком, и испод њега, слој Pt атома који је измењен неким другим металом и чија је површинска атомска решетка напрегнута. У оваквом систему, свака промена електрокаталитичких особина потиче од интеракција површинског слоја Pt(111) са испод површинским слојем другог метала. Добијени резултати показују да електронски и геометријски ефекти показују збирни допринос укупној активности, што значи да, када један од њих даје позитивни ефекат, тада и други исто има позитивни ефекат, и обратно у случају негативног ефекта. Постепеним повећавањем дебљине депонованог слоја дошло се до закључка да је, при малим покривеностима, испод једног монослоја, доминантан електронски ефекат. Са повећањем дебљине депонованог слоја електронски ефекат се смањује, при покривености од један до два монослоја депозита он драстично опада, док при покривености од три монослоја потпуно нестаје и преовладава геометријски ефекат [28,29].

## 2.5. Електрокатализа на испитиваним подлогама

Реакција издвајања водоника (HER) је највише проучавана електрохемијска реакција, како са теоријског тако и са практичног аспекта примене енергије водоника, и била је предмет експерименталног испитивања на скоро свим металима у периодном систему елемената [30]. Најопсежније студије су обухватале племените метале, међу којима је платина показала најбољу активност у киселом раствору, у поређењу са којом се активност паладијума сматра веома добром, док је активност злата релативно ниска [31,32].

### 2.5.1. Угљеничне подлоге GC и графен

Метали платинске групе (енг. *Platinum group metals*, PGM) су највише експлоатисани катализатори за реакцију издвајања водоника, али су ретки и скупи за практичну употребу у сврху производње водоника. Због тога синтеза исплативих електрокатализатора на бази платинске групе метала иде у правцу њихове минималне потрошње коришћењем биметалних наночестица на подлогама од проводљивих и јефтиних материјала [33]. Материјали на бази угљеника се широко користе као подлога због своје електричне проводљивости и инертности, од којих се чисти угљеник (C) обично користи за припрему комерцијалних PGM/C катализатора [34].

Имајући у виду реткост и високу цену платинске групе метала, овакви биметални системи се користе само у сврху фундаметалних истраживања. За добијање практичнијих катализатора у задње време је у фокусу проналазак високо проводних, јефтиних материјала који би служили као подлога за наночестице или легуре скупљих племенитих метала. Материјали на бази угљеника имају пуно предности, укључујући њихову приступачност, ниску цену и стабилност у киселим и алкалним срединама. За HER катализу од предности је још и њихова висока активна површина, висока проводљивост електрона и погодност за депозицију и раст мањих металних наночестица.

Стакласти угљеник такође има широку примену у електрокатализи као подлога, због своје електричне проводљивости, електрохемијске инертности у широкој области потенцијала, хемијске стабилности, непропусности, високе тврдоће, лаке модификације површине и ниске цене [35]. Реакција издвајања водоника на GC-у се генерално одвија на високим наднапонима и малом брзином, али зависи и од претходног третмана електроде [35]. Електрохемијска модификација GC-а, циклизирањем потенцијала у различитим областима потенцијала, као и применом константног потенцијала у одређеном времену, даје као резултат GC електроде са различитом површинском хемијом и морфологијом [36]. Оваква модификација се одражава на електрохемијско понашање тако „активираниог“ GC-а, укључујући и његову активност за реакцију издвајања водоника [37].

Многобројна активна места са различитим енергијама везе адсорбованог водоника на угљеничним материјалима, доприносе њиховој електрохемијској активности за реакцију издвајања водоника у киселој средини. Порозност угљеничних материјала утиче на каталитичку активност кроз величину пора, облик, њихову повезаност и расподелу [38]. Недавна студија је користила *in situ* електрохемијску скенирајућу тунелску микроскопију и DFT за израчунавање енергије везе водоника, адсорбованог на различитим активним местима на високо уређеном пиролизичком графиту у киселој средини. Они су приметили да су најактивнија места за HER ивице степеница и слободна места на површини угљеника (ваканције) [39].

Графен је један од материјала на бази угљеника који је постао веома интересантан за истраживаче након првог извештаја о синтези танких графенских листова и њиховим изузетним електронским својствима [40]. Поред тога, дводимензионална структура графена има изванредне електричне, механичке и оптичке особине, одличну топлотну проводљивост и покретљивост електрона. Стога су графен, као и његови деривати графен оксид (GO) и редуковани графен оксид (rGO), нашли примену као носачи катализатора за HER и многе друге реакције [41-44].

Недавно је употреба графена добила посебан значај због његовог доприноса електрокаталитичкој активности кроз интеракцију између графена као подлоге и биметалних наночестица [45]. Поред унутрашњих својстава металних наночестица, њихово локално геометријско и електронско стање зависи и од интеракције са подлогом, што има значајну улогу на адсорпцију водоника, а тиме и на брзину реакције издвајања водоника [46].

### **2.5.2. Злато на угљеничним подлогама**

Модификација GC електроде наночестицама злата коришћењем метода електродепозиције, под различитим експерименталним условима, је широко проучавана [47-51]. Злато депоновано у нанокластерима на подлогу од GC-а показује знатну активност за HER која је практично једнака активност чистог Au(111) [49]. Активација наночестица злата електрохемијским циклизирањем се показала као ефикасан начин за повећање активности Au/GC електроде за реакцију издвајања водоника у раствору сумпорне киселине [50]. Недавно објављена студија о нанопорозним острвима злата GC-у, показала је да овај систем има изузетно високу активност за издвајање водоника у раствору сумпорне киселине упоредиву са активношћу чисте Pt [51]. Злато само по себи не показује велику каталитичку активност, зато се углавном користи у комбинацији са неким другим племенитим металом.

### 2.5.3. Платина на угљеничним подлогама

Метали Pt-групе су најбољи катализатор за издвајање водоника, односно показују најмањи наднапон за HER. Међу њима, платина испољава највећу активност због своје оптималне способности везивања са водоником и Гибсове слободне енергије за адсорпцију атомског водоника [52,53]. Међутим, нестабилност и висока цена су главне препреке за комерцијалну употребу платине, због чега је развој јефтиног и ефикасног електрокатализатора од велике важности. Један од начина је да се смањи садржај и повећа ефикасност коришћења Pt је наносење наночестица Pt на јефтину проводну подлогу, са великом развијеном површином, као што су подлоге од различитих материјала на бази угљеника [54,55]. Најчешће методе за добијање катализатора на бази наночестица су хемијска синтеза [56-58] и електрохемијска депозиција [59-61]. Активност ових катализатора за HER зависи од морфологије, величине и облика честица, њихове расподеле, броја активних места и односа површине и запремине [52], који се могу контролисати правилним избором услова припреме. Еколошки прихватљивом и јефтином синтеза наночестица Pt, имобилисаних на различитим угљеничним носачима, као што су оксиди графена, угљенични нанорогови (CNHs), и угљеничне наноцеви (CNTs) [55], добијени су електрокатализаторе са малим уделом наночестица (~ 1 wt%). Ови катализатори су показали велику активност за издвајање водоника, мали наднапон, велику катодну густину струје, одличну трајност и стабилност. Нанокристали платине у облику коцкастих наночестица (Pt-CNSs) на подлози од редукованог графен оксида, су показали већу активност за HER, као и бољу стабилност него сами нанокристали Pt-CNSs, са великим могућностима за примену у горивним ћелијама [62]. Pt наночестице на подлози од високо дефектних графенским наносферама (GNs) су се показале као обећавајући катализатор за примену у електролизи воде због њихове високе активности и стабилности за реакцију издвајања водоника у киселој средини [63]. Катализатор са платином диспергованом на угљеничним наноцевима на псеудоатомској скали (SWNTs) је показао изузетно високу електрокаталитичку активност за HER, близу или чак већу од активности Pt/C [64].

### 2.5.4. Паладијум на угљеничним подлогама

Pd је следећи најбољи катализатор за електрохемијско издвајање водоника, након Pt, због велике густине струје и због повољне енергије адсорпције водоника. Pd наночестице на подлогама од различитих угљеничних материјала, и синтетисане различитим методама, дају ефикасне и исплативе катализаторе за производњу водоника [65]. Наночестице Pd на подлози од чистог угљеника показују веома мали наднапон за HER, и такав Pd/C катализатор се може упоредити са најбољим комерцијалним Pt/C катализатором [66]. Показано је да се активност Pd/C катализатора за HER повећава са повећањем величине наночестица Pd од 3-40 nm [67].



Каталитичка активност Pd за издвајање водоника се може повећати електрохемијском интеркалацијом водоника, када захваљујући способности Pd да апсорбује H, долази до формирања хидрида, PdH<sub>x</sub>, што доводи до промене у електронској структури и смањује енергију адсорпције H, а тиме и повећава активност за HER [68]. Испитивана је и активност наночестица паладијума на подлози од нанолистова редукованог графен оксида [69], као и на подлози од полимер-rGO композита [70], или на Pd/rGO импрегнисаном са метално-органичком мрежом [71].

Показано је да морфологија и број наночестица Pd, спонтано депонованих на чисту Au(111) електроду [72], као и електрохемијски депонованих на подлогу од стакластог угљеника [73] зависе од врсте Pd соли, која се користи за депозицију. Брзина депозиције паладијума из PdCl<sub>2</sub> раствора је много мања него из раствора PdSO<sub>4</sub> соли. Да би се избегао утицај трагова хлоридних анјона, у овом раду је за припрему електроде коришћен раствор PdSO<sub>4</sub> соли у раствору сумпорне киселине истог моларитета, као и основни раствор сумпорне киселине, у коме је испитивана реакција издвајања водоника.

### 2.5.5. PdAu на стакластом угљенику

Иако је чисто злато слабо активно за реакцију издвајања водоника, његова активност се значајно повећава додатком наночестица другог племенитог или прелазног метала [74]. У циљу побољшања активности, Pd као додаток злату је добар избор будући да су различити Pd/Au системи показали значајну активност за HER. Главни циљ ове тезе је да се допринесе дизајну различитих наноструктурираних PdAu биметалних катализатора у облику наночестица на подлогама од проводљивих и јефтених угњеничних материјала, који би били подобни за практичну употребу, као електрода у горивим ћелијама. Због синергетског ефекта између Pd и Au за реакцију издвајања водоника, систем који се састоји од биметалних PdAu наночестица на подлогама од угњеничних материјала, је привукао пажњу последњих година са фокусом на дизајн реалног PdAu/GC катализатора, користећи различите физичке, хемијске и електрохемијске методе. Сферне наночестице састављене од PdAu легуре на угњеничној подлози, просечне величине 2–5 nm, синтетисане коришћењем електрода од Pd и Au жица, техником плазма распршивања, су показале веома добру активност за HER, као и добру електрохемијску стабилност [75]. Биметални PdAu/C/GC катализатори, припремани електродепозицијом Pd на претходно припремљене Au/C/GC електроде, добијене адсорпцијом катјона злата, су показале зависност активности за реакције издвајања ии оксидације водоника (HER/HOR) од покривености паладијумом [76,77]. Танки филмови PdAu легуре, добијени методом високо проточне физичке депозиције паре (HT-PVD), су показале велику зависност активности за HER од састава легуре, односно од удела Pd и Au [78]. Pd<sub>x</sub>Au<sub>y</sub> нанокластери, са прецизним атомским уделитема Pd и Au, добијени допирањем Pd у нанокластере злата, показали су зависност активности за HER од атомских удела паладијума и злата [79]. Осим тога, оваква

истраживања омогућавају боље разумевање односа између структуре кластера на атомској скали и њихове активности за HER.

### 2.5.6. PtPd на стакластом угљенику

Међу племенитим металима, Pd је веома ефикасан катализатор за HER с обзиром на то да су његове хемијске и електричне особине сличне Pt [31]. Због сличних каталитичких особина и исте кубне структуре [80], Pd је један од најбољих кандидата за комбиновање са биметалним наночестицама Pt. Постоје различите методе за синтезу Pd-Pt биметалних катализатора, са различитим структурама које укључују атомске монослојеве, легуре, дендрите, и језгро-љуска наночестице [81]. Реакције издвајања водоника на наночестицама Pd на подлогама од различитих материјала базираних на платини, може бити додатно катализована, али и инхибирана. Електродепозицијом Pd на Pt(111), брзина реакције издвајања водоника у раствору сумпорне киселине је већа на Pt(111)-Pd електроди него на чистој Pt(111), што је у сагласности са значајним разликама у електрохемијским својствима између ова два система [82]. Pt модификована са Pd на подлози однанокристала волфрам карбида на угљенику, означена као PtPd-WC/C, показала је значајно повећање каталитичке активности за HER, са већом густином струје и нижим наднапоном у раствору сумпорне киселине [83]. PdPt легура уграђена у графенске нанопоре обogaћене азотом (Pt<sub>2</sub>Pd/NPG) показала је значајну активност за реакцију издвајања водоника у раствору сумпорне киселине [84]. Међу различитим биметалним нано-катализаторима (NCs) са веома ниским садржајем метала, Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/CNCs је показао значајно већу активност за HER у поређењу са Pt/C NCs [85].

### 2.5.7. PdAu на графену

Активност за реакцију издвајања водоника PdAu наночестица на подлогама од материјала базираних на графену је већ испитивана на неким системима. За Au-Pd биметалне наночестице на подлози од листова графен оксида је нађено да имају мали наднапон и велику густину струје за HER у киселој средини [69]. Au@AuPd наночестице облика цвета на подлози од редукованог графен оксида су такође показале велику активност за HER [86]. Велику активност за HER су показали и PdAu<sub>24</sub> нанокластери, због великог броја специфичних PdAu активних места за адсорпцију водоника [87].

### 2.5.8. PtAu на графену

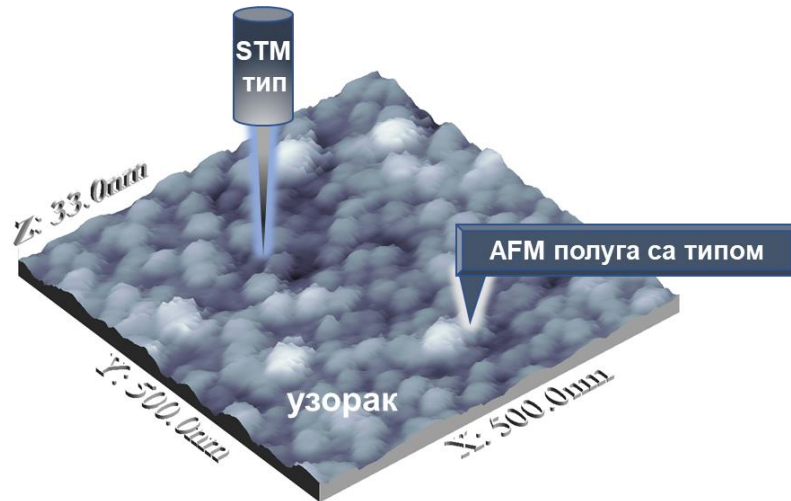
Међу биметалним AuPt катализаторима на подлогама од редукованог графен оксида, језгро-љуска Au@Pt наночестице, синтетисане различитим методама имају изузетно високу активност за HER. Међу њима, Au@Pt наночестице синтетисане једноставном хемијском методом [88], катализатор који се састоји од монослоја Au на Pt/rGO, синтетисан електрохемијском депозицијом [89], AuPt@Pt нанокристали, синтетисани додавањем депонујућих соли Au и Pt у суспензију са редукованим графен оксидом [90], и нанодендрити AuPt легуре синтетисане на једноставан начин коришћењем јонских раствора [91].

## 2.6. Коришћене експерименталне технике

У овом поглављу биће дат кратак преглед експерименталних метода коришћених у оквиру докторске тезе, кратак историјски преглед о њима, теоријска основа на основу које функционишу, њихова конструкција као и њихов принцип рада.

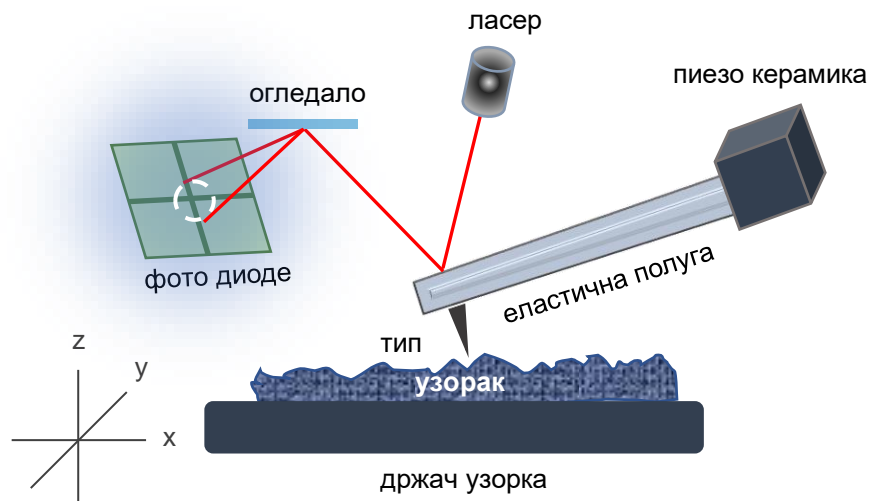
### 2.6.1. Микроскопија атомских сила (AFM)

Микроскопија атомских сила (енг. *Atomic force microscopy*, AFM) спада у групу техника које користе тип уређаја са скенирајућом сондом (енг. *Scanning probe microscopy*, SPM), који се користе за снимање топографије различитих површина на нанометарској скали. Рад ових уређаја се заснива на кретању сонде (само оштри тип или еластична полука са типом) по површини узорка, у току кога се снимају различите интеракције између типа и површине узорка. Први такав уређај, скенирајући тунелујући микроскоп (енг. *Scanning tunneling microscope*, STM) чији се принцип рада заснива на мерењу струје тунелујућих електрона између оштрог типа и узорка изумели су Г. Биниг и Х. Рорер 1982. године [92]. Иако је STM техника омогућила снимање површина на атомској скали, његова употреба је ограничена на проводне и полупроводне материјале. Већ 1986. године, Г.Биниг, Ц. Ф. Квате и Ц. Гербер изумели су микроскоп атомских сила, чији се принцип рада заснива на мерењу атомских сила између типа и узорка [93], што је омогућило његову примену на све врсте узорака, како проводних и полупроводних, тако и непроводних. За разлику од STM-а, код кога се користи само оштри тип, код AFM-а се као сонда користи еластична полука на којој се налази уграђен оштри тип, као што је приказано на слици 2.10. STM типови се најчешће праве од Pt, Pt-Ir, W, док се AFM типови праве од Si, SiN или дијаманта, а еластична полука од силицијума са различитим металним превлакама.



**Слика 2.10.** Снимање површине узорка STM-ом помоћу оштрог типа или AFM-ом помоћу полуге са типом.

Техника микроскопије атомских сила се заснива на кретању еластичне полуге на којој се налази оштри тип по површини узорка на удаљености од 0,1 - 100 nm, у току кога се врши мерење атомских сила између типа и узорка [94]. На слици 2.11. је приказан принцип рада AFM-а.



**Слика 2.11.** Принцип рада AFM-а.

Помоћу пиезо-керамичког скенера регулише се латерално кретање типа по површини узорка, скенирање, у току кога у зависности од топографије долази до отклона савитљиве полуге. Ласерски зрак се усмерава на горњу страну полуге и његова рефлексија се мери на фото диодама које су осетљиве на положај полуге, тако да се детектује и најмањи отклон полуге у току скенирања. Скенирањем типа латерално по равномерно распоређеним тачкама узорка и мерењем одговарајућег помераја рефлектоване светлости добија се тродимензионална мапа или топографија површине.

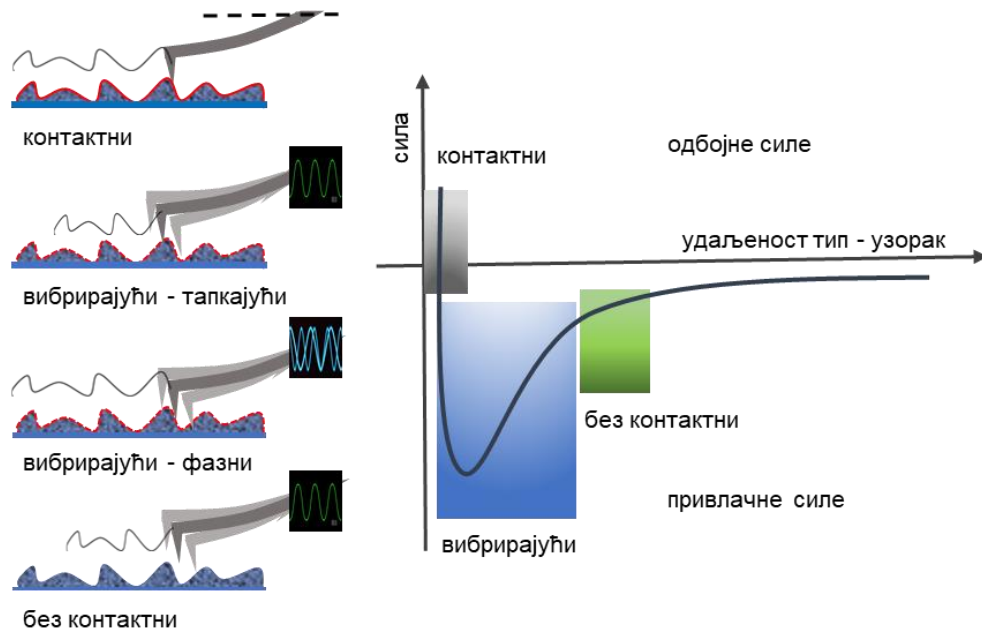
Начини рада АФМ-а могу бити статички или динамички у зависности од начина кретања полуге са типом у односу на узорак [94,95]. Начини рада АФМ-а и силе интеракције између типа и узорка су приказани на слици 2.12.

У статичком начину рада основа полуге је статична и током скенирања тип долази у контакт са површином узорка. Због интеракције између електронских облака и дејства јаких одбојних сила између типа и узорка, еластична полуга се савија и опружа, што се одражава на рефлексију ласерског зрака, која се детектује на фото диодама. Због контакта типа са површином узорка овај начин рада се назива и контактни. У току скенирања и узорак и тип се могу лако оштетити, те се због тога контактни начин рада користи за добијање топографије површине тврдих узорка.

У динамичном, односно вибрирајућем начину рада, полуга није статична, већ осцилује са одређеном фреквенцом. У току скенирања типа, за константну фреквенцу осциловања типа, мења се амплитуда осциловања. Овај начин рада може бити тапкајући и без-контактни.

У тапкајућем начину рада, полуга са типом осцилује изнад површине узорка и тип долази у контакт са површином када је на најнижој тачки осцилације. Одбојне силе се детектују када тип додирује површину, док се са повећањем удаљености повећавају привлачне силе све до највише тачки осцилације, када су на свом максимуму. Тапкајући начин рада се због повремениог контакта са површином узорка назива и полуконтактни начин рада. У односу на контактни начин рада, а због само повремениог контакта, смањује се могуће оштећење узорка или типа.

Када тип у току осцилације полуге додирује површину узорка, поред одбојних сила, делују и адхезивне, капиларне и друге силе интеракције, што узрокује промену у фреквенци осцилације, и доводи до фазног помераја у зависности од физичко-хемијских особина површине. Расподела фазног помераја у току скенирања по нехомогеној површини одражава расподелу физичко-хемијских карактеристика материјала по површини узорка. Овакав начин рада, када се региструје фазни померај у току скенирања се назива фазни начин рада и веома је користан за испитивање нехомогених површина.



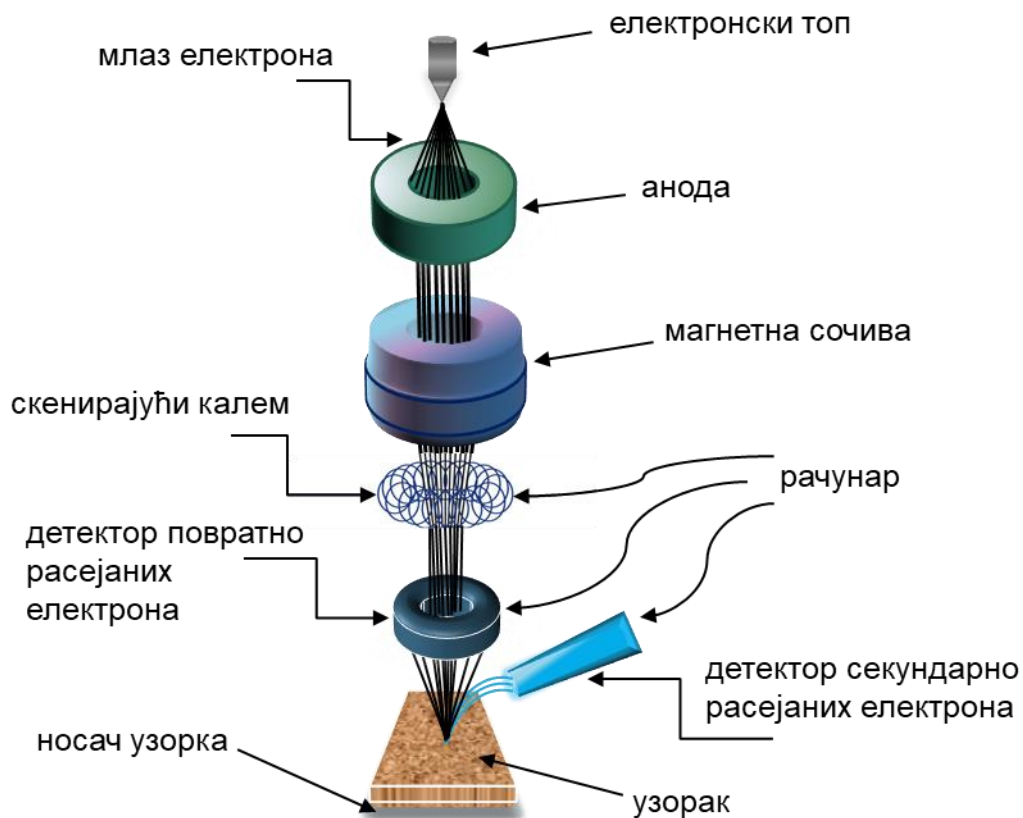
**Слика 2.12.** Начини рада AFM-а и силе интеракције између типа и узорка.

У без-контактном начину рада, скенирајући тип не долази у контакт са површином узорка. Полука са типом осцилује изнад површине узорка, тако да су амплитуда и фреквенца осцилација одређене привлачним силама интеракције између типа и узорка. С обзиром да у без-контактном начину рада тип не додирује површину, не долази до оштећења ни типа ни површине узорка, што овај начин рада чини погодним за снимање меких материјала, као што су биолошки узорци или органски танки слојеви.

### 2.6.2. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Скенирајућа електронска микроскопија (енг. *Scanning electron microscopy*, SEM), спада у групу техника које користе микроскопе базиране на млазевима електрона који се након што су убрзани извором високог напона, одбијају од површине узорка и њиховим прикупљањем на детектору дају слику површине на много већим увећањима од класичних оптичких микроскопа. Такође могу и да комбиновањем са енергетски дисперзивном спектроскопијом X-зрака (енг. *Energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX), дају и елементални састав површине укључујући и њено мапирање. Развој SEM микроскопа почиње 1923. године када је Де Брољ открио таласну природу електрона, а 1926. године Буш открио да се електрони скрећу у магнетном пољу. На основу њиховог рада 1935. године М. Кнол конструише први скенирајући електронски микроскоп у Берлину. Први комерцијални SEM микроскоп производи немачка компанија Сименс 1965. године, а затим током 80-тих година долази до њиховог потпуног развоја и широке употребе [96].

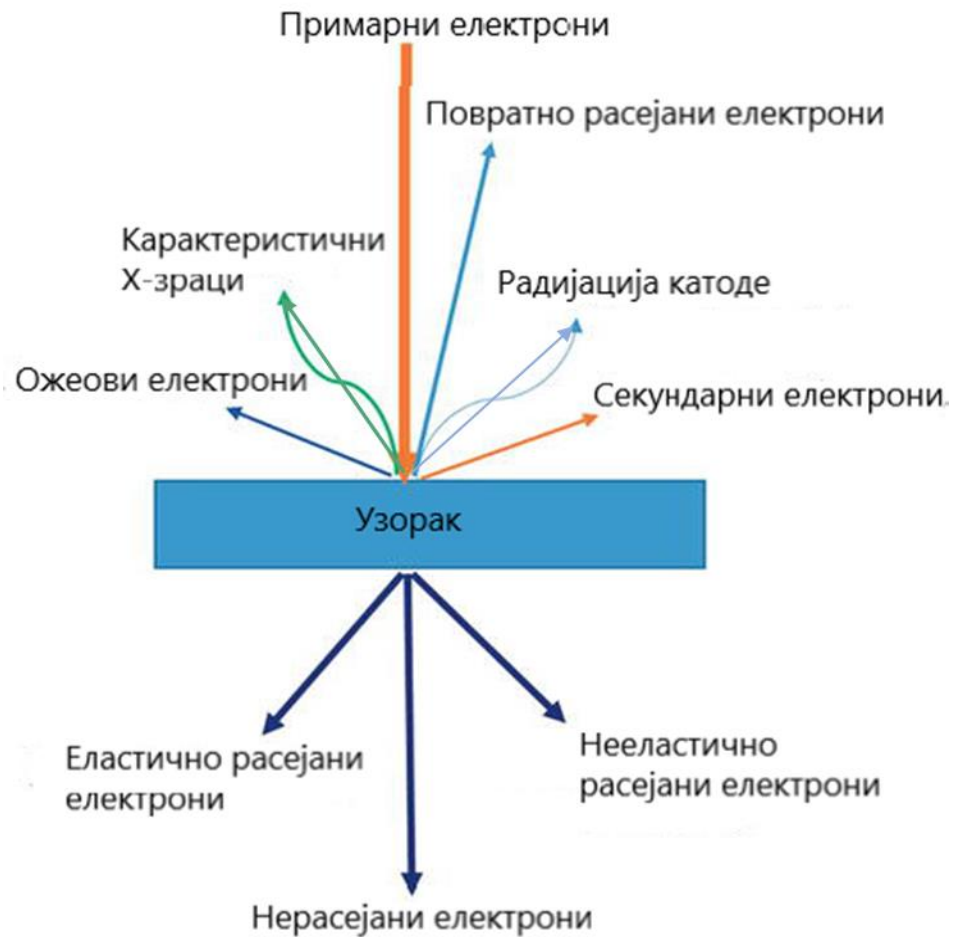
Сви SEM микроскопи који се користе за одређивање морфологије површине узорка садрже основне компоненте које су приказане на слици 2.13.



Слика 2.13. Шематски приказ скенирајућег електронског микроскопа.

Основни делови SEM микроскопа се састоје од три главна дела: оптичке колоне, коморе са узорком (која се налази под вакуумом од  $10^{-4}$  -  $10^{-7}$  mbar) и детектора са приказом добијене слике. У оптичку колону спада електронски топ који производи млаз електрона који се помоћу аноде и магнетних сочива фокусира ка узорку. Као извор електрона користи се танка жица W, LaB<sub>6</sub> или CeB<sub>6</sub> која се загрева и испушта млаз електрона. Иако је ова врста извора била коришћена за прве комерцијалне SEM микроскопе, и њихова употреба не захтева да систем буде под вакуумом, данас нису толико заступљени. Извори добијени применом јаког електричног поља (енг. *Field emission gun*, FEG) дају далеко бољи квалитет слике, имају бољу резолуцију и веће увећање због чега се користе у модерним системима [97-99]. Емитовани електрони се убрзавању према аноди која има отворе који усмеравају електрони према магнетним сочивима који усмеравају сноп ка узорку. Након контакта

снопа електрона са узорком долази до њихове интеракције. Могући резултати тих интеракција су приказани на слици 2.14.



**Слика 2.14.** Шематски приказ зрака и електрона добијених интеракцијом примарног електронског снопа са узорком [96].

Приликом судара електрона са узорком јављају се три физичке појаве: еластично расејавање електрона, нееластично расејање електрона и пролазак електрона кроз узорак без расејања. Свака од ових интеракција даје различите врсте зрака и електроне различите енергије. За скенирајућу електронску микроскопију битни су ефекти настали нееластичним расејањем електрона. Интеракција упадних електрона са електронима на нижим орбиталама могу да дају Ожеове електроне на основу којих се базира Ожеова спектроскопија. Остали електрони добијени сударом упадних електрона и електрона у орбитали узорка, који када су избачени из орбитала или када се њихова енергија смањи постају секундарни електрони. Секундарни



електрони се прикупљају на детектору секундарних електрона који појачава њихов сигнал и шаље га у рачунар на обраду. На основу секундарних електрона прави се топографска слика површине узорка. Ови нееластични судари праћени су карактеристичним X-зрачењем са карактеристичном енергијом и таласном дужином на основу којих се EDX техником добијају информације о елементалном саставу површине. Еластични судари дају повратно расејане електроне који се прикупљају на детектору и који су пропорционални атомском броју узорка на основу кога се прави контраст у полифазним SEM сликама [96-99].

### 2.6.3. Фотоелектронска спектроскопија X-зрака (XPS)

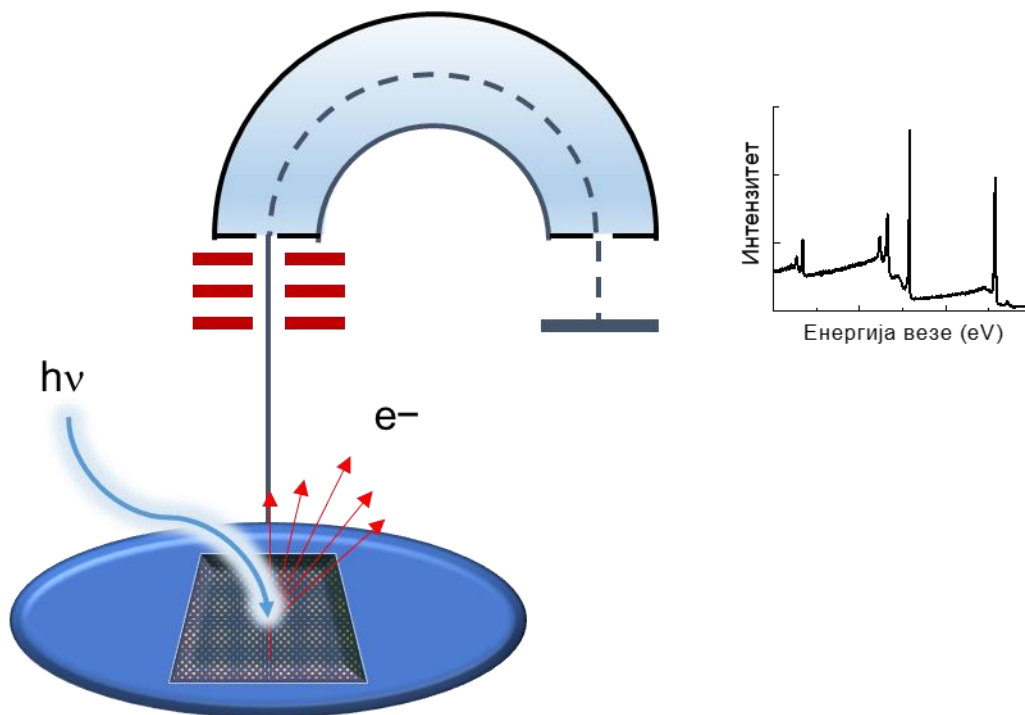
Фотоелектронска спектроскопија X-зрака (енг. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) је метода за анализу површине базирана на фотоелектронском ефекту, која даје информације о елементалном саставу, хемијским везама и укупној електронској структури. Још 1905. године Алберт Ајнштајн је објаснио појаву фотоелектричног ефекта да би на основу тога 1907. године П.Д. Инес снимио први XPS спектар. Развијање првог практичног уређаја за XPS анализу се одвија тек након другог светског рата, када 1957. године Каи Сиенбан са својим сарадницима прави велики напредак и снима први XPS спектар високе резолуције узорка натријум хлорида NaCl. На основу њиховог рада 1969. године се производи први комерцијални XPS инструмент [100].

Бомбардовањем површине узорка X-зрацима долази до избијања електрона углавном из спољних орбитала. Цела метода се заснива на томе да расподела енергије површинских електрона који су избачени X-зрацима има карактеристичне вредности у зависности од врсте атома, односно енергија и хемијских веза орбитала тих атома. Кинетичка енергија избијених електрона је дискретна и одређена је једначином:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi \quad (44)$$

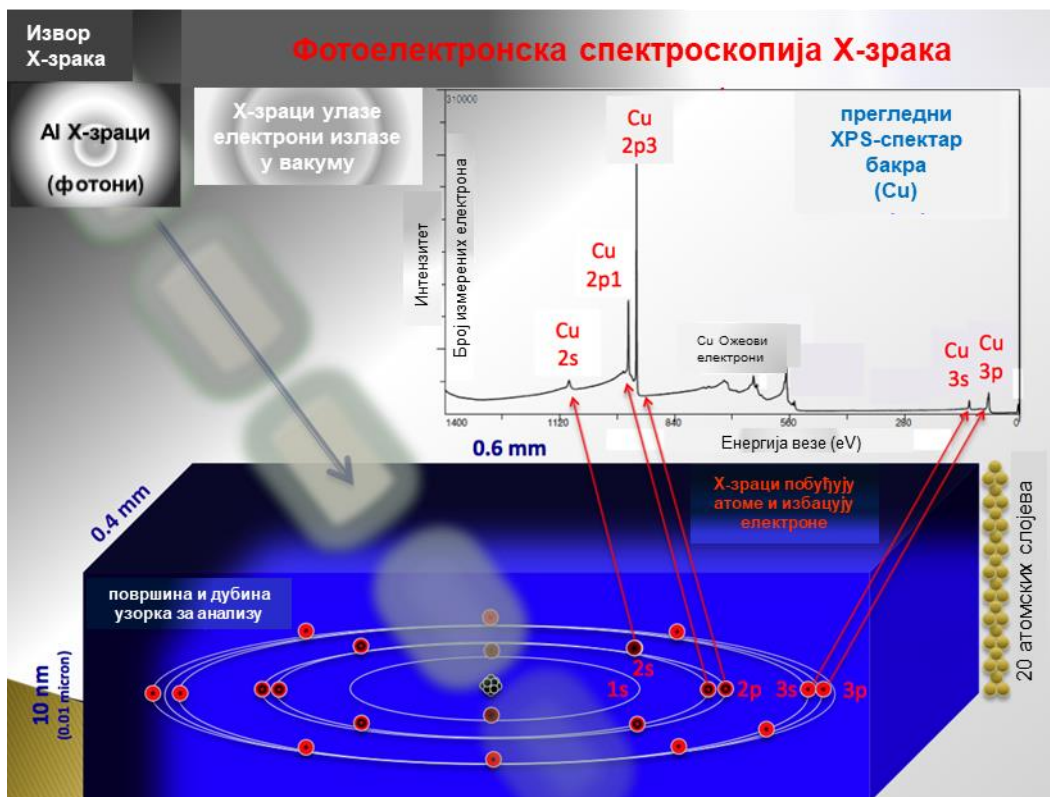
где  $E_{kin}$  представља кинетичку енергију избијених електрона,  $h\nu$  представља енергију упадног зрачења,  $E_b$  је енергија везе орбитале (енг. *Binding energy*), а  $\phi$  је излазни рад.

Број детектованих електрона у функцији енергије везе орбитала представља XPS спектар. Сваки добијени пик у спектру одговара некој електронској орбитали присутних атома, а интензитет пика директно зависи од атомског удела елемента коме припада. Основни принцип рада XPS-а приказани су на слици 2.15.



Слика 2.15. Основни принцип рада XPS-а.

Меки X-зраци (са енергијама мањим од 6 keV) се добијају пуштањем високог напона кроз аноду која је углавном  $AlK\alpha$  (1486,7 eV) или  $MgK\alpha$  (1253,6 eV). Пошто овакви зраци продиру у узорак до максималне дубине од 10 nm, што представља око 20 атомских слојева, сав добијени сигнал потиче одатле, а велика већина сигнала потиче од прва 2 nm, односно прва четири атомска слоја. Комора у којој се све ово дешава мора да се одржава на ултра високом вакуму од  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  mbar како би се смањила вероватноћа судара упадног зрачења и избијених електрона са присутним честицама у атмосфери коморе. Такви избачени електрони имају низ различитих вредности кинетичке енергије између 0 eV и енергије упадних зрака (1486,7 или 1253,6 eV). Они се помоћу низа сочива усмеравају ка сферном анализатору. Полусферни анализатор се састоји од две полусфере, горње која се држи на негативном потенцијалу и доње полусфере која је уземљена. Електрони са енергијом у одређеном опсегу пролазе полукружном путањом између две полусфере, док се они електрони са већом или мањом енергијом губе на зидовима полусфера. У току трајања експеримента напон на облогама анализатора линеарно расте од нуле до максималне енергије. На тај начин сви електрони у неком тренутку добију тачно толику енергију која им је потребна да прођу кроз анализатор и дођу до детектора електрона [101].



Слика 2.16. Шема зависности изгледа XPS спектра од електронских орбитала из којих потичу избачени електрони на примеру Cu [102].

Тако добијени спектри се анализирају како би се добили подаци о елементалном саставу узорка, атомском уделу сваког елемента (осим H и He), као и хемијском саставу. Водоник и хелијум показују превише мали фотоелектронски ефекат, тј. шанса за избијање електрона зрачењем је превише мала, а енергија везе превише велика да би се детектовали XPS методом. На слици 2.16. приказана је шема зависности изгледа XPS спектра од електронских орбитала из којих потичу избачени електрони на примеру Cu.

Типичан изглед прегледног XPS спектра састоји се од низа пикова који својом енергијом одговарају тачно одређеној орбитали неког елемента. На основу тачне позиције сваког пика (за тачну позицију пика се узима средина пика на његовој полу-висини) може се одредити који су елементи присутни у узорку поређењем са базом података већ снимљених чистих елемената. У случају преклапања више позиција пикова различитих елемената, што отежава анализу, идентификација се врши на основу осталих пикова орбитала који се не преклапају. Интензитет пикова је у директној корелацији са атомским уделом сваког елемента и може

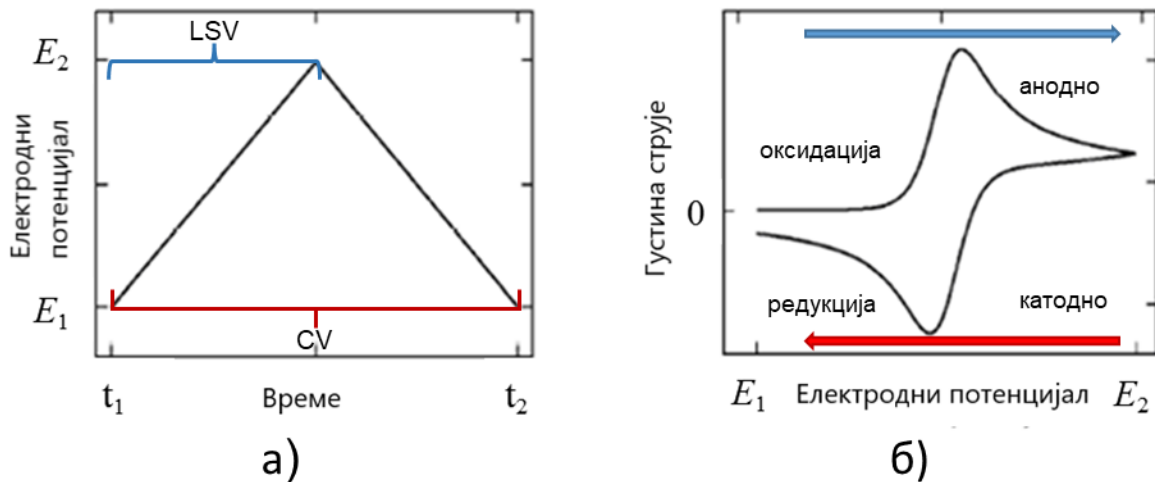
се добити из спектра након прерачунавања површине пика одговарајућег елемента са релативним фактором осетљивости. Неки пикови, углавном они виших орбитала, услед спин орбиталног купловања, показују карактеристични дублет пикова који међусобно морају бити подударни и на тачно одређеном растојању. Снимањем детаљних спектра (веће резолуције и времена задржавања) елемената може се одредити и њихово хемијско стање. Спектри веће резолуције се добијају са мањим енергетским кораком, и дужим временом снимања на сваком поједином кораку промене енергије. Свака хемијска веза мења енергију орбитала електрона, што се у спектру манифестује као померај пика на веће или мање вредности [101,103].

#### 2.6.4. Циклична и линеарна волтаметрија (CV, LV)

Циклична и линеарна волтаметрија (енг. *Cyclic voltammetry*, CV и *Linear voltammetry*, LV) су електрохемијске методе код којих се мери струја на радној електроди, док се потенцијал између радне и референтне електроде мења са временом. Ове волтаметријске методе служе за електрохемијску карактеризацију анализата у раствору или молекула који се током реакције адсорбују на зидовима електрода. На основу њих се може одредити оксидација и редукција врста у реакцији, као и сам механизам и кинетика реакција које се одвијају на електроди [104].

Почетак волтаметријских метода везује се за рад Ј. Хејровског из 1922. године. Његови експерименти са капајућом живином електродом показали су да мерењем струје док се мења потенцијал електроде могу добити информације о присутним хемијским врстама у раствору. Хејровски и Шиката 1925. године развијају први инструмент који аутоматски снима  $i$ - $E$  криве који се назива поларограф. Овакав инструмент је био у употреби све до 60-тих година, када се живине електроде замењују разним другим електродама, а даљим техничким развојем се уводе модерне електроаналитичке методе које се данас користе [105].

Принцип рада линеарне волтаметрије се базира на томе да се потенцијал радне електроде мења између вредности потенцијала  $E_1$  и  $E_2$  неком константном брзином  $v$ . За разлику од линеарне волтаметрије, код цикличне волтаметрије се након што потенцијал достигне максималну вредност он поново враћа у супротном смеру натраг до почетне вредности  $E_1$ . На слици 2.17. приказана је промена потенцијала са временом (а), и изглед типичног цикличног волтамограма (б) [104].



Слика 2.17. Линеарна и циклична волтаметрија: а) промена потенцијала радне електроде са временом; б) циклични волтамограм [104].

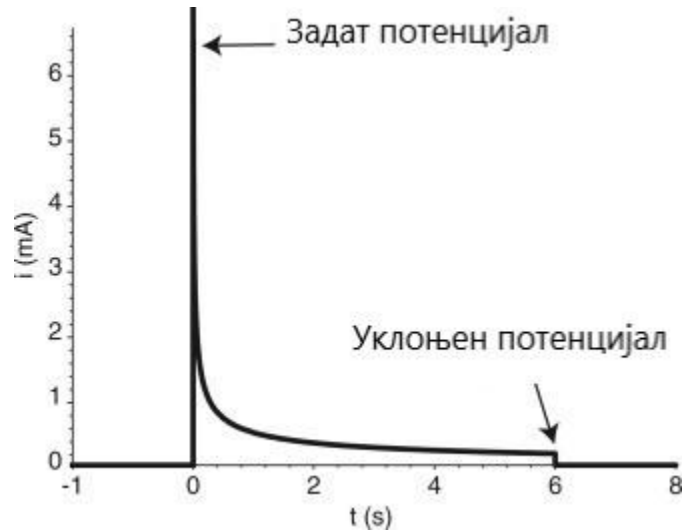
Оксидацији врста присутних у раствору одговара анодни струјни пик на цикличном волтамограму (позитивни пик на кривој). Редукција пристуних врста у раствору одговара катодни струјни пик на цикличном волтамограму (негативни пик на кривој). Густина струје и потенцијал анодног и катодног пика су параметри помоћу којих се електрохемијски карактеришу врсте из раствора. Помоћу цикличних волтамограма може се одредити на ком потенцијалу реакција започиње, мера реверзибилности реакције, присутни електрохемијски и хемијски ступњеви и редослед којим се ступњеви одигравају. Може се утврдити и да ли су присутне врсте растворене у електролиту или су адсорбоване на електродама. Помоћу облика волтамограма и присутних струјних пикова може се претпоставити механизам и реверзибилност реакција у раствору [104-106].

### 2.6.5. Хроноамперометрија (СА)

Хроноамперометрија (енг. *Chronoamperometry*, СА) је електрохемијска техника код које се задаје константан потенцијал на радну электроду, а затим се мери густина струје у функцији времена. Густина струје зависи од природе електроде, као и брзине дифузије анализата ка површини електроде. С тога она се може користити за испитивање стабилности електроде, као и зависности струје од времена код дифузионо контролисаних процеса.

Попут цикличне и линеарне волтаметрије и хроноамперометрију је развио Ј. Хејровски 1922. године. Он је након што је изумео поларографски метод, применом Котрелове једначине (извео Ф.Г. Котрел 1902. године), поставио основе ове методе [105].

На слици 2.18. приказан је изглед типичне хроноамперометријске криве [107].



Слика 2.18. Изглед хроноамперометријске криве [107].

Пре започинњања хроноамперометријски мерења, користи се циклична волтаметрија како би се одредио редукциони потенцијал система. На основу тога бира се вредност потенцијала довољна да се редукција врши, али не превелика да не дође до пребрзе редукције која може утицати на само мерење. Задавањем изабраног потенцијала долази до наглог пораста струје, која надаље брзо опада до стабилне вредности. Даље спорије опадање струје са временом указује на потенцијално растварање електроде, или неког другог процеса који утиче на њену стабилност. Након уклањања задатог потенцијала, струја пада на нулу [104].

### 3. Експериментални део

У експерименталном делу докторске дисертације биће описане методе припреме самих електрода, експериментални услови код метода коришћених за њихову карактеризацију као и експериментални услови метода за испитивање активности и стабилности добијених електрода. На крају ће бити дат преглед хемикалија коришћених током експеримената.

#### 3.1. Синтеза графена

Графен је синтетисан електрохемијском ексфолиацијом спектралног графита (угљенична шипка пречника 5 mm, Specpure, Grade 2, Johnson Matthey Chemicals Ltd., London, UK) у 1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  раствору по процедури која је детаљно описана у референци [108]. Две графитне шипке су прикачене на извор директне струје и коришћене су као анодна и катодна електрода. Размак између електроде је био око 5 cm. Напон од 1,0 V пуштен је првих 5 мин а затим је напон подигнут на 7,0 V наредних 10 мин. Полови графитних шипки су мењани на сваких 10 мин. Након ексфолиације добијени раствор је филтриран и опран дестилованом водом. Филтер папир је сушен неколико сати на 110 °C. Добијени прах је растворен у етанолу и уроњен у ултразвучно купатило на 4 сата. Раствор који садржи 3 g/L тако добијеног графена је даље коришћен за припрему електрода.

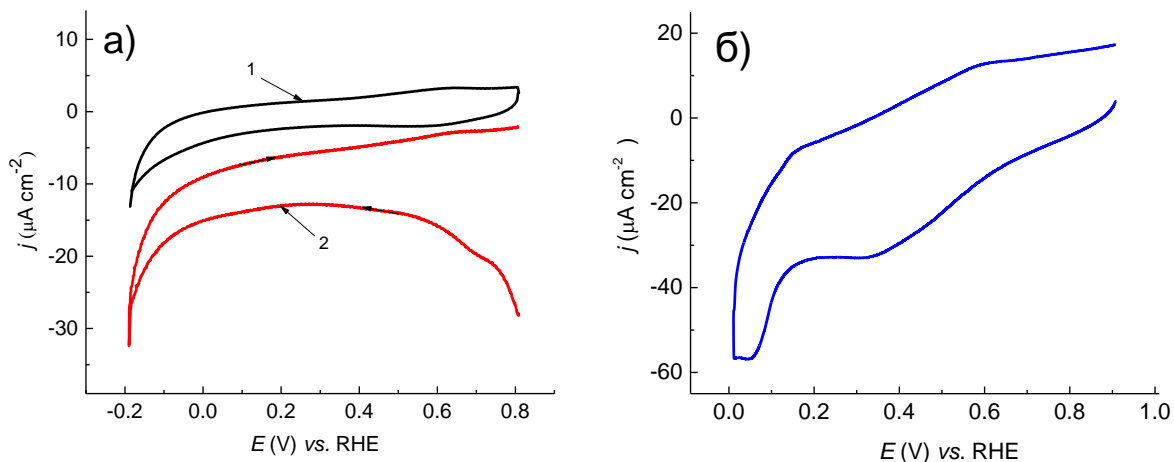
#### 3.2. Припрема електрода

Подлога од стакластог угљеника припремљена је сечењем угљеничне шипке (Alfa Aesar) пречника 5 mm и површине 0,196 cm<sup>2</sup>, који је утиснут у тефлонски носач на коме су рађена електрохемијска мерења. Подлога добијена сечењем угљеничне шипке (Alfa Aesar) пречника 7 mm и површине 0,385 cm<sup>2</sup>, који није утиснут у тефлон је коришћена за карактеризацију. GC електрода је полирана водоотпорном силикон карбидном шмирглом хrapавости 2400 и 4000 док се није добила површина глатка попут огледала.

Код система код којих су метали директно електрохемијски депоновани на GC, површина GC електроде је додатно полирана са 1  $\mu\text{m}$ , 0,3  $\mu\text{m}$ , и 0,05  $\mu\text{m}$  грануларном алуминијумском пастом. Електрода је затим стабилизована снимањем 8 циклуса у опсегу потенцијала од 0,0 до 1,2 V у 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  раствору. Пре сваког наредног мерења, снимљен је GC електроде у опсегу од -0,1 до 1,6 V, како би се осигурало да су површине електрода чисте и да нема заосталих трагова племенитих метала од претходних мерења.

Au/GC електрода је припремљена електродепонованњем Au у посебној електрохемијској ћелији у раствору 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  који садржи  $\text{AuCl}_4^-$  јоне ( $10^{-4}$  M  $\text{HAuCl}_4$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Електродепозиција је урађена хроноамперометријом, држећи константан потенцијал од  $-0,1$  V на различитим временима (3, 5, 10, и 30 мин). Pt/GC електрода је припремљена на сличан начин, електродепоновањем Pt из раствора  $10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  +  $0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на константном примењеном потенцијалу од  $0,15$  V и различитим временима депозиције (3, 5, 10, и 30 мин). Слика 3.1. приказује цикличне волтамограме GC електроде након урађања у депонујуће растворе злата или платине.



**Слика 3.1.** Циклични волтамограми снимљени са брзином промене потенцијала од  $10$  mV/s који показују: а) чист GC у  $0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) и електрохемијску депозицију Au на GC из  $10^{-4}$  M  $\text{HAuCl}_4$  +  $0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2); б) електрохемијску депозицију Pt из раствора  $10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  +  $0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Циклични волтамограм дат на слици 3.1.а, који приказује електродепозицију Au на GC, је снимљен у катодном правцу у области потенцијала од  $0,8$  V до  $-0,2$  V и назад. Ови потенцијали су изабрани тако да се избегне анодна оксидација депонованог злата, као и да се идентификује почетак катодног издвајања водоника. У односу на GC у носећем електролиту, у депонујућем електролиту крива депозиције показује веће катодне густине струје, што значи да се злато депонује на GC подлогу у целој области потенцијала. Циклични волтамограми за депозицију Au на GC имају карактеристичан редукциони пик, који потиче од редукције  $\text{Au}^{3+}$  до  $\text{Au}^0$ . Депозиција Au на GC се наставља на негативнијим потенцијалима са мањим густинама струје које достижу плато, у оквиру кога је изабран потенцијал од  $-0,1$  V, далеко од оксидације депонованог злата, и мало пре почетка издвајања водоника.

На слици 3.1.б је дат циклични волтамограм који приказује електродепозицију Pt на GC електроду снимљен у катодном правцу у области потенцијала од  $0,9$  V до  $0,0$  V. Равнотежни потенцијал за редукцију  $[\text{PtCl}_6]^{2-} + 4e^- = \text{Pt}^0 + 6\text{Cl}^-$  је  $E^\ominus = 0,7$  V, што према Нернстовој једначини за  $10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , даје да је почетни потенцијал за депозицију Pt  $0,64$  V (према RHE). Почев од те вредности потенцијала, депозиција се одиграва са мањим густинама



струје све до 0,15 V. На још негативнијим потенцијалима, брзина депозиције се повећава, што се може видети са повећањем густине струје све до доње границе од 0,0 V.

У зависности од времена депозиције добијају се различите Au/GC и Pt/GC електроде. Прелиминарна мерења активности електрода за реакцију издвајања водоника су показала да се најбољи резултати добијају за Au/GC електроду добијену након 10 минута депозиције злата на GC (10 мин Au/GC) а за Pt након 60 минута депозиције (60 мин Pt/GC), и само ти најбољи резултати ће бити приказани.

PdAu/GC су добијене тако што је Pd додат спонтаном депозицијом на претходно припремљену и електрохемијски карактерисану Au/GC електроду. Спонтана депозиција Pd је урађена тако што је Au/GC електрода урођена у раствор  $2 \cdot 10^{-3}$  M PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за времена депозиције од 3 и 30 мин на потенцијалу отвореног кола (енг. *open circuit potential*, OCP).

PdPt/GC електроде су добијене спонтаном депозицијом Pd на претходно припремљену и електрохемијски карактерисану Pt/GC електроду. Спонтана депозиција Pd је урађена тако што је Pt/GC електрода урођена у раствор  $10^{-3}$  M PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за време депозиције од 10 мин.

Код система који су добијени спонтаним депоновањем метала на претходно нанесени графен поступак је другачији. GC је прво урођен у ултразвучно купатило 3 пута по 5 мин и на њега је затим накапано три капи раствора графена концентрације 3 g/L укупне запремине 15  $\mu$ L (0,045 mg rGO) на 5 mm GC, и шест капи укупне запремине 30  $\mu$ L (0,090 mg rGO) на 7 mm GC. Тако добијена електрода је урођена на 10 мин у раствор 1 mM HAuCl<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> како би се злато спонтано депоновало на потенцијалу отвореног кола. Након испирања дестилованом водом, радна Au/rGO електрода је карактерисана. Након тога PtAu/rGO електрода је добијена спонтаном депозицијом на потенцијалу отвореног кола, урађањем претходно припремљене Au/rGO електроде у раствор 1 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на 30 мин. Након коначног испирања водом, електроде су осушене и карактерисане.

Аналогно томе, PdAu/rGO електрода је припремљена на претходно добијеној Au/rGO електроди спонтаном депозицијом паладијума на потенцијалу отвореног кола, урађањем на 30 мин у раствор 1 mM PdSO<sub>4</sub> + 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Пробано је више различитих времена депозиција и за рад су изабрана она времена која дају оптималну покривеност племенитим металима, то јест ону покривеност која даје најбоље резултате са најмањим утрошком метала.

### 3.3. Микроскопија атомских сила (AFM)

*Ex-situ* микроскопија атомских сила припремљених Au/GC и PdAu/GC електрода на стакластом угљенигу урађена је у тапкајућем моду користећи Multimode Quadrex SPM (Veeco Instruments, Inc.) са силиконском пробом (Тип-Vista пробе, T190R-25, 190 kHz са радијусом типа мањим од 10 nm). Висинске и фазне AFM слике су снимљене истовремено, што је омогућило опажање површинске топографије и храпавости. Услед осетљивости фазних слика на површински хемијски састав, могуће је направити разлику између електрохемијски депонованих наночестица Au и Pt, као и разлику између PdAu и PdPt биметалних наночестица на GC подлози. Та разлика у фазном померају (Deg) је омогућила да се одузме удео подлоге и тако процени њена покривеност са депозитом. AFM-ом су такође снимани и чист графен нанет на GC подлогу, као и површина PdAu/rGO електроде, на којој су идентификоване наночестице PdAu између листова графена.

У случају Pt/GC и PdPt/GC електрода, *ex-situ* микроскопија атомских сила урађена је помоћу Micro 40 (NT-MDT) AFM-а са силиконском пробом.

За обраду AFM слика је коришћен WSxM софтвер [109], који је омогућио визуелну корекцију слике, тачну процену латералне величине и висине депонованих наночестица, храпавост површине узорка и покривеност подлоге са депонованим наночестицама.

### 3.4. Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Морфологија и величина честица, код PtAu/rGO система, услед непрактичности њихове анализе користећи AFM, испитани су користећи скенирајућу електронску микроскопију, док је хемијски састав одређен енергијски дисперзивном спектрометријом (EDS). Коришћен је FEI SCIOS 2 Dual Beam микроскоп.

### 3.5. Фотоелектронска спектроскопија рендгенских зрака (XPS)

Елементални састав и проценти, оксидациона стања и хемијске везе на површини испитани су методом фотоелектронске спектроскопије X-зрака. Узорци су анализирани користећи SPECS Systems са XP50M X-ray извором за Focus 500 и RHOIBOS 100/150 анализатор. AlK $\alpha$  извор зрачења (1486,74 eV) на 12,5 kV и 32 mA је коришћен за мерења. Прегледни спектар (1000–0 eV опсег) је снимљен са константном пас енергијом од 40 eV, величином корака 0,5 eV и временом задржавања од 0,2s у FAT моду. Детаљни спектри Au 4f, Pd 3d, Pt 4f, C 1s и O 1s пикова су снимљени са константном пас енергијом од 20 eV, величином корака 0,1 eV и временом задржавања од 2 секунде у FAT моду. Спектри су добијени при притиску од  $7 \times 10^{-9}$  mbar у комори. Како би се минимализовао ефекат наелектрисања на узорцима, SPECS FG15/40 електронски топ је коришћен за неутрализацију набоја. Све позиције пикова су центриране у односу на C1s пик на 284,8 eV.

Спектри су добијени SpecsLab софтвером за анализу података који је добијен од произвођача и анализиран са комерцијалним CasaXPS софтвером.

### 3.6. Електрохемијска мерења

Електрохемијска карактеризација и стабилизација електроде цикличном волтаметријом урађена је у деарисаном 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствору користећи Pine Instruments AFCBP1 и Gamry PCI4/300 Gamry потенциостате у троелектродној ћелији са поставком ротирајуће диск електроде. Радна електрода коју испитујемо, је углавњена у електрохемијски инертан тефлонски носач, монтиран на метални држач, који је повезан са ротатором, који омогућава ротирање електроде у току мерења контролисаном брзином. Контра електрода је била Pt жица, а референтна Ag/AgCl, 3 М KCl електрода. За све електрохемијске резултате, скале потенцијала су прерачунате на референтну водоничну электроду (RHE), те су све вредности потенцијала у резултатима и дискусији дате у односу на RHE. Добијене вредности за густине струје су дате у односу на геометријску површину електрода које износе 0,385 и 0,196 cm<sup>2</sup>, за електроде пречника 7 и 5 mm, редом.

Линеарном волтаметријом су испитиване електрокаталитичке особине електрода, снимањем поларизационих кривих за редукцију водоника, у границама потенцијала од 0,1 до – 0,5 V. Нижа граница потенцијала је изабрана да буде довољно позитивна, како би се избегло превелико издвајање водоника, док је виша граница изабрана да буде довољно негативна да се избегне оксидација металних наночестица на вишим потенцијалима.

Хроноамперометријом је испитана стабилност добијених електрода. Мерења су вршена помоћу ротирајуће диск електроде (брзина ротације 2500 rpm) како би се избегло блокирање површине мехурићима издвојеног водоника.

### 3.7. Коришћене хемикалије

За ексфолиацију графена коришћен је ултрачисти H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Fisher Chemical, Hampton, NH, USA), а добијени прах графена растворен је у етанолу (96%, Merck, Darmstadt, Germany). Соли коришћене за електрохемијску и спонтану депозицију су HAuCl<sub>4</sub>(aq) (MaTeck, Jülich, Germany), PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA) и H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (Alfa Aesar, Thermo Fisher Scientific, Kandel, Germany) у раствору H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, Darmstadt, Germany) и Milli-pure воде .

Основни електролит за електрохемијска мерења је припремљен користећи ултра чисту H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, Darmstadt, Germany) и Milli-pure воду. Током свих електрохемијских мерења раствори су деарисани помоћу N<sub>2</sub> (99,9995%, Messer).

## 4. Резултати и дискусија

У овом поглављу докторске дисертације биће представљени резултати добијени за четири различита система: PdAu на стакластом угљенику, PdPt на стакластом угљенику, PdAu на графену и PtAu на графену. Дати су резултати карактеризације система помоћу AFM, XPS и SEM метода, као и електрохемијски резултати везани за електрохемијску карактеризацију, реакцију издвајања водоника и стабилност за све четири електроде.

### 4.1. PdAu на стакластом угљенику

#### 4.1.1. AFM слике површина Au/GC и PdAu/GC електрода

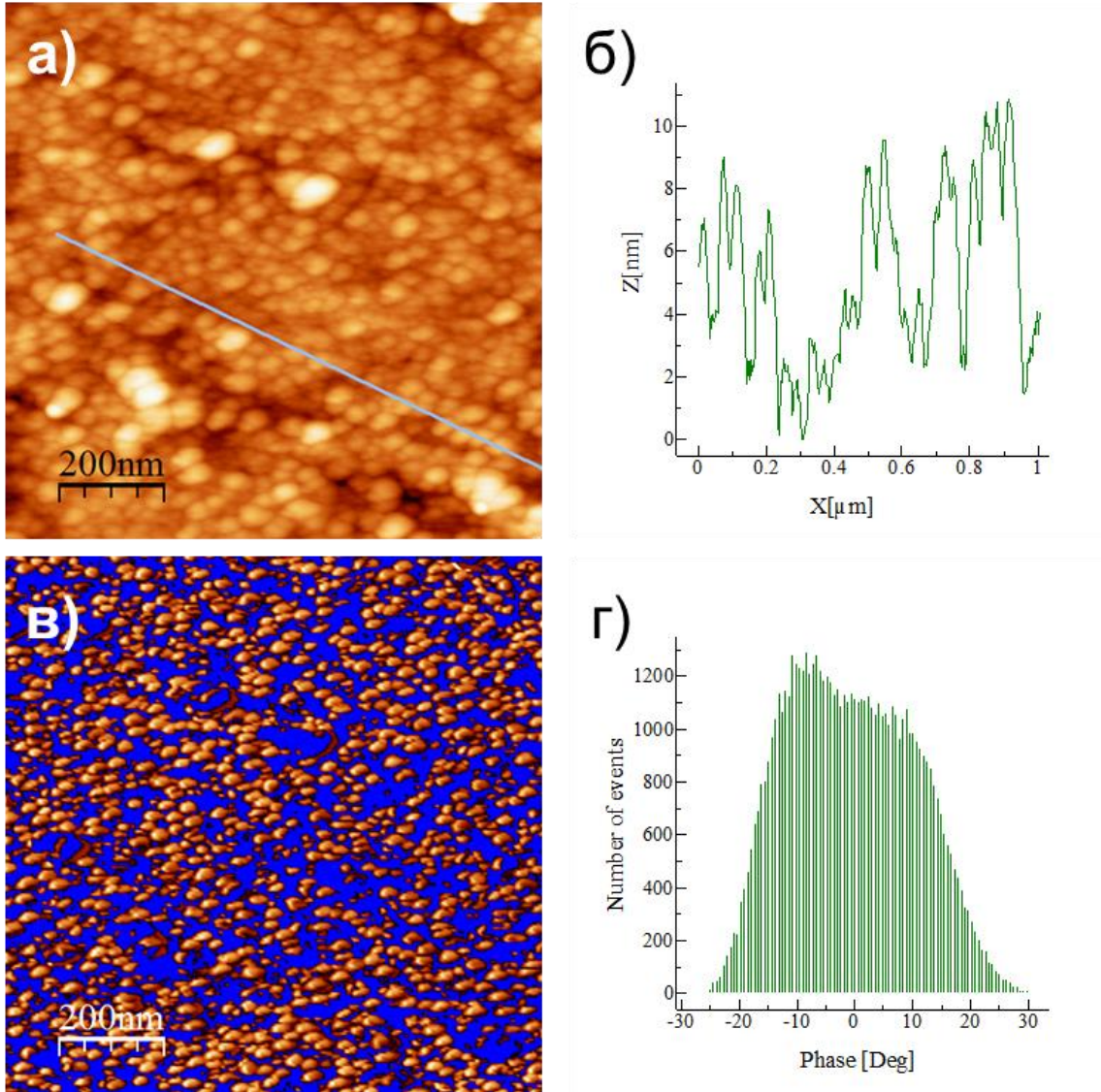
AFM слике површине Au/GC електроде, добијене након електрохемијске депозиције злата из раствора ( $10^{-4}$  M HAuCl<sub>4</sub> + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на подлогу од стакластог угљеника, у трајању од 10 минута су представљене на слици 4.1.

На слици 4.1.а, која је добијена у тапкајућем начину рада, види се топографија површине Au/GC електроде. На слици се могу јасно уочити појединачне, као и агломерисане наночестице злата, депонованог на површину стакластог угљеника.

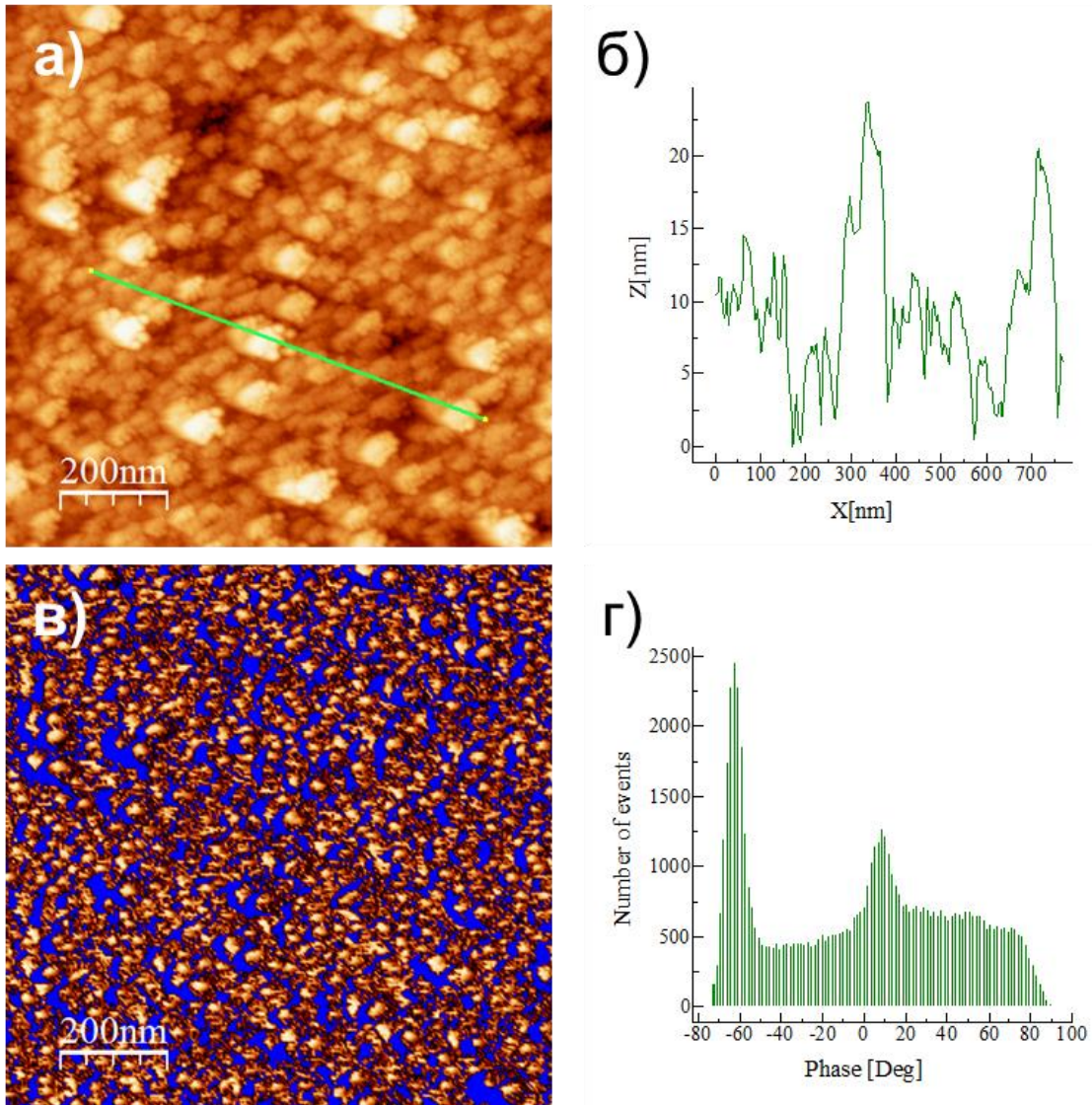
Попречни пресек приказан на слици 4.1.б, показује да се латерална величина појединачних и агломерисаних наночестица злата налази у опсегу од 25-50 nm, и да је њихова средња висина 10 nm (приближно 40 монослојева злата). Средња храпавост Au/GC површине износи 2,2 nm. Слика 4.1.в, је добијена истовременим снимањем истог домена површине Au/GC електроде у фазном начину рада. Када се са овакве фазне AFM слике одузме удео GC површине на којој нема депозита (плава позадина), јасно се могу видети наночестице злата. Хемијски контраст између депозита Au и GC подлоге постаје видљив. Са ове слике процењена покривеност која представља проценат GC површине прекривене депонованим острвима Au је  $(65 \pm 2)\%$ . Расподела фазног угла, слика 4.1.г, показује присуство две хемијски различите компоненте, злата и GC подлоге.

AFM слике површине PdAu/GC електроде добијене након спонтане депозиције Pd из раствора ( $2 \cdot 10^{-3}$  M PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на претходно припремљену Au/GC электроду у трајању од 30 минута, су дате на слици 4.2.

На слици 4.2.а, која приказује топографију површине, види се да су наночестице PdAu веће него у претходном случају. Попречни пресек, слика 4.2.б, показује да су PdAu наночестице веће у односу на наночестице Au.



**Слика 4.1.** AFM слике Au/GC електроде које приказују: а) топографију површине ( $z = 27$  nm); б) попречни пресек по линији приказаној на топографској слици; в) фазну AFM слику, на којој се види хемијска разлика између депонованих наночестица злата (тамно жуто) и стакластог угљеника (плаво), ( $z = 33$  Deg); г) расподела фазног помераја у току снимања по површини електроде.

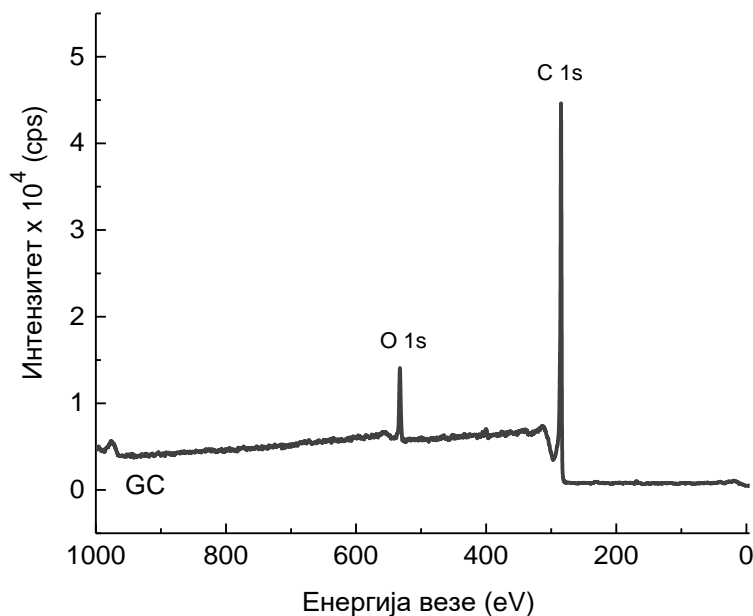


**Слика 4.2.** AFM слике PdAu/GC електроде које приказују: а) топографију површине ( $z = 39 \text{ nm}$ ); б) попречни пресек по линији приказаној на топографској слици; в) фазну AFM слику на којој се види хемијска разлику између депонованих PdAu наночестица (тамно жуто) и стакластог угљеника (плаво), ( $z = 151 \text{ Deg}$ ); г) расподела фазног помераја у току снимања по површини електроде.

Латерална величина PdAu наночестица је у опсегу од 25-75 nm, док је њихова средња висина 17 nm. Средња храпавост површине PdAu/GC електроде износи 4,1 nm, и она је значајно повећана у односу на Au/GC. Из одговарајуће фазне AFM слике, слика 4.2.в, процењено је да је покривеност GC подлоге депозитом око  $(70 \pm 2)\%$ . Расподела фазног угла, Слика 4.2.г, показује присуство три хемијски различите компоненте, наиме два пика Pd и Au, са раменом на већим фазним угловима, што одговара непокривеном делу GC подлоге.

#### 4.1.2. XPS спектри Au/GC и PdAu/GC електрода

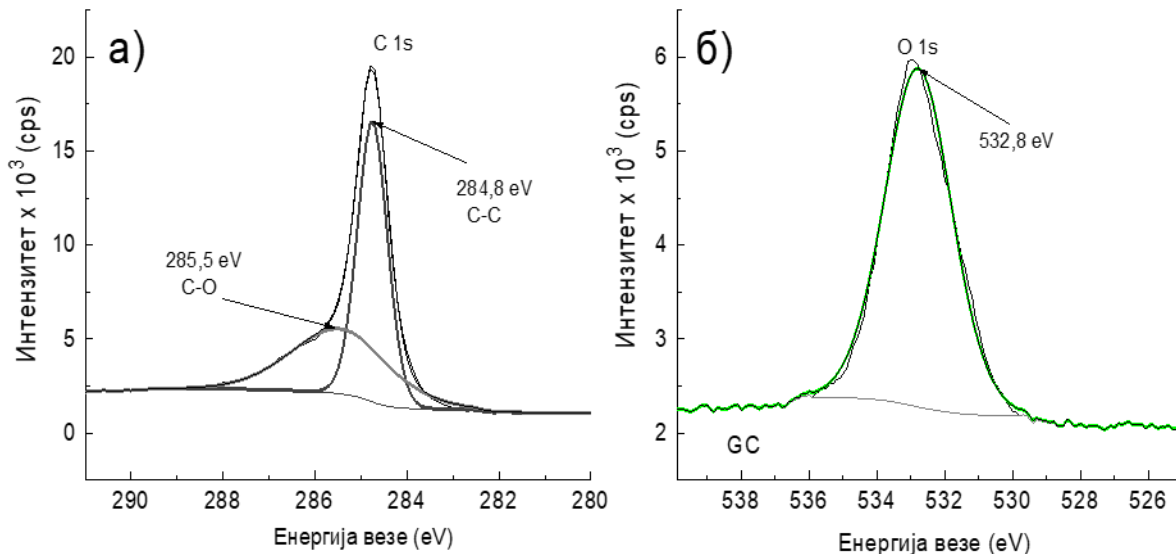
Прегледни спектар подлоге од стакластог угљеника снимљен у опсегу од 1000-0 eV је дат на слици 4.3. У спектру су, као што је и очекивано, присутна само два пика угљеника и кисеоника. Релативни однос интензитета ова два пика је такође у складу са очекивањима за GC подлогу. У спектру нема присуства било каквих нечистоћа, што значи да је узорак чисти стакласти угљеник.



Слика 4.3. Прегледни XPS спектар чистог GC-а.

Појединачни спектри високе резолуције за C 1s и O 1s су дати на слици 4.4. Детаљни спектар C 1s, слика 4.4.а, може се деконволуирати на две компоненте које одговарају различитим везама угљеника на површини GC супстрата. Пик већег интензитета на 284,8 eV, одговара C 1s пику ултра-чистог поликристалног графита [110], који одговара C-C угљеничној вези, док широки пик са максимумом интензитета на 285,5 eV одговара C-O вези [111]. Спектар

високе резолуције O 1s линије се састоји од само једне компоненте, слика 4.4.б, са максимумом интензитета на 532,8 eV. Ова компонента потиче од воде или од хидроксида [112] и у сагласности је са већ нађеном C-O везом на спектру угљеника поликристалног графита [110].



**Слика 4.4.** XPS спектри високе резолуције за GC: а) C 1s; б) O 1s.

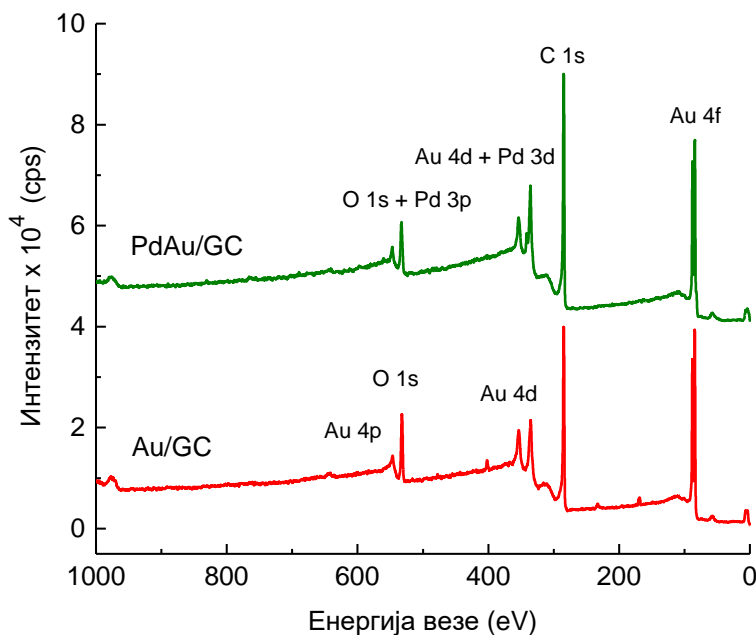
Прегледни XPS спектри Au/GC и PdAu/GC електрода добијених електрохемијском депозицијом злата у трајању од 10 минута и накнадном спонтаном депозицијом Pd у трајању од 30 минута, су дати на слици 4.5.

Спектри снимљени у опсегу од 1000-0 eV показују позиције свих фотоелектронских линија елемената од којих се састоје Au/GC и PdAu/GC електроде. У спектру су присутни пикови Au 4f и Au 4d, који потичу од наночестица злата депонованих на GC подлогу, Pd 3d који потиче од спонтано депонованог Pd, C 1s од подлоге од стакластог угљеника, и O 1s које потиче од оксида (хидроксида) и адсорбованог кисеоника. У односу на Au/GC, код PdAu/GC, Au 4d линија је преклопљена са Pd 3d, док је O 1s пик преклопљен са Pd 3p<sub>3/2</sub>. Спектри високих резолуција главних фотоелектронских линија присутних елемената за PdAu/GC и Au/GC, су дати на слици 4.6.

Спектар високе резолуције Au 4f линије злата за Au/GC электроду је дат на слици 4.6.а. Деконволуција Au 4f<sub>5/2</sub> и Au 4f<sub>7/2</sub> фотоелектронских линија показује да се свака састоји од само једне компоненте на 88,2 eV, односно 84,6 eV, које према литератури одговарају компонентама за монокристал злата Au(111) у свом металном стању [113,114]. Симетрични облик два Au 4f пика, као и њихова спин орбитална удаљеност од 3,7 eV [115], то додатно потврђује. За PdAu/GC, слика 4.6.б, енергије везе Au 4f<sub>5/2</sub> и Au 4f<sub>7/2</sub> су померене на ниже за

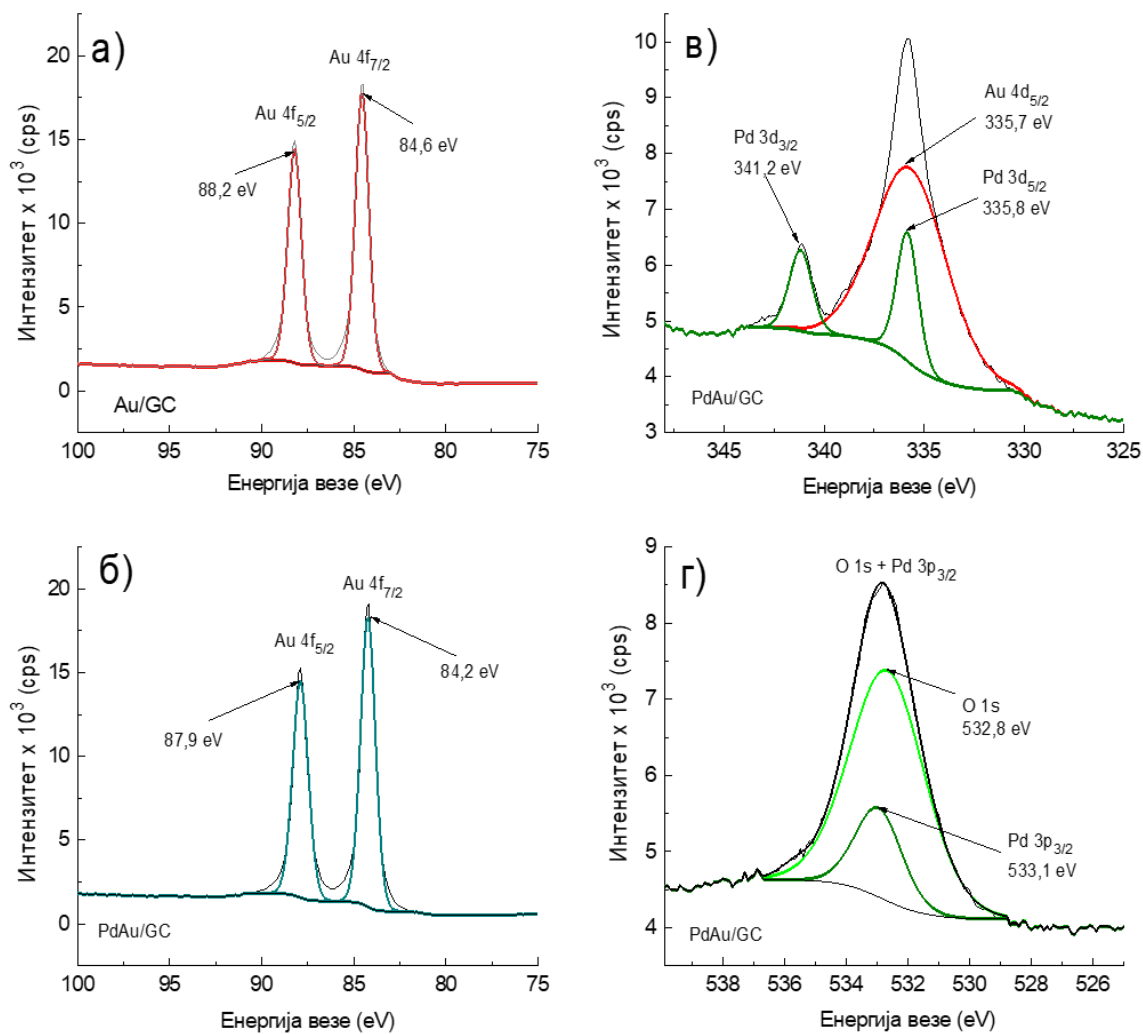


око 0,3 eV, у односу на чисто злато, што указује на утицај присуства Pd на електронско стање депонованих наночестица Au на GC подлози [116].



Слика 4.5. Прегледни спектри за Au/GC и PdAu/GC електроде.

Спектар високе резолуције Pd 3d, као главне XPS фотоелектронске линије паладијума, се делимично преклапа са Au 4d, и због тога је неопходно да се деконволуира на три компоненте: Pd 3d<sub>5/2</sub>, Au 4d<sub>5/2</sub> и Pd 3d<sub>3/2</sub>, као што је приказано на слици 4.6.в. Компонента Au 4d<sub>5/2</sub>, са позицијом на 335,7 eV, одговара металном злату [115]. Pd 3d<sub>3/2</sub> линија, са енергијом везе на 341,2 eV, одговара или Pd у металном стању [117,118], или делимично оксидованом Pd, односно PdO/Pd, што је у сагласности са XPS подацима добијеним за Pd прах [118]. Поред тога, ова линија би се могла приписати вези Pd/Au, где је Pd депонован на злато са покривеношћу мањом од пуног слоја [119]. Pd 3d<sub>5/2</sub> линија на 335,8 eV такође одговара и поликристалном Pd и монокристалном Pd(111) у металном стању, а може се повезати и са PdO<sub>ads</sub>, где је кисеоник или адсорбован или хемисорбован на Pd наночестицама [120]. Спин орбитална удаљеност између две Pd 3d компоненте је 5,3 eV, што је у сагласности са експерименталним подацима за метални Pd [117], као и за PdO [121]. Спектар високе резолуције O 1s линије, слика 4.6.г, је деконволуиран на две компоненте: једну већег интензитета на 532,8 eV и другу мању на 533,1 eV. Линија већег интензитета је иста као O 1s на чистом поликристалном графиту (слика 4.4.б) и потиче од воде или хидроксида [112]. Компонента мањег интензитета одговара Pd 3p<sub>3/2</sub> линији, може се приписати или интерметалном једињењу Pd<sub>3</sub>Au, слично као за Pd<sub>3</sub>Me једињења [122], или металном Pd, или делимично оксидованом PdO/Pd као што је већ наглашено за Pd 3d.



**Слика 4.6.** XPS спектри високе резолуције: а) Au 4f за Au/GC; б) Au 4f за PdAu/GC; в) Au 4d + Pd 3d; г) O 1s + Pd 3p<sub>3/2</sub>.

У табели 4.1. дати су атомски проценти израчунати помоћу детаљних спектра за Au/GC и PdAu/GC електроде. С обзиром да атомски проценат Au опада са 1,2% на 1,0% додавањем Pd, може се закључити да се паладијум делимично депонује на већ присутно злато.

**Табела 4.1.** Атомски проценти елемената за Pt/GC и PdPt/GC.

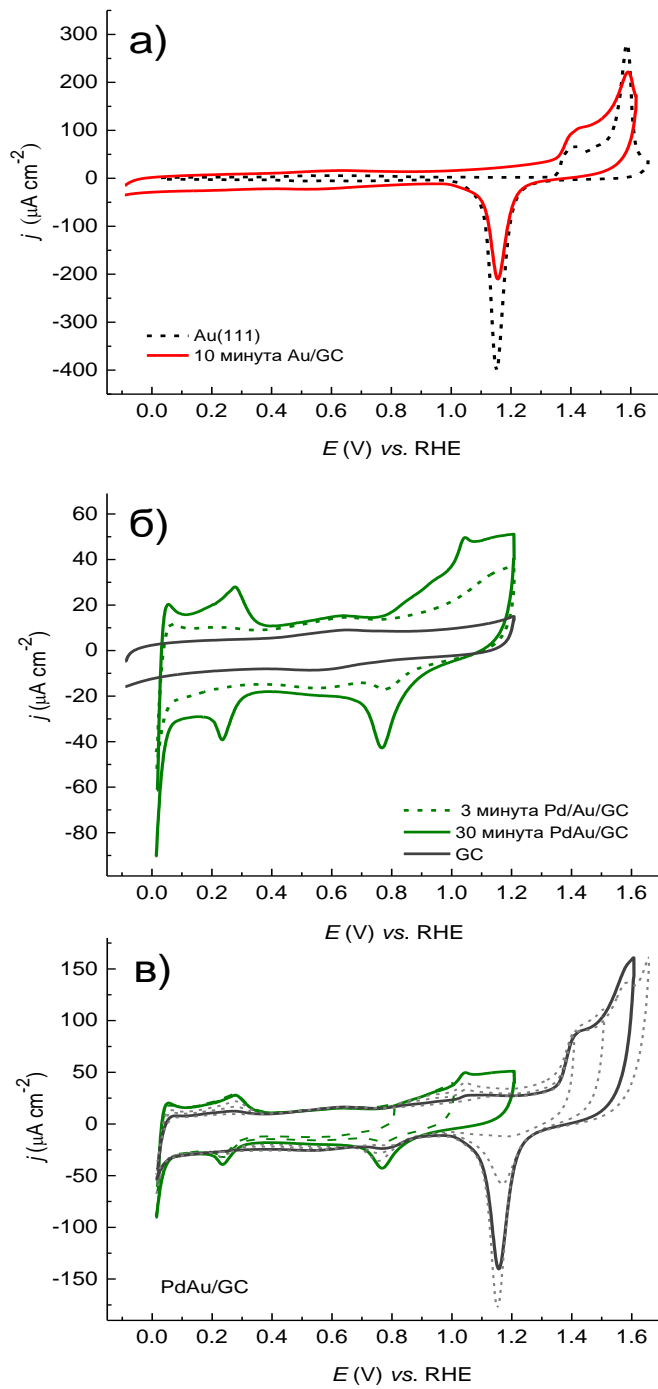
Линија	Au/GC At%	PdAu/GC At%
C 1s	87,5 ± 0,1	85,5 ± 0,1
O 1s	11,3 ± 0,1	12,3 ± 0,1
Au 4f <sub>7/2</sub>	1,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Pd 3d <sub>5/2</sub>		1,2 ± 0,1

#### 4.1.3. Циклична волтаметрија Au/GC и PdAu/GC електрода

Циклични волтамограми Au/GC и PdAu/GC електрода у раствору 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, добијени након 10 минута електрохемијске депозиције Au на GC, и након спонтане депозиције Pd у трајању од 3 и 30 минута су дати на слици 4.7. Поређења ради, циклични волтамограми чистог GC и Au(111) у истом раствору су такође дати. Поређењем CV кривих за Au/GC и монокристалне Au(111) електроде на нижим потенцијалима, слика 4.7.а, види се да је област потенцијала двојног слоја за Au/GC широка у односу на Au(111) электроду, што указује на утицај GC подлоге. На вишим потенцијалима, карактеристични пикови за оксидацију/редукцију злата за Au/GC электроду се поклапају са истим пиковима на цикличним волтамограмима за монокристалну Au(111) электроду.

Главни редукциони пик на око 1,15 V, као и одговарајући оксидациони пикови су типични за оксидацију/редукцију Au(111) [123]. Међутим, широко раме у области потенцијала од 1,35 V до 1,5 V указује на присуство већег броја степеница на Au/GC у односу на Au(111). То доводи до закључка да је оријентација површине депонованих наночестица (111), док ивице поприлично високих наночестица (према анализи AFM слика), доприносе повећању броја степеница. Наелектрисање израчунато из пика редукције Au оксида за Au/GC је 306 μC/cm<sup>2</sup>, а за Au(111) је 444 μC/cm<sup>2</sup>. Из односа ове две вредности добија се да је покривеност GC подлоге са депонованим Au наночестицама 68%, што је у доброј сагласности са покривенишћу добијеном из фазних AFM слика (слика 4.2.а).

Циклични волтамограми PdAu/GC електрода, добијени након урањања претходно припремљене 10 минута Au/GC електроде у раствор који садржи паладијум спонтано депонован у трајању од 3 и 30 минута, су дати на слици 4.7.б. Циклични волтамограм чисте GC подлоге је такође дат за поређење. На волтамограмима се могу видети пикови карактеристични за оксидацију/редукцију Pd, као и пикови адсорпције/десорпције водоника на паладијуму, што потврђује присуство депонованог Pd на Au/GC електроди [124].



**Слика 4.7.** Циклични волтамограми снимљени у 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  са брзином промене потенцијала од 50 mV/s: а) 10 минута Au/GC и Au(111); б) различите PdAu/GC добијене депозицијом Pd у трајању од 3 и 30 минута; в) отварање позитивне границе потенцијала за 30 минута Pd/10 минута Au/GC.

Покривеност Au/GC електроде са депонованим Pd се може израчунати из односа наелектрисања за адсорпцију водоника на добијеним PdAu/GC електродама и наелектрисања за адсорпцију водоника на чистој поликристалној електроди Pd ( $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [125]). Израчуната наелектрисања су:  $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  и  $110 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , за 3 мин PdAu/GC и 30 мин PdAu/GC, што даје покривености од 17% и 48%, редом.

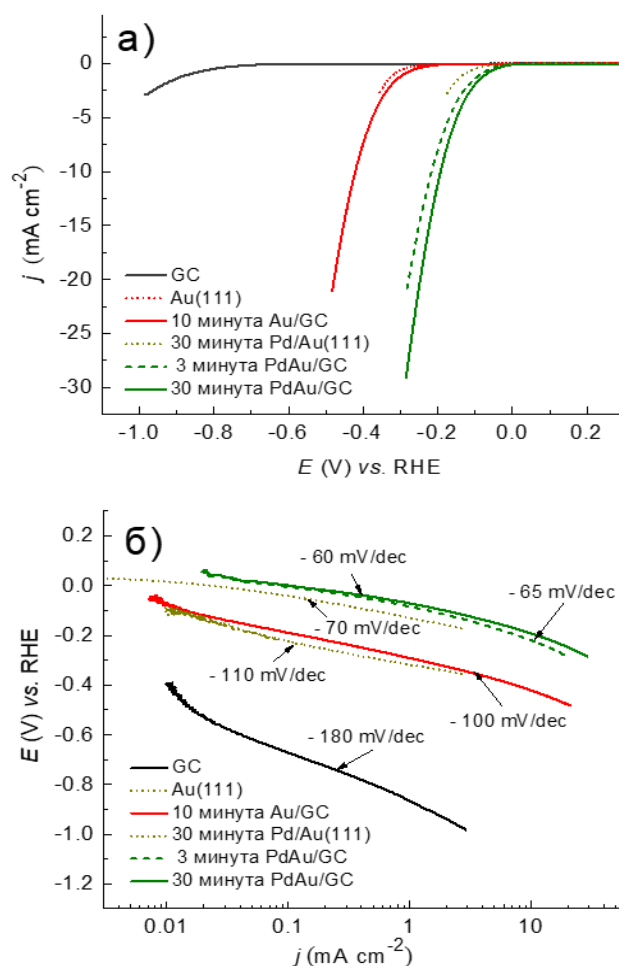
Поређењем резултата добијених из AFM слика и цикличних волтамограма, може се видети да је за PdAu/GC электроду добијену након депозиције 30 мин Pd на 10 мин Au/GC, укупна покривеност GC подлоге са PdAu наночестицама 70% (слика 4.2.в), што је само мало више од покривености наночестицама злата од 65% за 10 мин Au на GC (AFM фазна слика, CV, слика 4.7.а). Узимајући у обзир да се за исту PdAu/GC электроду, покривеност од 48% добија за сам Pd (AFM фазна слика), може се закључити да се спонтана депозиција Pd одвија углавном на претходно депонованим Au острвима (на површини острва, као и на њиховим ивицама) уместо на преосталим слободним местима на површини GC-а.

Слика 4.7.в показује цикличне волтамограме PdAu/GC, добијене након спонтане депозиције Pd у трајању од 30 минута на 10 мин Au/GC, снимане узастопно са отварањем горње границе потенцијала од 0,8 V све до горње границе потенцијала од 1,65 V. Редукциони пик на потенцијалу око 0,75 V потиче од редукције оксида Pd, док редукциони пик на око 1,15 V потиче од редукције Au. Са отварањем позитивне границе потенцијала до 1,65 V, густина струје за пикове оксидације/редукције Pd, као и за адсорпцију/десорпцију водоника се смањује, што указује на делимично растварање паладијума на вишим потенцијалима [126].

#### 4.1.4. Реакција издвајања водоника на Au/GC и PdAu/GC електродама

Линеарни волтамограми за HER на PdAu/GC електроди и одговарајући Тафелови дијаграми су дати на слици 4.8. Такође, за поређење су дате LSV криве и Тафелови дијаграми за чист GC, Au(111), као и за 30 минута Pd/Au(111) електроде. GC електрода је слабо активна за HER, али када је модификована наночестицама злата, њена активност се повећава и може се поредити са активношћу монокристала Au(111), слика 4.8.а. Када се таква Au/GC електрода даље модификује са спонтано депонованим паладијумом, добијена PdAu/GC електрода показује значајно повећану активност, чак већу од одговарајуће биметалне Pd/Au(111) електроде [124].

Реакција издвајања водоника на GC почиње на вишим наднапонима и одиграва се са малом брзином. Почетни потенцијал за HER, односно потенцијал на коме почиње издвајање водоника може се одредити са LSV кривих. Почетни потенцијал за HER на чистом GC је око -0,65 V, што је у сагласности са литературним подацима за различите угљеничне подлоге у киселој средини [37,127]. Почетни потенцијал од -0,09 V за 10 мин Au/GC је сличан почетном потенцијалу за чисту Au(111), иако је њена активност за исту густину струје од  $-2,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , боља него за чисту Au(111) за приближно 20 mV (-0,33 V за 10 мин Au/GC электроду у поређењу са -0,35 V за Au(111)).



**Слика 4.8.** HER на 10 минута Au/GC и на различитим Pd/10 минута Au/GC електродама:  
 а) LSV криве снимљене у 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са брзином промене потенцијала од 10 mV/s;  
 б) одговарајући Тафелови дијаграми.

Након спонтане депозиције Pd у трајању од 3 и 30 минута на 10 мин Au/GC электроду, са LSV кривих се добија исти почетни потенцијал од око 0,0 V, што одговара термодинамичком редукционом потенцијалу протона. То указује на значајну активност оваквих PdAu/GC електрода. Потенцијали за издвајање водоника за исту густину струје од -2,0 mA/cm<sup>2</sup> за биметалну 30 минута Pd/Au(111), 3 минута Pd 10 минута Au/GC и 30 минута Pd/10 минута Au/GC су -0,16 V, -0,12 V и -0,1 V, редом. Ово указује да је испитивана PdAu/GC електрода активнија него одговарајућа биметална Pd/Au(111). Разлог за вишу активност PdAu/GC наноструктура које садрже више Pd (30минPd/10минAu/GC наспрам 3минPd/10минAu/GC) је вероватно присуство већег броја површински активних места на којима је фаворизована адсорпција H на Pd [128,129].

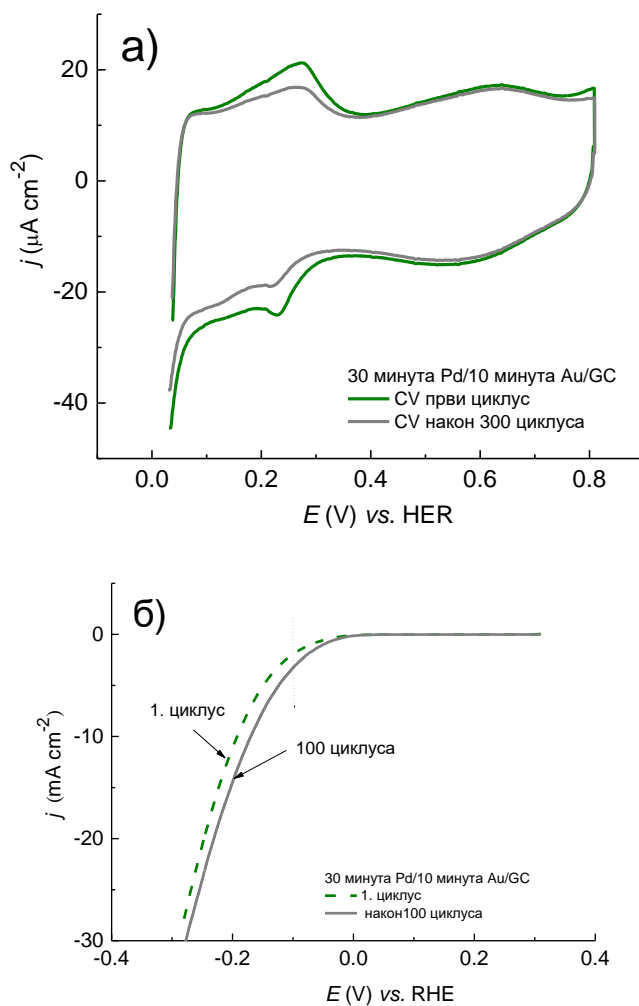
Наиме, за исти број наночестица Au на 10 мин Au/GC (на основу AFM слика), величина PdAu наночестица се повећава са повећањем садржаја Pd, што доводи до повећања броја ивица на којима је фаворизована адсорпција водоника, и самим тим и повећана активност за HER. Поред тога, најбоља активност је добијена када је покривеност GC подлоге са депонованим наночестицама Au 65% (добијено са АФМ слика), или 68% као што је добијено из цикличне волтаметрије CV (слика 4.7.6). У раду [124], за биметалне Pd/Au(111) електроде, највећа активност за издвајање водоника се добија када је покривеност подлоге од злата са наночестицама Pd у опсегу од 24% до 44% (3 и 30 минута спонтане депозиције наночестица Pd на Au(111)). За електроде које се састоје од PdAu легура, активност за HER зависи од односа Au и Pd. Највећа активност се добија када легуре садрже 60% до 70 at% Au, и смањује се са повећањем удела злата до 100 at% Au, што указује на то да је активност за HER у корелацији са присуством Pd мономера, који се добијају разблаживањем Pd са Au [78].

Тафелови дијаграми за HER на испитиваним површинама су приказани на слици 4.8.б. Тафелов нагиб за GC електроду има највећу вредност од -180 mV/dec, што указује на спору брзину реакције. Веће вредности Тафелових нагиба (> -120 mV/dec) су уобичајене за угљеничне материјале и зависе од врсте, температуре, као и од припреме угљеничних материјала [37,127,130]. Тафелов нагиб за модификоване GC електроде се мења од -110 mV/dec за Au/GC електроде до -60 mV/dec за PdAu/GC, што указује на промену механизма издвајања водоника са додатком Pd. Слични Тафелови нагиби -110 mV/dec за чисту монокристалну Au(111) и -100 mV/dec за 10 минута Au/GC електроде, указују да се реакција издвајања водоника одиграва кроз Фолмер–Хејровски механизма у оба случаја, као што је дискутовано у референци [124]. Ове вредности су такође у сагласности са вредностима добијеним за наночестице злата на стакластом угљенику у раствору 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [50]. Различите вредности Тафеловог нагиба (од -60 mV/dec до -120 mV/dec) су добијене за различите електроде базиране на злату [50,130], укључујући поликристално Au [131], као и различите монокристале Au [132]. Тафелов нагиб од -65 mV/dec, добијен за издвајање водоника на 30 минута Pd/10 минута Au/GC је близу нагиба од -70 mV/dec, који је добијен за одговарајућу биметалну Pd/Au(111) електроду у раствору 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ове вредности указују да се реакција издвајања водоника одиграва кроз механизам Фолмера–Хејровског са спорим Фолмеровим ступњем.

Активност добијених PdAu наночестица на подлози од стакластог угњеника за реакцију издвајања водоника и предложени механизам реакције се могу упоредити са сличним системима који се састоје од биметалних PdAu електрода и различитих PdAu наночестица на подлогама од угљеничних материјала. Добијени резултати су у сагласности са активношћу и предложеним механизмом реакције за биметалне Pd/Au(111) електроде [124]. Фолмер–Хејровски механизам, предложен за овај систем, је у сагласности са претпоставком да су Pd мономерни селективни за овај механизам [78]. Са друге стране, биметални AuPd нанокластери на подлози од графитног карбон нитрида су показали почетни потенцијал од -0,03 V, и Тафелов нагиб од -47 mV/dec [79].

#### 4.1.5. Стабилност PdAu/GC електроде

Стабилност најактивније 30 мин Pd/10 мин Au/GC електроде је испитивана континуалним циклизирањем, као и узастопним снимањима поларизационих кривих за издвајање водоника, што је илустровано на слици 4.9.

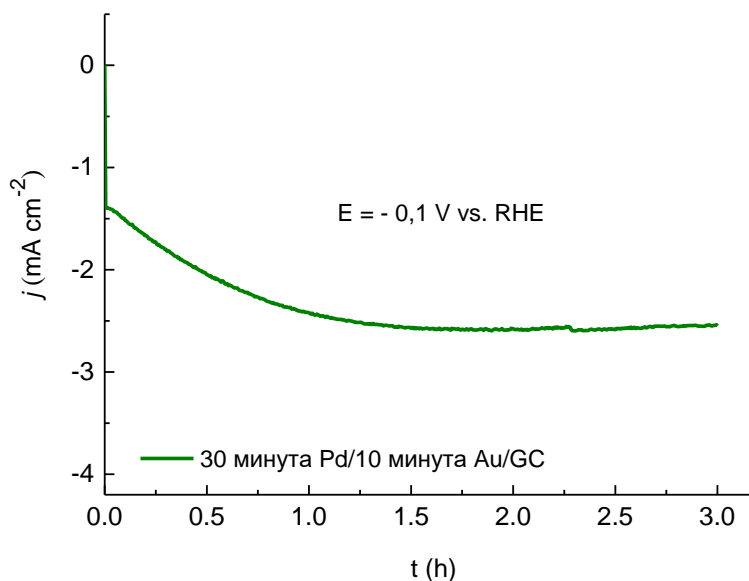


**Слика 4.9.** Тест стабилности за 30 минута Pd/10 минута Au/GC у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а) продужено циклизирање са брзином промене потенцијала од 50 mV/s; б) LSV поларизационе криве за HER снимљене са брзином промене потенцијала од 10 mV/s.

Мерења активности и стабилности хроноамперометријом су изведена у раствору 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на константном примењеном потенцијалу од -0,1 V, у току сталног ротирања



електроде са брзином обртаја од 2500 rpm. СА криве су снимане у току 3 часа, што је приближно исто трајање мерења као у претходном случају продуженог циклизирања. Резултат је приказан на слици 4.10., и показује стабилну активност 30 min Pd/10 min Au/GC електроде за реакцију издвајања водоника у току 3 часа.



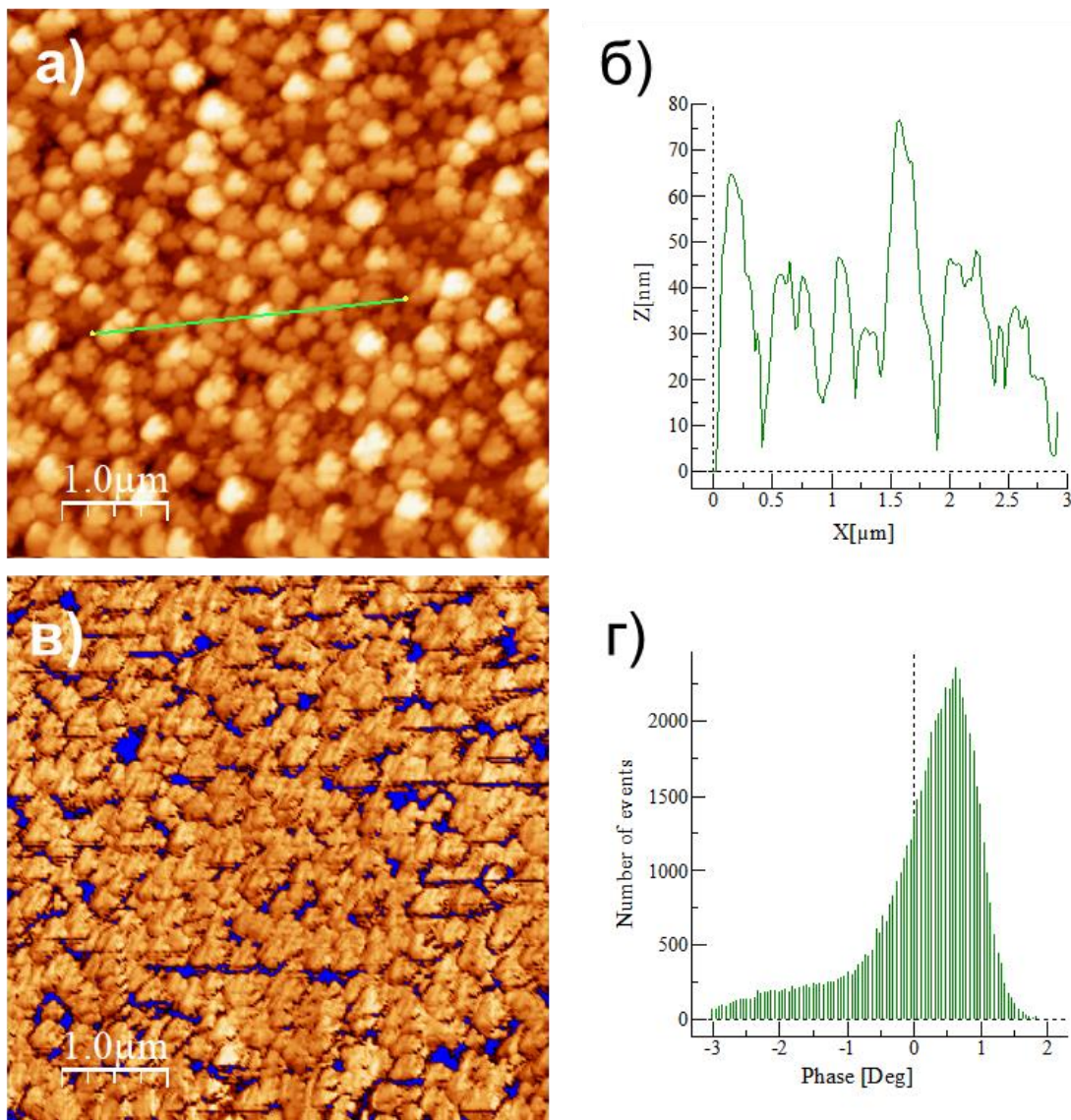
Слика 4.10. Хроноамперометријска мерења за 30 минута Pd/10 минута Au/GC у 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на константном примењеном потенцијалу од -0,1 V.

## 4.2. PdPt на стакластом угљенику

### 4.2.1. AFM слике површина Pt/GC и PdPt/GC електрода

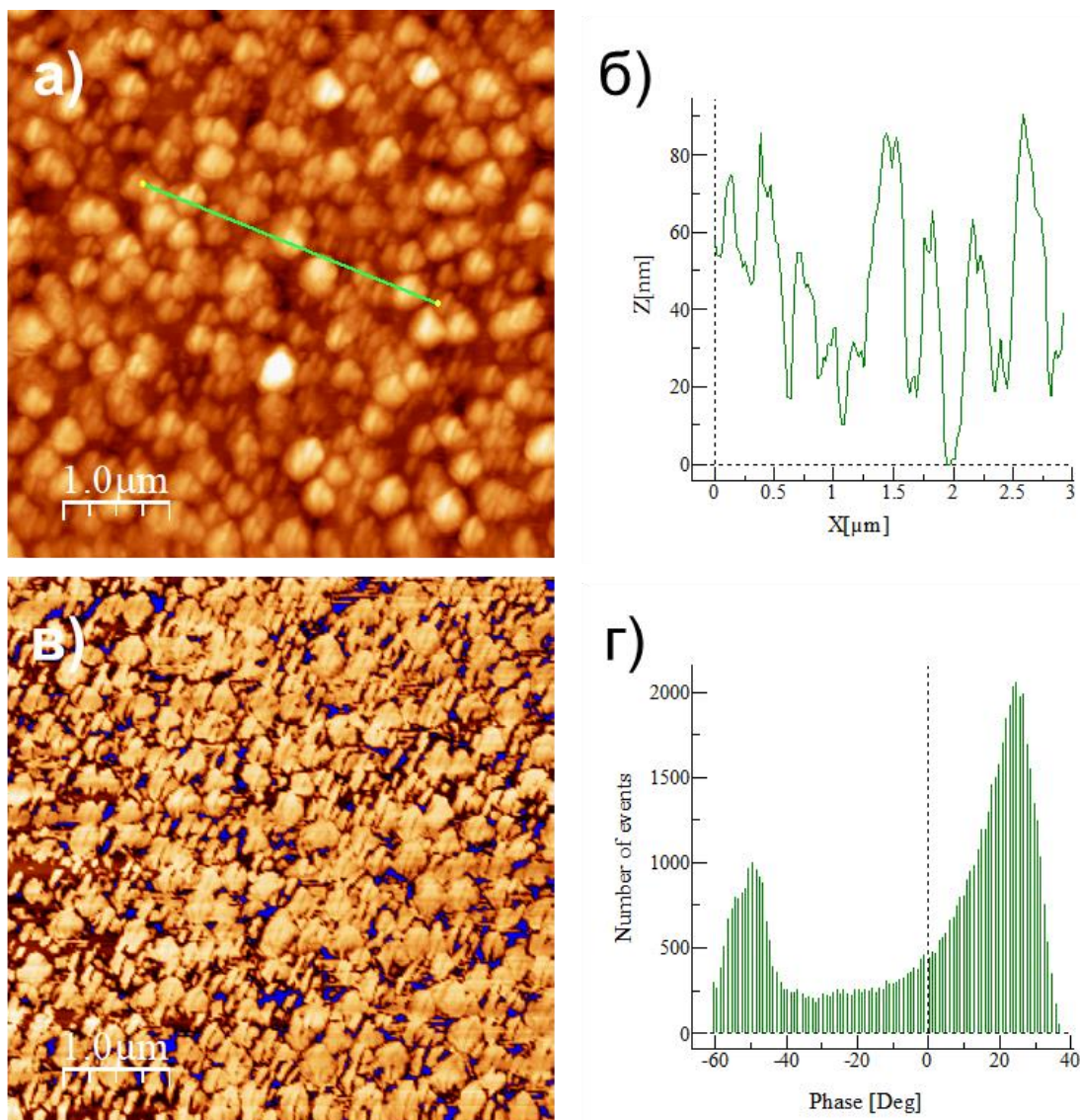
AFM слике површине Pt/GC електроде добијене након електрохемијске депозиције из раствора ( $10^{-4}$  M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) у трајању од 60 минута су приказане на слици 4.11.

Топографија површине Pt/GC електроде је приказана на слици 4.11.а. Са попречног пресека дуж линије приказане на топографској слици, слика 4.11.б, се види да је средња латерална величина појединачних и агломерисаних Pt наночестица у опсегу од 50 - 200 nm, док је средња висина наночестица 48 nm. Средња површинска храпавост је 15,3 nm.



**Слика 4.11.** AFM слике површине Pt/GC електроде: а) топографија површине ( $z = 110$  nm); б) попречни пресек дуж линије приказане на топографској слици; в) фазна слика ( $z = 3,7$  Deg); г) расподела фазног помераја, која показује присуство хемијски различитих компонената на површини електроде.

На фазној АФМ слици, приказаној на слици 4.11.в, се види контраст између GC подлоге и депозита, одакле је процењено да је покривеност GC подлоге депонованим Pt наночестицама ( $89 \pm 2$ )%. Расподела фазног помераја, слика 4.11.г, показује само један пик, који одговара депонованој платини, и раме пика које одговара непокривеном делу површине GC подлоге.



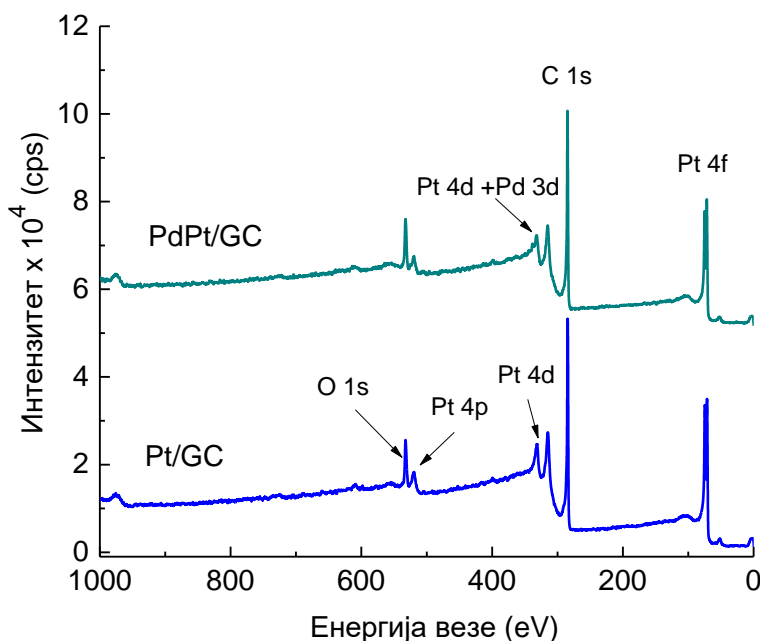
**Слика 4.12.** AFM слике површине PdPt/GC електроде: а) топографска слика ( $z = 110 \text{ nm}$ ); б) попречни пресек дуж линије приказане на топографској слици; в) фазна слика ( $z = 3,7 \text{ Deg}$ ); г) расподела фазног помераја, која приказује присуство две хемијски различите компоненте, паладијума и платине.

AFM слике површине PdPt/GC електроде, добијене додатним спонтаним депоновањем паладијума из раствора ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ M PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) на претходно припремљену Au/GC электроду, у трајању од 10 минута су приказане на слици 4.12.

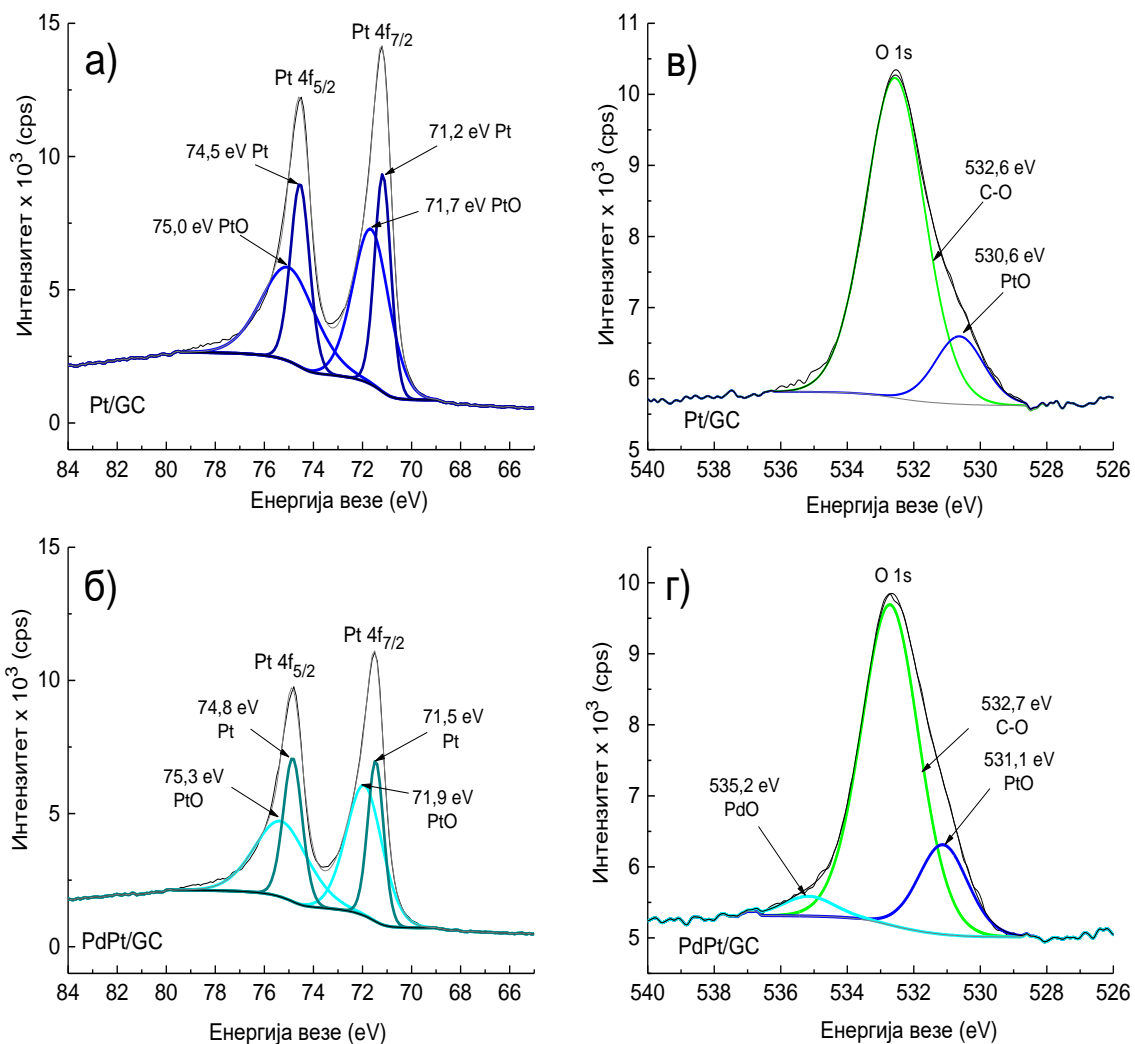
Топографска слика површине је приказана на слици 4.12.а. Средња храпавост површине је 15,6 nm, мало мања него у претходном случају, што значи да додатна спонтана депозиција Pd на Pt/GC има поравнавајући ефекат, односно да смањује површинску храпавост. Са попречног пресека, слика 4.12.б, се види да су PdPt наночестице веће него у претходном случају и да је латерална величина у опсегу од 100 – 300 nm, а висина од 20 – 80 nm. Са фазне слике, слика 4.12.в, је процењено да је покривеност GC подлоге PdPt наночестицама ( $91 \pm 2$ )%, што је мало веће него у претходном случају. Расподела фазног помераја, слика 4.12.г, показује присуство две хемијски различите компоненте, које се могу приписати паладијуму и платини, с обзиром на пуну покривеност GC подлоге депонованим наночестицама.

#### 4.2.2. XPS спектри Pt/GC и PdPt/GC електрода

Прегледни XPS спектри за Pt/GC и PdPt/GC електроде су дати на слици 4.13. На спектру за Pt/GC электроду се виде Pt 4f, C 1s, Pt 4d, O 1s и Pt 4p пикови, што потврђује да се електрода састоји од елемената Pt, C и O. На спектру за PdPt/GC электроду се поред ових линија може запазити и да је један од Pt 4d пикова знатно шири са неправилним обликом. Присутно „раме“ на пику потиче од Pd 4d линије која се налази на приближној позицији, што потврђује присуство елемената Pt, Pd, C, и O на површини PdPt/GC електроде. Осим ових елемената који су и очекивани, у оба спектра нема присуства никаквих нечистоћа.



Слика 4.13. Прегледни XPS спектри за Pt/GC и PdPt/GC електроде.

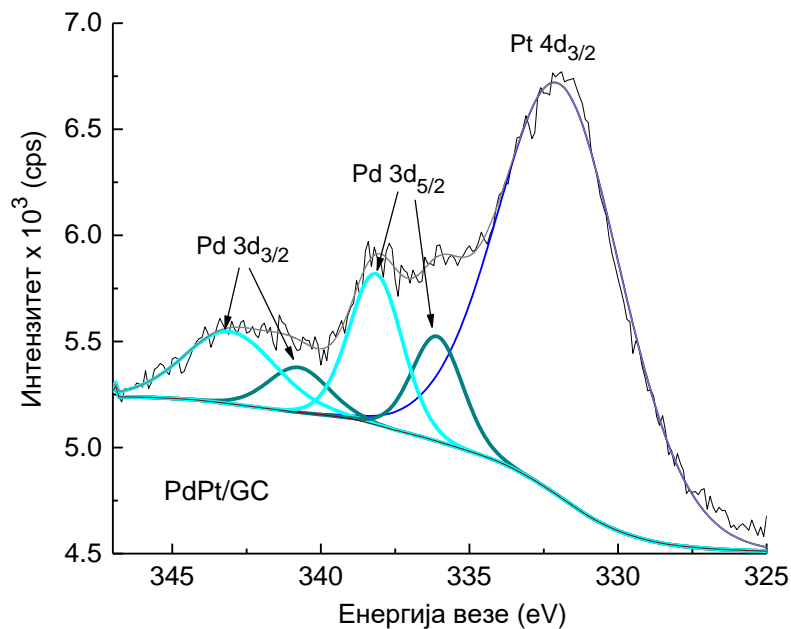


**Слика 4.14.** XPS спектри високе резолуције: а) Pt 4f за Pt/GC; б) Pt 4f за PdPt/GC; в) O 1s за Pt/GC; г) O 1s за PdPt/GC.

XPS спектри високе резолуције Pt 4f и O 1s, линија за Pd/GC и PdPt/GC електроде су дате на слици 4.14. Pt 4f линије, услед спин орбиталног цепања показују карактеристични дублет Pt 4f<sub>7/2</sub> и Pt 4f<sub>5/2</sub> пикова. Оба пика из дублета су даље деконволуирани на по две компоненте, које су по енергијама везе веома сличне за Pt/GC и PdPt/GC, слике 4.14.а и 4.14.б. Разлика између њих се огледа у томе што су због утицаја присуства Pd, интензитети нешто нижи, а енергије везе мало више за PdPt/GC него за Pt/GC. Компоненте на нижим енергијама везе (71,2 eV за Pt 4f<sub>7/2</sub> и 74,5 eV за Pt 4f<sub>5/2</sub> одговарају металној Pt [133], Pt монослоју [134], или наночестицама Pt [135]. Компоненте на вишим енергијама везе (71,7 eV за Pt 4f<sub>7/2</sub> и 75,0 eV за Pt 4f<sub>5/2</sub>) одговарају или Pt(OH)<sub>x</sub> или PtO [133-135]. Удео металне компоненте Pt је 63,2%,

док је удео PtO и/или PtOH 36,8%. На слици 4.14.в је дат спектар високе резолуције O 1s линије за Pt/GC, који се састоји из две компоненте. Компонента на 532,6 eV одговара адсорбованој води или адсорбованом кисеонику, док компонента на 530,6 eV, одговара или OH групи адсорбованој на наночестицама Pt или PtO [133-135]. O 1s пик за PdPt/GC, слика 4.14.г, поред две компоненте на скоро идентичним позицијама, као и у случају Pt/GC, има и трећу компоненту на 535,2 eV, која одговара преклопљеној Pd 3p<sub>3/2</sub> линији, која највероватније потиче од везе Pd са Pt или од PdO [121].

Слика 4.15. приказује спектар високе резолуције Pd 3d који се састоји од дублета Pd 3d<sub>5/2</sub> и Pd 3d<sub>3/2</sub> преклопљених са Pt 4d<sub>3/2</sub> линијом за PdPt/GC електроду. Сваки Pd 3d пик је деконволуиран на по две компоненте, које су у вези са два оксидациона стања паладијума. Линије на нижим енергијама везе (Pd 3d<sub>5/2</sub> на 335,8 eV и Pd 3d<sub>3/2</sub> на 340,9 eV) одговарају металном Pd [117], док линије на већим енергијама везе (Pd 3d<sub>5/2</sub> на 338,0 eV и Pd 3d<sub>3/2</sub> на 342,6 eV) одговарају PdO<sub>x</sub> или Pd(OH)<sub>x</sub> [117,118]. Удео металног Pd је 43,7%, док је удео оксидованог Pd 56,3%.



**Слика 4.15.** XPS спектри високе резолуције Pd 3d и Pt 4d<sub>3/2</sub> за PdPt/GC.

Табела 4.2. показује атомске процене елемената за Pt/GC и PdPt/GC, израчунате из спектра високе резолуције. Однос између атомских процената Pt (4,8 At%) и Pd (0,8 At%) је  $6,0 \pm 0,1$ , што даје стехиометријски однос Pt : Pd од 6 : 1. На основу тога, PdPt/GC електрода, која показује највећу активност за издвајање водоника се може означити као PdPt<sub>6</sub>/GC. Удео Pt након додавања Pd опада са 5,6% на 4,8%, што се може објаснити тиме

да се паладијум депонује углавном на већ присутне наночестице платине, углавном по њиховој површини, што се одражава на интензитет Pt 4f линије Pt која се детектује XPS-ом.

**Табела 4.2.** Атомски проценти елемената за Pt/GC и PdPt/GC.

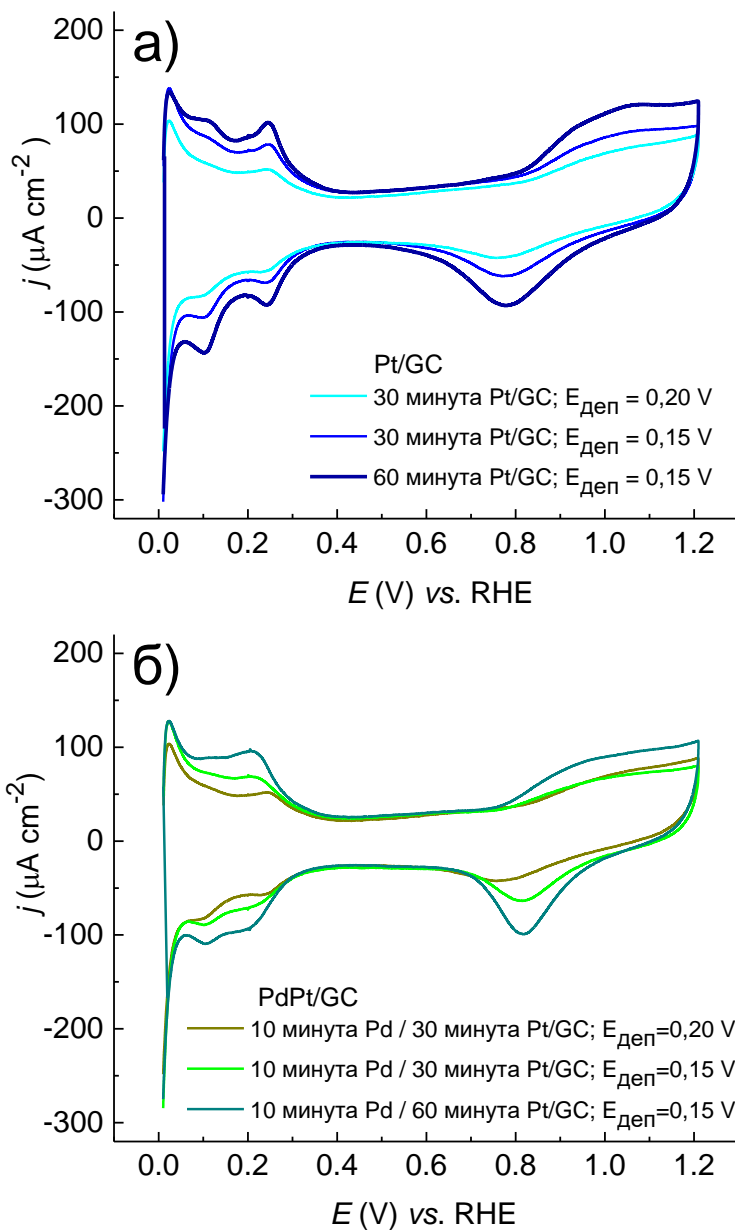
Линија	Pt/GC At%	PdPt/GC At%
C 1s	83,3 ± 0,1	8,4 ± 0,1
O 1s	11,1 ± 0,1	13,0 ± 0,1
Pt 4f <sub>7/2</sub>	5,6 ± 0,1	4,8 ± 0,1
Pd 3d <sub>5/2</sub>		0,8 ± 0,1

#### 4.2.3. Циклична волтаметрија Pt/GC и PdPt/GC електрода

На слици 4.16. су дати циклични волтамограми различитих Pt/GC и PdPt/GC електрода снимљених у области потенцијала од -0,20 V до 1,00 V. Циклични волтамограми Pt/GC електрода, добијених електрохемијском депозицијом платине на различитим константним примењеним потенцијалима (0,15 V и 0,20 V) у трајању од 30 минута и 60 минута, су дати на слици 4.16.a. У области потенцијала од 0,04 V до око 0,40 V, налазе се два реверзибилна анодна и катодна пика на око 0,10 V и 0,25 V, који потичу од јако и слабо адсорбованог водоника. На потенцијалима негативнијим од 0,04 V, почиње реакција издвајања водоника. У истој области потенцијала се одиграва и адсорпција/десорпција сулфатних анјона, што је у сагласности са цикличним волтамограмима поликристалне платине [136,137], као и наноструктурних платинских електрода [138] у киселом раствору који садржи сулфатне јоне. Променом потенцијала у катодном правцу, након области потенцијала двојног слоја, на око 0,50 V, почиње формирање оксида платине, које се наставља на вишим потенцијалима, док се редукација оксида платине одиграва променом потенцијала у супротном смеру. Редукациони пикови Pt оксида се за све електроде налазе на истом потенцијалу од око 0,57 V. Интензитети пикова реакција адсорпције/десорпције водоника и оксидације/редукције платине зависе од потенцијала и времена трајања Pt депозиције. За Pt/GC электроду, добијену након 30 минута депозиције на 0,15 V, добијају се веће густине струје, као и већа електрохемијски активна површина него за Pt/GC электроду добијену депозицијом Pt на 0,20 V, за исто време депозиције од 30 минута. За Pt/GC электроду добијену са дужим временом депозиције од 60 минута, на истом потенцијалу од 0,20 V, добијају се најизраженији пикови.

На слици 4.16.b су дати циклични волтамограми за PdPt/GC електроде, добијене након додатне спонтане депозиције Pd у трајању од 10 минута на три различите претходно припремљене Pt/GC електроде. Са додатком мале количине депозита Pd, циклични волтамограми се мењају у односу на PdPt/GC електроде. Реакције адсорпције/десорпције

водоника се одигравају у истим областима потенцијала, али са тенденцијом спајања два пика у један, што потврђује присуство паладијума. Као и код Pt/GC електрода, формирање оксида почиње на око 0,5 V и наставља се на вишим потенцијалима, док се редукциони пик појављује на око 0,61 V, мало позитивније него у случају Pt/GC електрода.

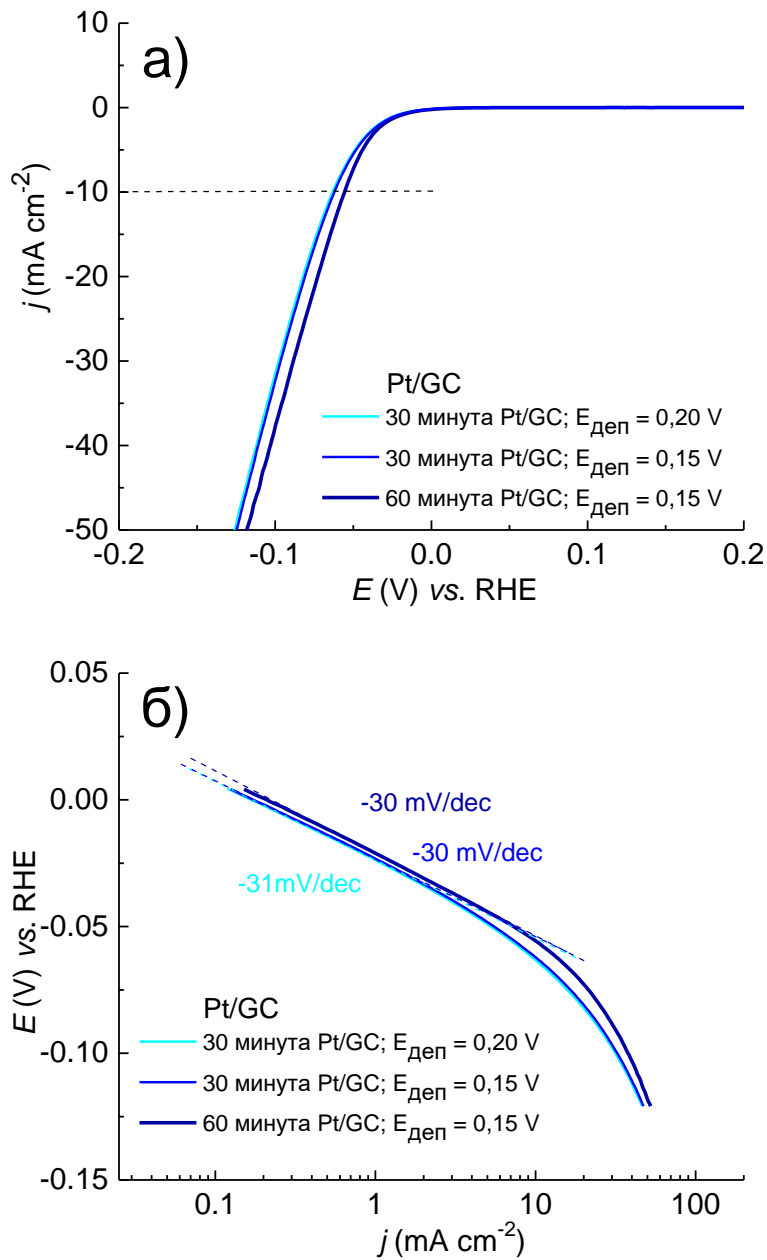


**Слика 4.16.** Циклични волтамограми различитих: а) Pt/GC; б) PdPt/GC електрода снимљени у раствору 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са брзином промене потенцијала од 50 mV/s.



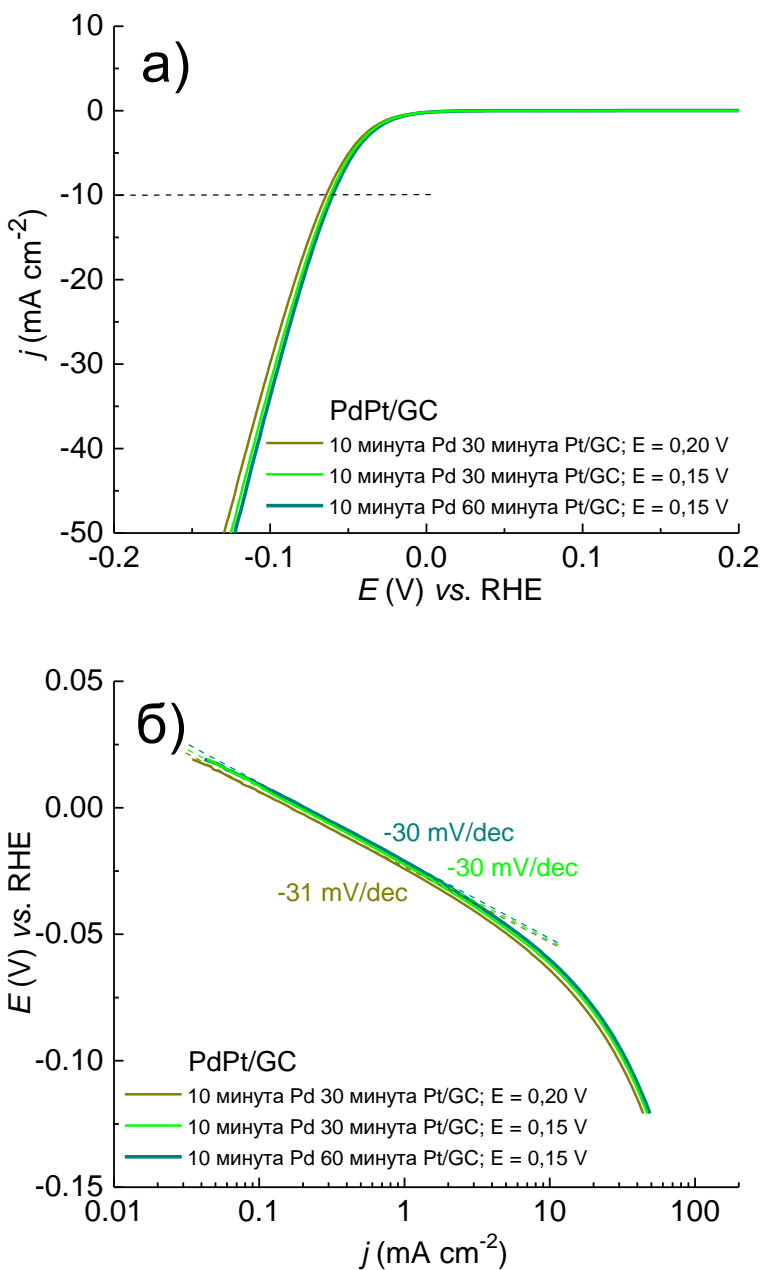
#### 4.2.4. Реакција издвајања водоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама

LSV криве за HER снимљене у раствору 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на различитим Pt/GC и PdPt/GC електродама, као и одговарајући Тафелови дијаграми су дати на сликама 4.17. и 4.18., редом.



Слика 4.17. а) LSV криве за: а) Pt/GC електроде са слике 4.16.а; б) Тафелови дијаграми.

Реакција издвајања водоника на свим испитиваним Pt/GC и PdPt/GC електродама почиње на око -0,050 V, што је близу вредности за термодинамички реверзибилни потенцијал за издвајање водоника. Потенцијали за исту дату густину струје се разликују за Pt/GC електроде добијене под различитим условима.



Слика 4.18. а) LSV криве за: а) PdPt/GC електроде са слике 4.16.б; б) Тафелови дијаграми.

На слици 4.17.a се може видети да је за Pt/GC електроде, добијене електрохемијском депозицијом Pt у трајању од 30 минута на потенцијалима депозиције од 0,15 V и 0,20 V, потенцијал за густину струје од 10 mA cm<sup>-2</sup>, је исти и износи -0,062 V, док је за Pt/GC электроду добијену електрохемијском депозицијом Pt на 0,020 V у трајању од 60 минута, тај потенцијал -0,055 V.

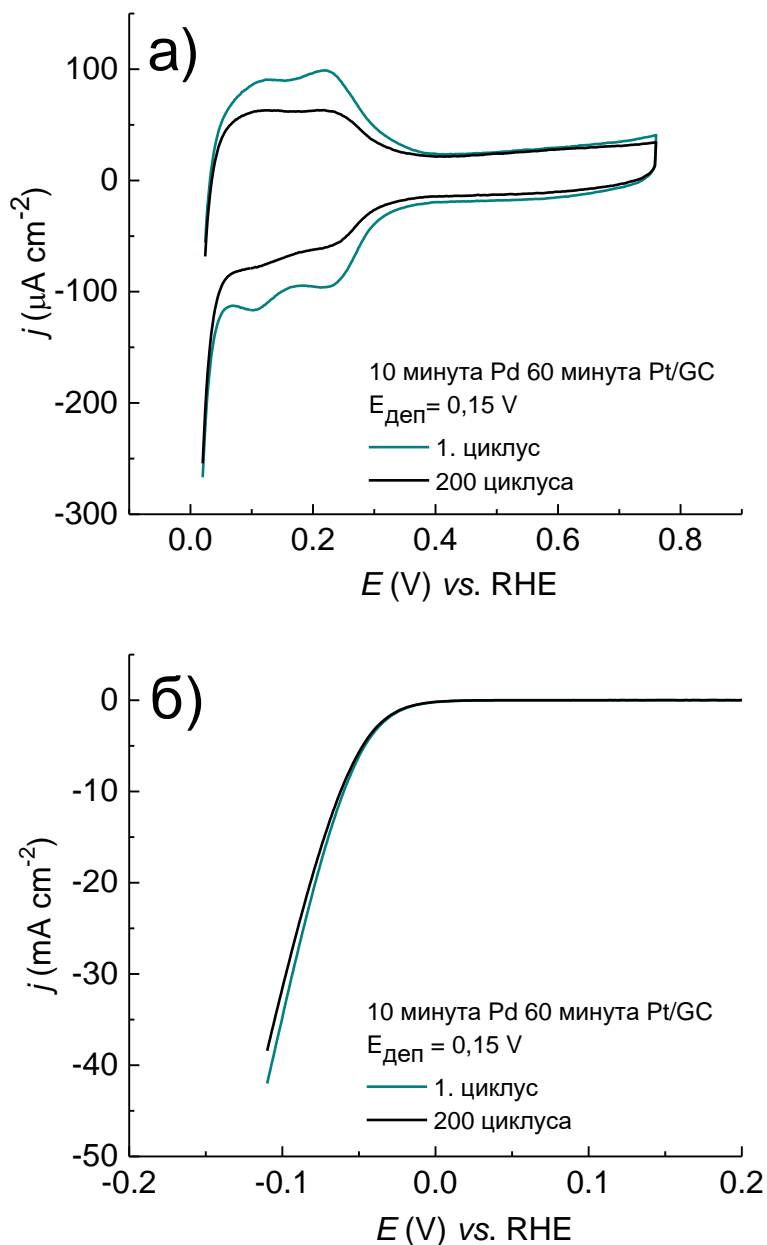
За PdPt/GC електроде, слика 4.18.a, добијене електрохемијском депозицијом Pt у трајању од 30 минута на потенцијалима депозиције од 0,15 V и 0,20 V и накнадном спонтаном депозицијом Pt у трајању од 10 минута, потенцијали за густину струје од 10 mA cm<sup>-2</sup> су -0,064 V и -0,063 V, редом. За PdPt/GC электроду, добијену депозицијом Pt на 0,20 V у трајању од 60 минута и накнадном спонтаном депозицијом Pt у трајању од 10 минута, тај потенцијал износи 0,059 V. На основу ових вредности се може закључити да је електрода, добијена електрохемијском депозицијом Pt на потенцијалу од 0,20 V, у трајању од 60 минута, најактивнија од свих Pt/GC и PdPt/GC испитиваних електрода за реакцију издвајања водоника. Поред тога, значајно је напоменути да додаток Pd не доприноси побољшању активности, као у претходном случају PdAu/GC система, већ напротив, благом смањењу. За све испитиване електроде добијен је Тафелов нагиб од око -30 mV/dec, слике 4.17.б и 4.18.б, што указује да је Фолмерова реакција први ступањ, која је праћена реакцијом Тафела, односно да се реакција издвајања водоника одвија кроз механизам Фолмер – Тафел.

Од испитиваних Pt/GC и PdPt/GC електрода, оне најактивније за реакцију издвајања водоника у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, су показале активност за густину струје од 10 mA cm<sup>-2</sup>, приближну активности комерцијалне Pt/C електроде (E = -0,034 V) [139], а већу од активности поликристалне платине (E = -0,060 V) [137]. Као и у овом случају, додаток наночестица Pd електроди од поликристалне платине је допринео благом смањењу активности биметалних Pd/Pt(poly) електрода (E = 0,067 V) [137]. Сличну или мало бољу активност су показале електроде од различитих Pt наночестица на другим угљеничним подлогама [140-146].

#### 4.2.5. Стабилност PdPt/GC електроде

Стабилност најактивније 10 минута Pd/60 минута Pt/GC електроде је испитивана циклизирањем, као и узастопним снимањима поларизационих кривих за издвајање водоника, што је илустровано на слици 4.19.

Циклични волтамограми, снимљени у току континуалног циклизирања у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са брзином промене потенцијала од 50 mV/s, у области потенцијала од 0,03 до 0,8 V, су дати на слици 4.19.a. Волтамограми показују благо смањење, а затим стабилизацију густине струје у области адсорпције/десорпције водоника у току 200 циклуса. Пошто у тој области

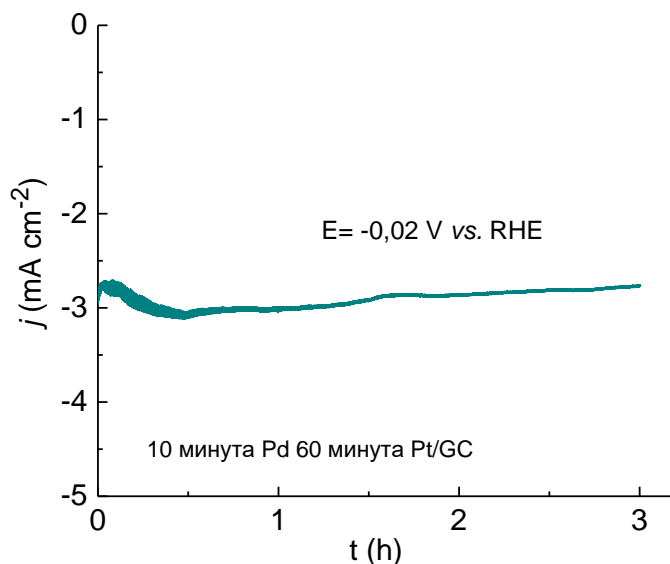


**Слика 4.19.** Тест стабилности за 10 минута Pd/60 минута Pt/GC у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а) продужено циклизирање са брзином промене потенцијала од 50 mV/s; б) LSV поларизационе криве за HER снимљене са брзином промене потенцијала од 10 mV/s.

потенцијала нема растварања Pd [126], највероватније је да у току циклизирања потенцијала долази до реорганизације површинских места на којима се налази Pd, што у овом случају

доводи до благог смањења активности за издвајање водоника, супротно од претходног случаја PdAu/GC.

Узастопна снимања LSV поларизационих кривих, слика 4.19.б, су изведена под истим условима, само са брзином промене потенцијала од 10 mV/s. Након првог циклуса, густине струје су се благо смањивале до успостављања стабилних поларизационих кривих, са густинама струје нешто нижим него у првом циклусу.



**Слика 4.20.** Хроноамперометријска мерења за 10 минута Pd/60 минута Pt/GC у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на константном примењеном потенцијалу од -0,02 V.

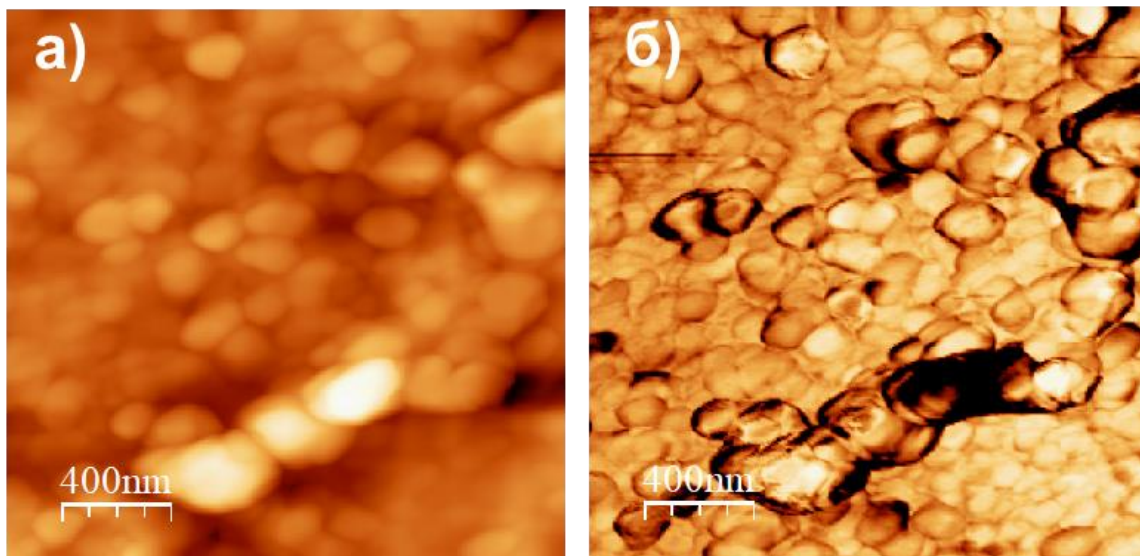
Мерења стабилности хроноамперометријом су изведена у раствору 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на константном примењеном потенцијалу од -0,02 V, у току сталног ротирања електроде са брзином обртаја од 2500 rpm. CA криве су снимане у току 3 часа, што је приближно исто трајање мерења као у претходном случају продуженог циклизирања. Резултат је приказан на слици 4.20., и показује стабилну активност 10 минута Pd/60 минута Pt/GC електроде за реакцију издвајања водоника у току 3 часа.

### 4.3. PdAu на графену

#### 4.3.1. AFM слике површина Au/rGO и PdAu/rGO електрода

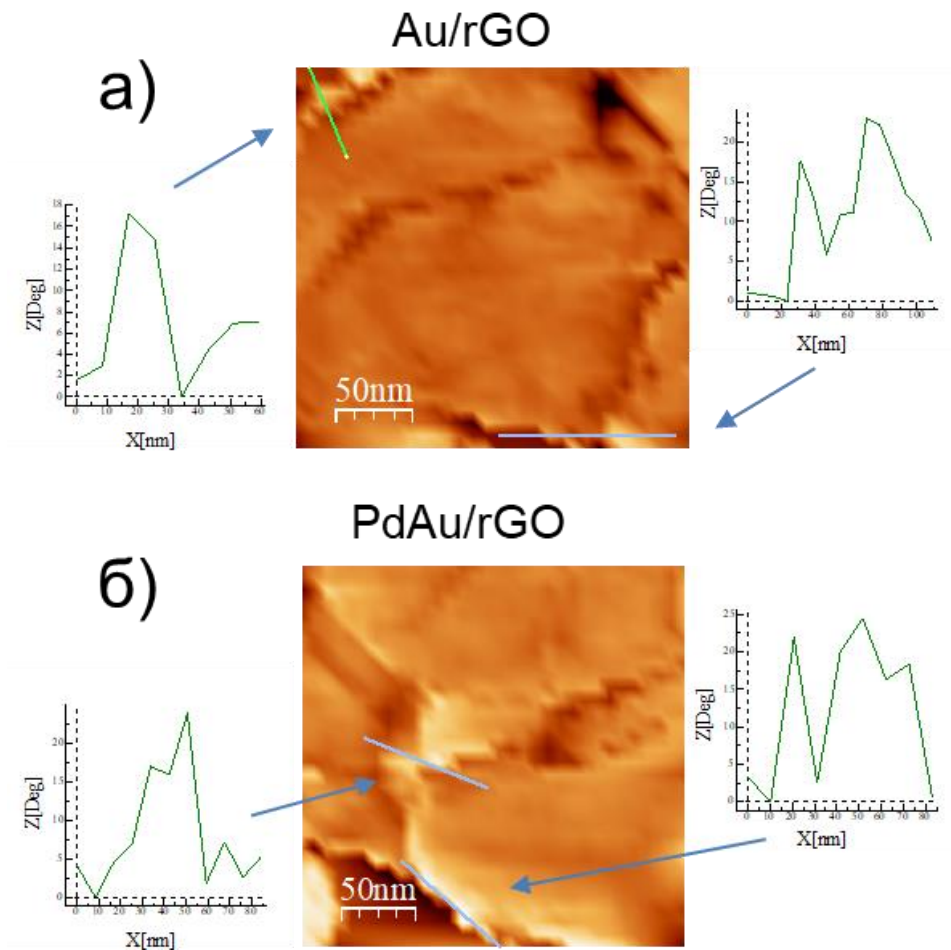
Слика 4.21. приказује AFM слике угљеничне подлоге графен/GC, која се састоји од синтетисаног графена, нанетог на површину диска од стакластог угљеника.

Слика 4.21.а приказује топографију површине графен/GC подлоге, са графенским листовима густо и насумично распоређеним по површини стакластог угљеника. Просечна латерална величина листова графена је приближно 100 nm, док је просечна храпавост површине процењена са ове слике 18 nm. На тако грубој површини појединачни листови графена се боље разлучују на AFM слици снимљеној у фазном начину рада, слика 4.21.б. Иако је површина хемијски уједначена, јер се састоји од само два елемента (угљеник и кисеоник), присуство ивица и разлика у дебљини појединачних листова доприносе разлици у еластичности сваког појединог површинског места. Као резултат тога, разлика у боји од светле до тамне одражава разлику у еластичности (или тврдоћи) појединих места, што се види по наглашеним границама између појединачних листова графена.



**Слика 4.21.** AFM слике ( $2 \times 2$   $\mu\text{m}^2$  површине графен/GC подлоге: а) топографска слика површине ( $z = 200$  nm); б) симултано снимљена фазна слика ( $z = 16$  Deg).

Слика 4.22. приказује фазне АФМ слике Au/rGO и PdAu/rGO и попречне пресеке дуж линија означених на сликама.



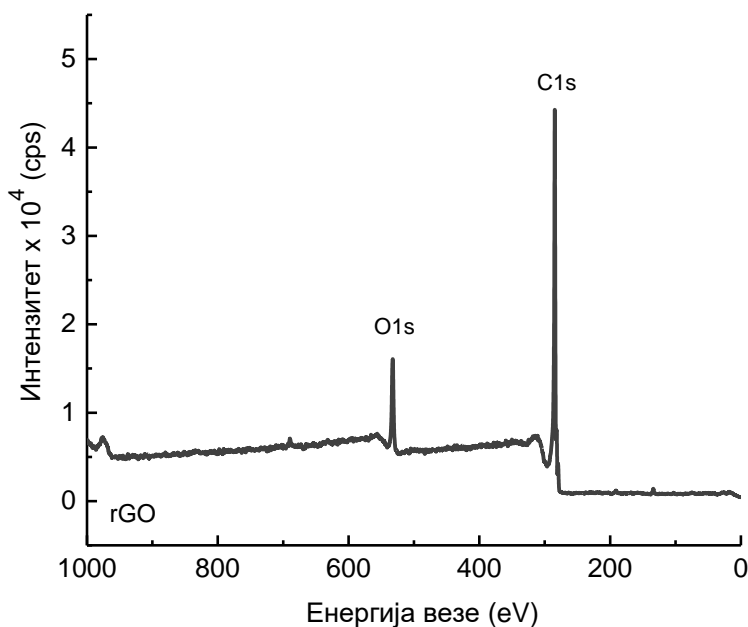
**Слика 4.22.** Фазне AFM слике ( $200 \times 200$ )  $\text{nm}^2$ , и одговарајући попречни пресеци: а) Au/rGO ( $z = 36$  Deg); б) PdAu/rGO ( $z = 43$  Deg).

За Au/rGO, слика 4.22.а, анализа показује да се депоноване Au наночестице налазе углавном на ивицама листова графена. Величина Au наночестица кретала се од 20 до 50 nm, иако се веће могу сматрати као агломерисане мање честице. За PdAu/rGO, слика 4.22.б показује да се након депозиције Pd на претходно припремљену Au/rGO електроду, резултујуће PdAu наночестице такође налазе на ивицама листова графена. Иако се наночестице PdAu не могу разликовати од Au или Pd наночестица, могу се идентификовати само као оне са просечном

латералном величином од 30 до 70 nm, што је веће од претходно депонованих Au наночестица.

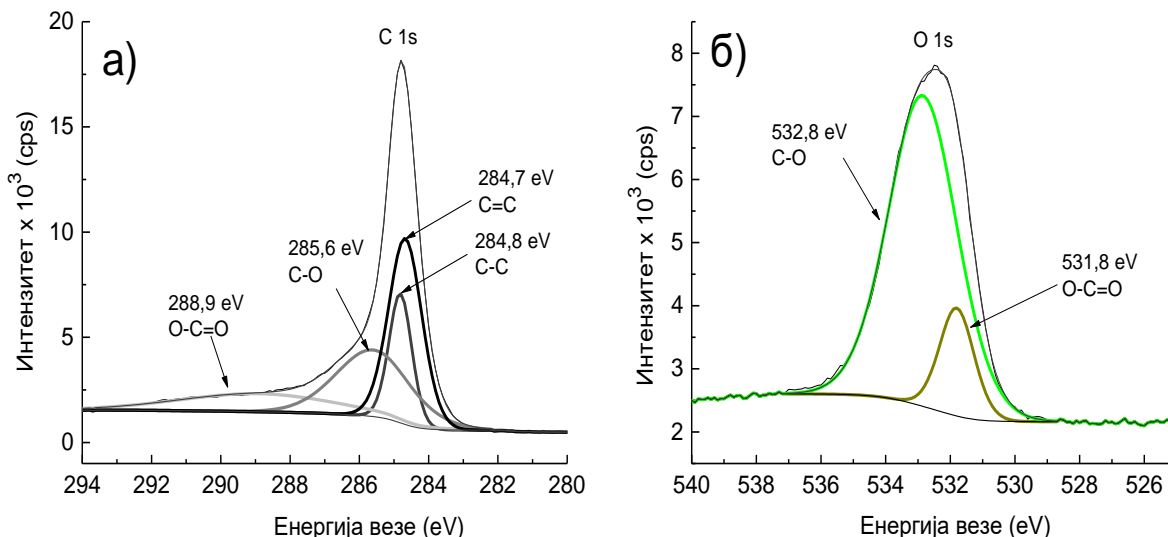
#### 4.3.2. XPS спектри Au/rGO и PdAu/rGO електрода

Прегледни спектар подлоге од графена на стакластом угљенику снимљен у опсегу од 1000-0 eV је дат на слици 4.23. На спектру се види да се rGO/GC подлога састоји од само два елемента, угљеника и кисеоника, што значи да нема присуства страних елемената, односно нечистоћа. Релативни однос пикова угљеника и кисеоника, где је интензитет пика O 1s релативно мали, указује да се највероватније ради о редукованом графен оксиду. Ово само по себи није довољно да се дефинитивно утврди ниво оксидације графена, те је потребно детаљно анализирати спектре C 1s и O 1s, како би се одредиле присутне функционалне групе и њихов однос интензитета, који су карактеристични за графен оксид или редуковани графен оксид.



Слика 4.23. Прегледни XPS спектар редукованог графен оксида, rGO/GC.

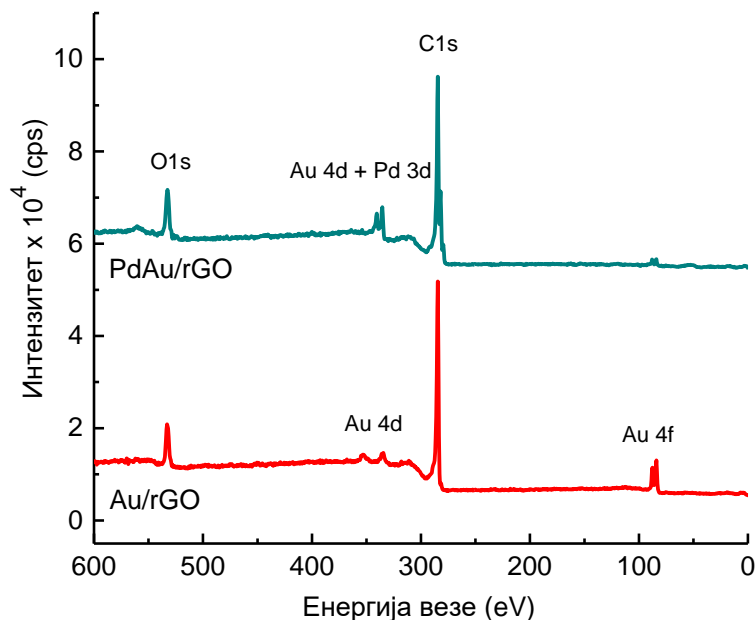




Слика 4.24. XPS спектри високе резолуције за rGO/GC: а) C 1s; б) O 1s.

XPS спектри високе резолуције C 1s и O 1s линија су дати на слици 4.24. C 1s линија, слика 4.24.a, је разложена на четири компоненте, које одговарају угљеничним атомима у различитим функционалним групама: C-C веза на 284,8 eV одговара  $sp^2$  хибридуваном угљенику у базалној равни редукованог графен оксида, C=C веза на 284,7 eV одговара  $sp^3$  хибридуваном угљенику [147]. Компонента на 285,6 eV одговара C-O вези, док мала компонента на 288,9 eV потиче од O-C=O функционалне групе [148,149]. O 1s линија, слика 4.24.б, је разложена на две компоненте, које одговарају кисеоничним атомима у различитим функционалним групама: C-O на 532,8 eV [148,149], и O-C=O на 531,8 eV [148]. Према односу угљеника (87.8 at%) и кисеоника (12.4 at%), као и према присутним хемијским везама и њиховим интензитетима у детаљним спектрима, може се закључити да је као резултат синтезе добијен редуковани графен оксид (rGO) [150,151].

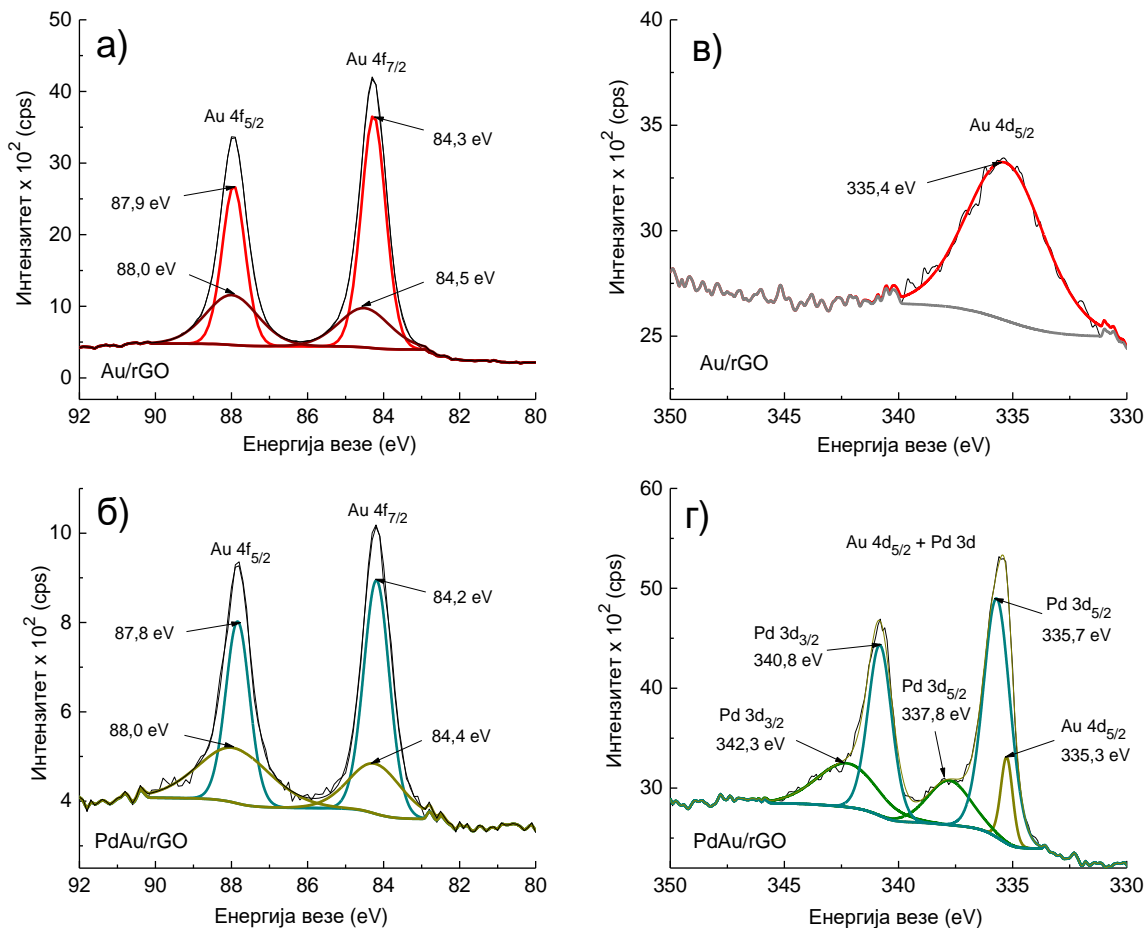
Прегледни XPS спектри Au/rGO и PdAu/rGO електрода су дати на слици 4.25. Au 4f и Au 4d дублети су видљиви и на Au/rGO и на PdAu/rGO спектрима. За PdAu/rGO, Au 4f линија је мањег интензитета него за Au/rGO, што указује на ефекат покривања површине депонованих наночестица злата са додатком паладијума. Au 4d линија за PdAu/rGO је већег интензитета него за Au/rGO и поклапа се са Pd 3d дублетом. У спектру нема присутних нечистоћа.



**Слика 4.25.** Прегледни XPS спектри за Au/rGO и PdAu/rGO електроде.

Спектри високе резолуције за Au 4f и Au 4d<sub>5/2</sub> линије за Au/rGO, као и Au 4f и Au 4d<sub>5/2</sub> линије преклопљене са Pd 3d линијом за PdAu/rGO, су дате на слици 4.26. Спектар високе резолуције Au 4f линије за Au/rGO электроду је дат на слици 4.26.а. Деконволуцијом обе линије дублета Au 4f, добија се да се свака појединачно састоји од две компоненте: Au 4f<sub>7/2</sub> линија се састоји од једне компоненте већег интензитета на 84,3 eV и једне мањег интензитета на 84,5 eV. Au 4f<sub>5/2</sub> линија се састоји од једне компоненте већег интензитета на 87,9 eV, и друге мањег интензитета на 88,0 eV.

Слично, за PdAu/rGO электроду, слика 4.26.б, 4f<sub>7/2</sub> линија се састоји од једне компоненте већег интензитета на 84,2 eV, и друге мањег интензитета на 84,4 eV. 4f<sub>5/2</sub> линија се састоји од једне компоненте већег интензитета на 87,8 eV и друге мањег интензитета на 88,0 eV. Када се упореди са претходно објављеним спектрима за злато, може се видети да положаји две линије нижег интензитета добро одговарају онима у запреминским компонентама чистог Au(111), (Au 4f<sub>7/2</sub> на 84,4 eV и Au 4f<sub>5/2</sub> на 88,0 eV), у свом металном стању, Au<sup>0</sup>, [113,114]. С друге стране, две линије већег интензитета одговарају површинској компоненти чистог Au(111). Благо померање наниже за 0,1 eV обе компоненте Au 4f<sub>7/2</sub> и Au 4f<sub>5/2</sub> линија, у поређењу са Au/rGO, указује на утицај присуства депонованог Pd на електронско окружење депонованих наночестица злата [116].



**Слика 4.26.** XPS спектри високе резолуције: а) Au 4f за Au/rGO; б) Au 4f за PdAu/rGO; в) Au 4d за Au/rGO; г) Au 4d + Pd 3d за PdAu/rGO.

На слици 4.26.в се види широка Au 4d<sub>5/2</sub> линија за Au/rGO на 335,4 eV, која је померена на ниже за 0,3 eV у поређењу са металним златом (335,7 eV [115]), услед утицаја rGO подлоге. Она је дата како би се упоредила њена позиција и облик након додавања Pd чији се пикови поклапају са њом. Слика 4.26.г, показује да та Au 4d<sub>5/2</sub> линија постаје ужа за PdAu/rGO, и да се делимично поклапа са Pd 3d дублетом, као примарном линијом за паладијум. Стога се област енергије везе Au 4d<sub>5/2</sub> линије за Au/rGO састоји од преклопљених Au 4d<sub>5/2</sub> + Pd 3d<sub>5/2</sub> линија за PdAu/rGO. Овај пик је деконволуиран на три компоненте: две Pd 3d<sub>5/2</sub> на различитим енергијама везе, и једну Au 4d<sub>5/2</sub> компоненту. Au 4d<sub>5/2</sub> линија на 335,3 eV је померена на мање енергије за 0,1 eV у поређењу са истом линијом за Au/rGO, због додатног електронског утицаја депонованог паладијума.

Pd 3d<sub>5/2</sub> фотоелектронска линија на 335,7 eV одговара Pd<sup>0</sup>, али са малим померајем ка већим енергијама везе у поређењу са енергијом везе за поликристални Pd [117]. То је у сагласности са повећањем енергије везе за наночестице Pd [119, 152], што је објашњено као последица

губитка металних особина депонованих наночестица Pd у поређењу са чистим металним Pd. Друга Pd 3d<sub>5/2</sub> компонента на 337,8 eV се може приписати присутношћу мањег удела PdO наночестица, јер је енергија везе блиска оној за монслој PdO [120], и мало нижа у односу на енергију везе за чист PdO прах [121]. Pd 3d<sub>3/2</sub> фотоелектронска линија на 340,8 eV одговара или металном паладијуму, Pd<sup>0</sup> (340,5 eV [117]) или делимично оксидованом PdO/Pd, што је у сагласности са постојећим XPS подацима за Pd прах [118]. Друга Pd 3d<sub>3/2</sub> линија на 342,3 eV одговара стехиометријски неспецифичном PdOx [121]. Спин-орбит удаљеност између Pd 3d дублета је 5,3 eV, што је у сагласности са литературним подацима за метални Pd [117], као и за PdO [121]. Атомски проценти елемената израчунати из спектра високе резолуције су дати у табели 4.3.

**Табела 4.3.** Атомски проценти C, O, Au и Pd у Au/rGO и PdAu/rGO.

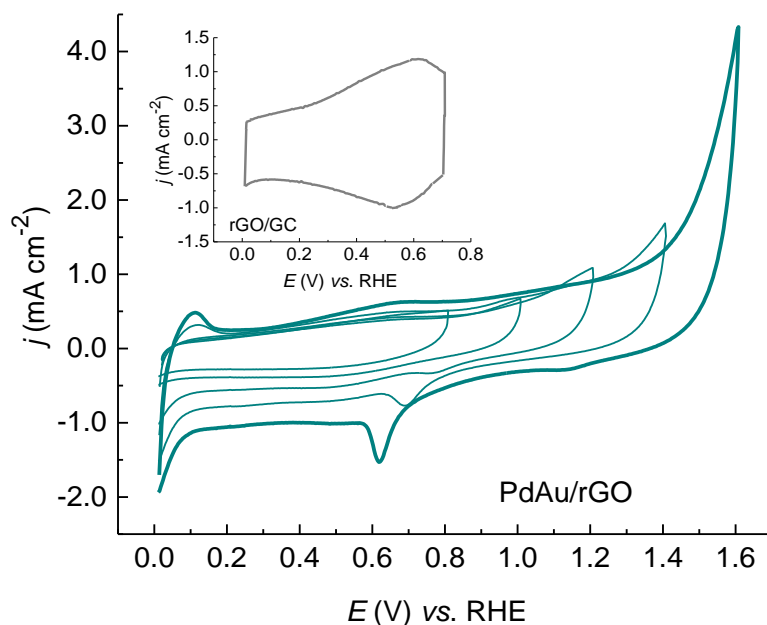
Линија	Au/rGO At%	PdAu/rGO At%
C 1s	87,4	85,4
O 1s	11,4	13,3
Au 4f <sub>7/2</sub>	1,2	0,2
Pd 3d <sub>5/2</sub>		1,1

Присуство делимично оксидованог Pd, или као PdOx или хидратисаног PdOx (или одговарајућих хидроксида) [120], је у сагласности са присуством већег атомског процента кисеоника у PdAu/rGO него у Au/rGO. Према уделима атомских процената Au и Pd, наночестице PdAu су састављене од 15% Au и 85% Pd и њихов стехиометријски однос је приближно 1 : 6, односно AuPd<sub>6</sub>/rGO. Значајно нижи интензитет Au 4f за Au/rGO него за PdAu/rGO указује на то да паладијум, који је депонован на претходно припремљеном Au/rGO, великим делом покрива наночестице злата. Ово такође значи да се Pd депонује како по површини наночестица злата, тако и на њиховим ивицама. Када се Pd депонује на површинама наночестица злата, то као резултат даје много мању Au 4f компоненту, али Pd депонована на ивицама даје ширу и релативно високу површинску компоненту, што значи да је укупна количина ивица наночестица повећана. Као што и AFM резултати показују, ово је, осим утицаја хемијских својстава Pd и Au, кључно за активност PdAu наночестица на графену за реакцију издвајања водоника.

### 4.3.3. Циклична волтаметрија PdAu/rGO електроде

Циклични волтамограм PdAu/rGO електроде у раствору 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> је дат на слици 4.27., у широкој области потенцијала. Унутар слике се налази циклични волтамограм редукованог графен оксида нанетог на подлогу од стакластог угљеника, rGO/GC, у опсегу потенцијала од 0,0 V до 0,7 V, чији облик указује на високи капацитет двојног слоја, у сагласности са сличним волтамограмима [153,154]. На цикличним волтамограмима

PdAu/rGO електроде снимљеним са отварањем позитивне границе потенцијала од 0,80 V до 1,60 V, види се присуство депозита злата на rGO подлози, за границе потенцијала позитивније од 1,20 V. Пикови карактеристични за реакције адсорпције/десорпције водоника на депонованом паладијуму се не могу јасно идентификовати због тога што реакција издвајања и оксидације водоника почиње на ниским наднапонима. Повећањем горње границе потенцијала, пикови за HER/HOR се повећавају, као и капацитет двојног слоја. Пикови малог интензитета на око 0,77 V, који потичу од редукције паладијум оксида, постају видљиви на волтамограмима у области потенцијала од 0,00 V до 1,20 V. Повећањем горње границе потенцијала, интензитет редукционог пика паладијум оксида се повећава. У исто време, пик се постепено помера ка негативнијим потенцијалима.



**Слика 4.27.** Циклични волтамограми PdAu/rGO електроде снимљени у раствору 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са отварањем позитивне границе потенцијала и са брзином промене потенцијала од 50 mV/s. Унутар слике: циклични волтамограм чисте rGO електроде.

Други редукциони пик на око 1,15 V, потиче од редукције оксида злата. Овај пик се тешко може видети чак и на последњем волтамограму снимљеном у области потенцијала од 0,00 V to 1,60 V, као и у сличају Au/rGO (CV није приказан). Када депоновани паладијум делимично покрије претходно депоноване наночестице Au, редукциони пик оксида злата је скоро неприметан на цикличном волтамограму. Изузетак је последњи снимљени волтамограм, на коме се види редукциони пик злата, али на тако позитивној граници потенцијала депоновани паладијум је вероватно већ делимично растворен [126]. То је очекивано због мале количине депонованог Au на Au/rGO, односно PdAu/rGO, што су

показали XPS резултати (табела 4.3.). Са друге стране, на цикличним волтамограмима снимљеним у областима потенцијала од 0,00 до позитивне границе веће од 1,20 V, види се редукциони пик паладијум оксида. Из тог пика се може израчунати покривеност паладијумом, као однос између наелектрисања у току редукције паладијум оксида за PdAu/rGO и чистог поликристалног Pd ( $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [125]). Израчунато наелектрисање од  $10,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  за редукцију паладијум оксида за PdAu/rGO, даје покривеност паладијумом од 2,5%, што је у сагласности са XPS резултатима из табеле 4.3.

#### 4.3.4. Реакција издвајање водоника на Au/rGO и PdAu/rGO електродама

Слика 4.28. показује LSV поларизационе криве и одговарајуће Тафелове нагибе за издвајање водоника на подлози rGO/GC, и на добијеним Au/rGO и PdAu/rGO електродама. Поред тога, за поређење су дате и LSV поларизационе криве за PdAu/rGO электроду, снимљене након теста стабилности на примењеном константном потенцијалу од -0,11 V у трајању од 10 минута, као и на потенцијалу од -0,04 V у трајању од 3 часа.

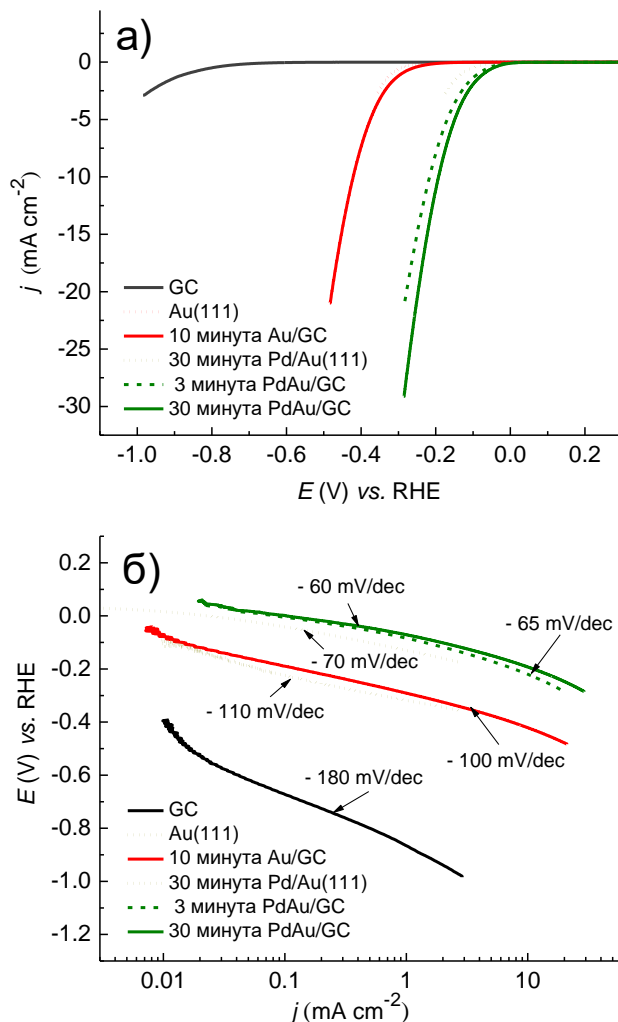
Почетни потенцијал за издвајање водоника на rGO/GC од -0,25 V је много позитивнији (мањи наднапон) него за сличне електроде од других угљеничних материјала [127], укључујући и графенске [6, 155-157]. Поред тога, високе густине струје за дати потенцијал указују на већу активност ове rGO/GC за HER од активности других угљеничних материјала, слика 4.28.а.

Почетни потенцијал од -0,09 V за HER на Au/rGO електроди, добијеној спонтаном депозицијом Au на rGO/GC, је исти као за Au/GC электроду припремљену електрохемијском депозицијом Au на GC, што показује исту каталитичку активност две електроде, уз мањи утросак племенитог метала у случају графена као подлоге.

Са друге стране, за PdAu/rGO электроду, почетни потенцијал за издвајање водоника је око -0,01 V, што је скоро једнако термодинамичком равнотежном потенцијалу за HER. То показује веома високу активност за HER електроде која садржи мали атомски проценат Au и Pd (табела 4.3.). PdAu/rGO електрода постаје још активнија након примене константног потенцијала у току хроноамперометријских мерења, са истим почетним потенцијалом, али са већим густинама струје (видети доле). Поређењем активности добијених електрода за HER, за исту густину струје од  $-5,0 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , потенцијал се помера позитивно за 240 mV, почев од -0,33 V за Au/rGO до -0,09 V for PdAu/rGO, и додатно за 30 mV након CA мерења.

Слика 4.28.б показује одговарајуће Тафелове нагибе за HER на испитиваним електродама. Велика вредност нагиба од -270 mV/dec за чисту rGO подлогу указује на спору брзину реакције, слично као што је већ дато у литератури [155-157]. Тафелов нагиб од -130 mV/dec, добијен за HER на Au/rGO електроди, указује да се реакција одиграва кроз Фолмер–Хејровски механизам, где је Фолмеров ступањ, спори ступањ у реакцији. Овај нагиб је

такође нађен и за различите структуре злата [50,124]. Нагиб од  $-65 \text{ mV/dec}$  за издвајање водоника на PdAu/rGO електроди, указује на већу брзину реакције, али на исти Фолмер–Хејровски механизам са спорим Фолмеровим ступњем, слично као у претходном случају за



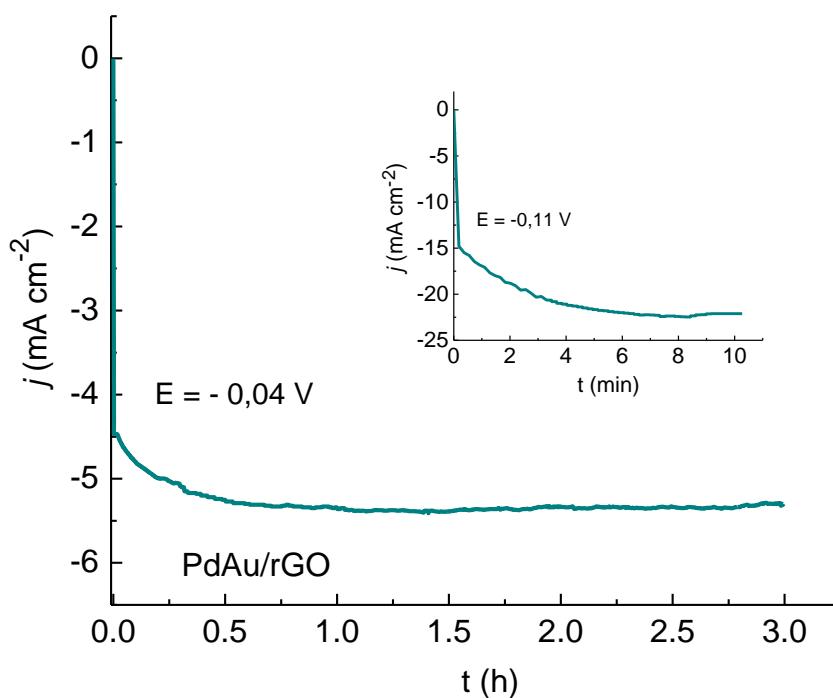
**Слика 4.28.** Издвајање водоника на rGO, Au/rGO и PdAu/rGO електродама: а) LSV поларизационе криве у снимљене раствору  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  са брзином промене потенцијала од  $10 \text{ mV/s}$ ; б) одговарајући Тафелови нагиби.

PdAu/GC електроду. Најмањи Тафелов нагиб од  $-46 \text{ mV/dec}$  је добијен за HER на PdAu/rGO након СА мерења, који указује на бржу кинетику реакције издвајања водоника након дужег времена. Иста вредност Тафеловог нагиба је добијена за AuPd нанокластери на подлози од графитног карбон нитрида [158].

Смањење Тафеловог нагиба по редоследу rGO/GC > Au/rGO > PdAu/rGO > активирани PdAu/rGO, указује на повећање брзине реакције по истом редоследу. Поред тога, механизам реакције, као и спори ступањ за све испитиване електроде се не може са сигурношћу одредити због њихове зависности од покривености адсорбованим водоником, као и од потенцијала, што је опширно дискутовано у референци [159].

#### 4.3.5. Стабилност PdAu/rGO електроде

Тест стабилности је изведен хроноамперометријским мерењима за издвајање водоника на PdAu/rGO на задатом потенцијалу за дато време. На слици 4.29. су дате хроноамперометријске криве за HER на PdAu/rGO. Криве су снимљене у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, на константном примењеном потенцијалу од -0,11 V у трајању од 10 минута и -0,04 V у трајању од три часа. У току мерења електрода је ротирана брзином обртаја од 2500 rpm.



**Слика 4.29.** Хроноамперометријске криве снимљене у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, за издвајање водоника на PdAu/rGO на константном примењеном потенцијалу од -0,11 V у току 10 минута (инсерт), и на константном примењеном потенцијалу од -0,04 V у току 3 часа.



У току хроноамперометријских мерења, на PdAu/rGO електроду је прво примењен константни потенцијал од  $-0,11\text{ V}$  у трајању од 10 минута, инсерт у слици 4.29. Тренутно су постигнуте високе густине струје, са видљивим мехурићима водоника на површини електроде, и постигнута је стална густина струје од  $-22,3\text{ mA/cm}^2$  након 7 минута. LSV криве снимљене након тога показују побољшане каталитичке особине за издвајање водоника у поређењу са онима пре примене константног потенцијала (слика 4.28.a). У другом СА мерењу, примењен је константни потенцијал од  $-0,04\text{ V}$ , у трајању од 3 часа. Активност PdAu/rGO електроде за HER се повећала у току првог сата, а затим се стабилизовала на густини струје од  $-5,3\text{ mA/cm}^2$ . LSV криве снимљене након тога не показују разлику у односу на прву криву снимљену након примене константног потенцијала од  $-0,11\text{ V}$  у трајању од 10 минута (слика 4.28.a), што указује на активацију и стабилизацију PdAu/rGO електроде након првог СА мерења.

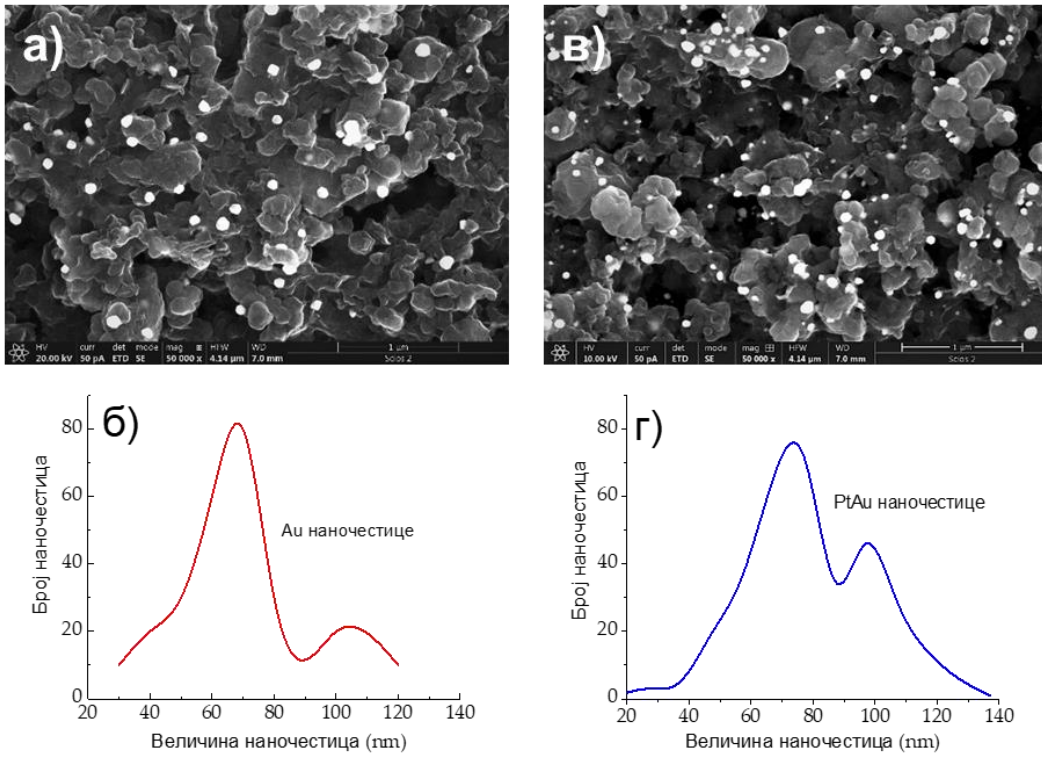
Таква активација електроде у току продужене примене константног потенцијала је уобичајена и може се наћи у литератури [50,69,86]. Таква PdAu/rGO електрода, која је активирана у току дуготрајног издвајања водоника, је најактивнија од свих, односно издвајање водоника се одиграва са најмањим наднапоном и са највећом брзином реакције.

#### 4.4. PtAu на графену

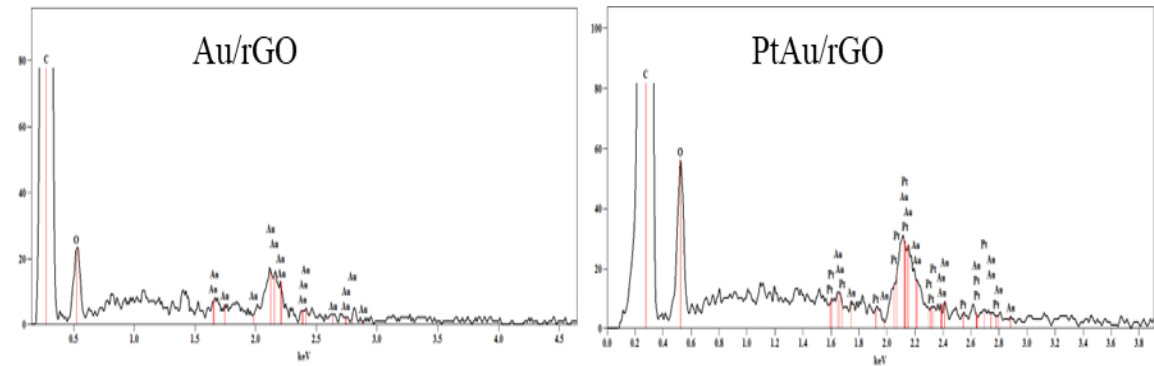
##### 4.4.1. SEM/EDS карактеризација Au/rGO и PtAu/rGO електрода

SEM слике које приказују морфологију Au/rGO и PtAu/rGO електрода, као и расподелу величина одговарајућих Au и PtAu наночестица су дате на слици 4.30.

Расподела величина наночестица је израчуната са најмање пет одговарајућих SEM слика са увећањем од 100000x. SEM слике Au/rGO, слика 4.30.a, приказује неравномерну расподелу наночестица Au по слоју графена, док слика 4.30.b приказује расподелу величина наночестица Au. Величина Au наночестица је у области од 30 до 120 nm, мада је највећи број скоро униформне величине. Наиме, према већем пику криве расподеле, величина највећег броја наночестица је у опсегу од  $68 \pm 10\text{ nm}$ . Други пик криве расподеле са максимумом на око 100 nm, указује на присуство агломерисаних наночестица Au. SEM слика површине PtAu/rGO електроде, као и одговарајућа расподела величина PtAu наночестица су дати на сликама 4.30.v и 4.30.g. Након депозиције Pt на претходно припремљену Au/rGO електроду, крива расподеле величина наночестица PtAu показује да оне нису униформне, већ да њихова величина варира од 20 до 140 nm. Средња величина PtAu наночестица је око  $73 \pm 10\text{ nm}$ , и поклапа се са највишим пиком на кривој расподеле. Мањи пик на око 110 nm указује на мањи број агломерисаних PdAu наночестица. Оваква неуниформност PtAu наночестица значи да је платина депонована делимично на претходно депоноване наночестице Au, а делимично на ивице листова графена.



**Слика 4.30.** SEM слике (увећање = 50000x, скала = 1 μm): а) површине Au/rGO и б) расподела величина наночестица злата; в) PtAu/rGO и г) расподела величина PtAu наночестица.



**Слика 4.31.** EDS анализа хемијског састава Au/rGO (лево) и PtAu/rGO (десно) електрода.

Тежински и атомски проценти ових елемената дати у табели 4.4., су средње вредности израчунате са целе површине SEM слика датих на сликама 4.30.а и 4.30.в. Из ових вредности се може израчунати да је удео Au : Pt у односу 2 : 1 за PtAu/rGO електроду. Овај удео представља средњу вредност за целу површину електроде, и може се разликовати за појединачне PtAu наночестице.

Анализа хемијског састава Au/rGO и PtAu/rGO, урађена EDS техником, слика 4.31., је потврдила да се Au/rGO електрода састоји од угљеника, кисеоника, и злата, док се PtAu/rGO електрода састоји од угљеника, кисеоника, злата и платине.

**Табела 4.4.** Тежински и атомски проценти C, O, Au и Pt у Au/rGO и PtAu/rGO добијени EDS-ом.

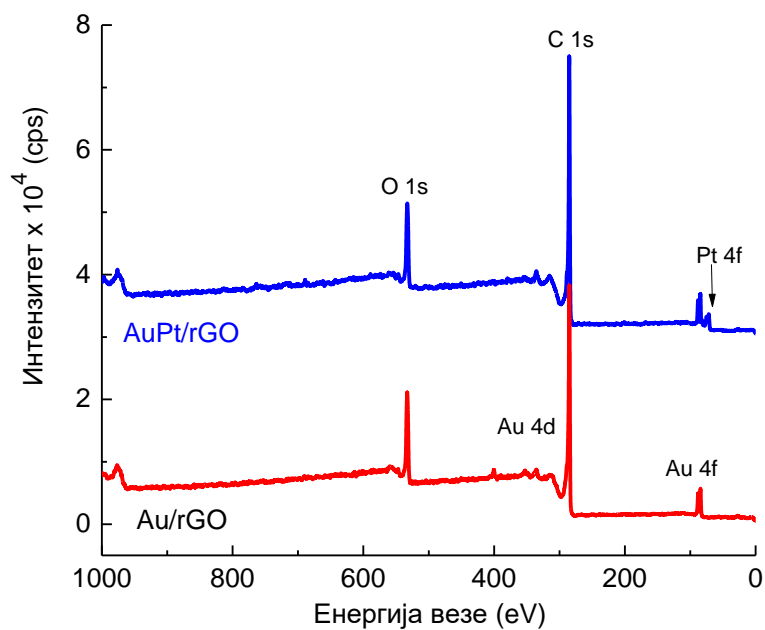
Елемент / Линија	Au/rGO		PtAu/rGO	
	Тежински %	Атомски %	Тежински %	Атомски %
C K	85,63	94,76	81,32	93,80
O K	5,60	4,65	6,14	5,31
Au M	8,77	0,59	4,14	0,29
Pt M			8,40	0,60

#### 4.4.2. XPS спектри Au/rGO и PtAu/rGO електрода

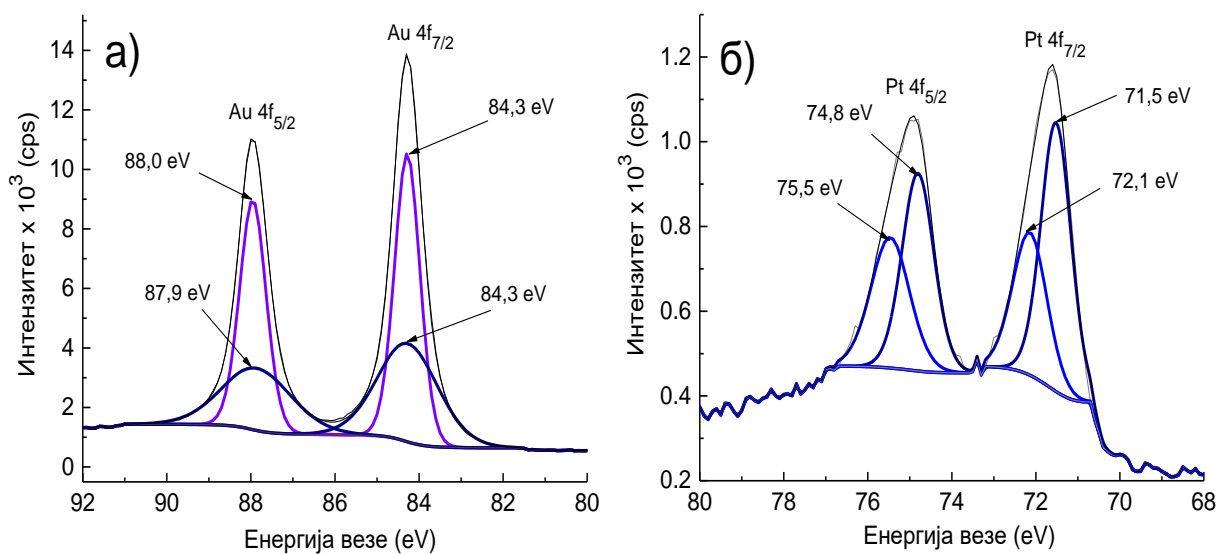
Прегледни XPS спектри Au/rGO и PtAu/rGO су приказани на слици 4.32. Основне фотоелектронске линије C 1s, O 1s, Au 4d и Au 4f, се виде на оба спектра, док се Pt 4f линија види само за PtAu/rGO. Ове линије потврђују присуство само C, O, Au и Pt, без других елемената или нечистоћа. Интензитети C 1s и O 1s линија се не разликују значајно за Au/rGO and PtAu/rGO због мале количине оба депозита.

XPS спектри високе резолуције су снимани за све компоненте Au/rGO и PtAu/rGO електрода. Спектри C 1s и O 1s се незнатно, односно само по интензитету, разликују од истих линија за чисти графен. Такође, спектри Au 4f за Au/rGO су исти као што је већ приказано у претходном случају (слика 4.26.а).

Спектри високе резолуције за Au 4f и Pt 4f линије за PtAu/rGO електроду су приказани на слици 4.33. Слика 4.33.а приказује Au 4f дублет, где су оба пика даље деконволуирана на две компоненте. Пикови већег интензитета на 84,3 eV и 88,0 eV, приписани су површинским компонентама линија Au 4f<sub>7/2</sub> и Au 4f<sub>5/2</sub>, које показују благи помак навише у поређењу са истим пиковима за Au/rGO (слика 4.33.а), што се може приписати утицају депоноване Pt на њихово електронско окружење. Компоненте мањег интензитета на 84,3 eV и 87,9 eV потичу од злата у дубини депонованих наночестица.



Слика 4.32. Прегледни спектри Au/rGO и PtAu/rGO електрода.



Слика 4.33. XPS спектри високе резолуције за PtAu/rGO: а) Au 4f; б) Pt 4f.

Слика 4.33.6 показује Pt 4f дублет, где су оба пика деконволуирана на по две компоненте. Компоненте на 71,5 eV и 74,8 eV за Pt 4f<sub>7/2</sub> и Pt 4f<sub>5/2</sub>, потичу од металне Pt, док оне на 72,1 eV и 75,5 eV потичу од оксидованог PtO [160,161]. Pt 4f су померени у односу на пикове за металну Pt (71,1 eV и 74,4 eV за Pt 4f<sub>7/2</sub> и Pt 4f<sub>5/2</sub>, редом [160]) због мање покривености површине супстрата са наночестицама Pt и њихове интеракције са основним супстратом. У овом случају је у питању утицај подлоге од графена, а такође и депонованих Au наночестица.

**Табела 4.5.** Атомски проценти C, O, Au и Pt у Au/rGO и PtAu/rGO.

<b>Line</b>	<b>Au/rGO at%</b>	<b>PtAu/rGO at%</b>
C 1s	83,3	83,1
O 1s	16,0	15,0
Au 4f <sub>7/2</sub>	0,7	0,6
Pt 4f <sub>7/2</sub>		0,3

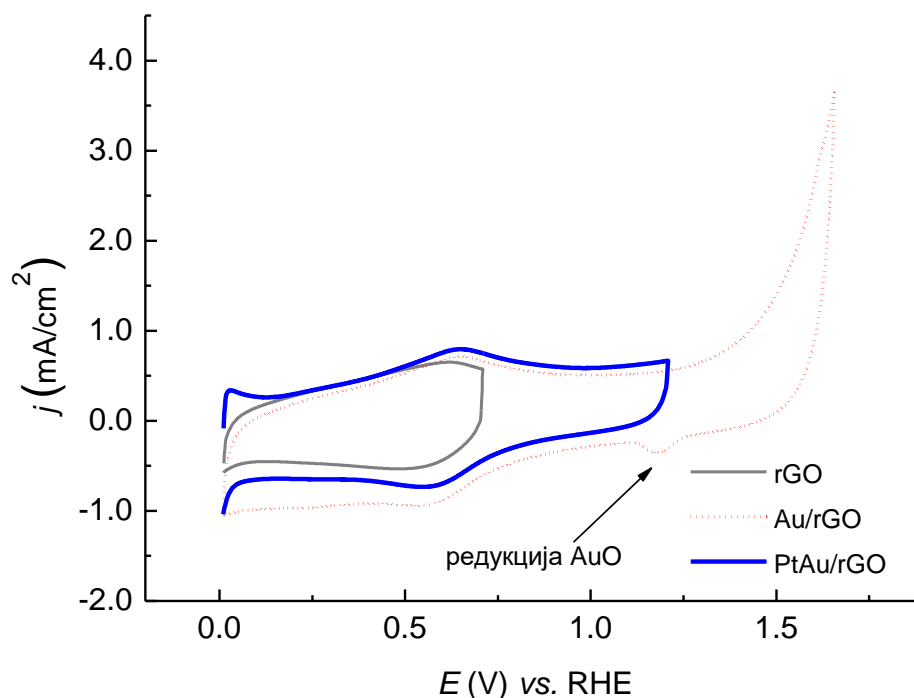
Табела 4.5. показује уделе у атомским процентима (at%) угљеника, кисеоника, злата и платине у Au/rGO и PtAu/rGO, добијене из XPS спектра високе резолуције. Због мале разлике у синтези графена (поглавље 3.1.), удео C 1s је нешто виши, а удео O 1s нижи него у претходном случају за PdAu/rGO електроду. Такође, удели депонованог Au и Pt се разликују од удела Au и Pd за исте услове депозиције. То се може приписати разлици у rGO подлози, као и разлици у хемијским особинама депонованих Pt и Pd, што утиче на њихове афинитете за депозицију. Удео злата незнатно опада додавањем платине, из чега се закључује да се Pt само малим делом депонује на већ присутно злато.

#### 4.4.3. Циклична волтаметрија Au/rGO и PtAu/rGO електрода

На слици 4.34. су дати циклични волтамограми rGO, Au/rGO, и PtAu/rGO електрода снимљени у раствору 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

CV крива за rGO у области потенцијала од 0,01 V до 0,71 V показују карактеристичан облик, слично као у претходном случају (слика 4.27.). Позитивна граница потенцијала од 0,71 V је изабрана да би се избегла даља оксидација графена. Циклични волтамограм за Au/rGO електроду је снимљен у границама потенцијала од 0,01 V до 1,66 V. Горња граница потенцијала је постављена довољно позитивно да се може идентификовати област оксидације злата, као и редукциони пик Au оксида. Редукциони пик оксида злата на 1,17 V, потврђује присуство Au на површини електроде [162,163]. Циклични волтамограм PtAu/rGO електроде је снимљен у области потенцијала од 0,01 V до 1,21 V. Позитивна граница потенцијала од 1,21 V је изабрана тако да се избегне растварање депоноване

платине, до кога би дошло на вишим потенцијалима. Анодни пик на 0,03 V, који потиче од оксидације водоника на Pt [164], потврђује присуство Pt на површини електроде.

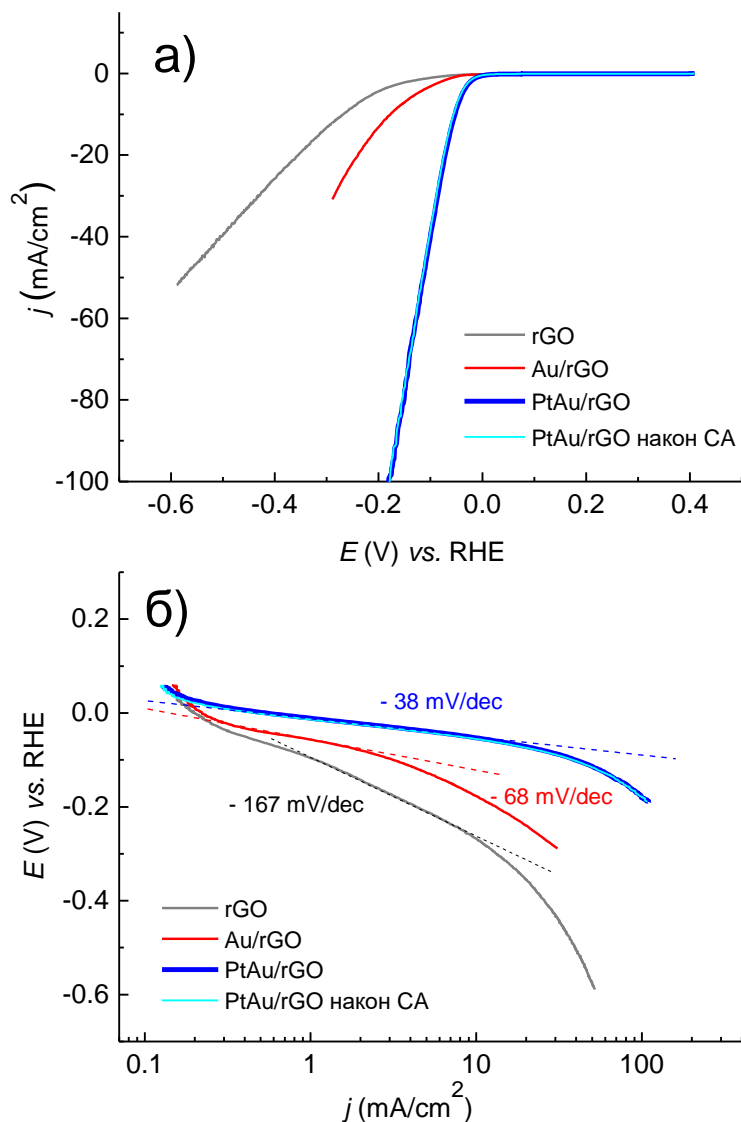


Слика 4.34. Циклични волтамограми rGO, Au/rGO и PtAu/rGO, снимљени са брзином промене потенцијала од 50 mV/s.

#### 4.4.4. Реакција издвајања водоника на rGO, Au/rGO и PtAu/rGO

Каталитичка активност добијених електрода за HER је испитивана LSV мерењима у 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и одређивањем Тафелових нагиба, што је дато на слици 4.35.

LSV криве, дате на слици 4.35.а, показују да су почетни потенцијали за HER око -0,10 V за rGO, -0,05 V за Au/rGO, и -0,005 V за PtAu/rGO. Активност подлоге rGO, као и активност Au/rGO електроде за HER је већа од активности истих, односно сличних електрода припреманих у претходном случају када је испитиван PdAu/rGO систем, док је PtAu/rGO електрода показала изузетно високу активност, која је остала непромењена након теста стабилности.



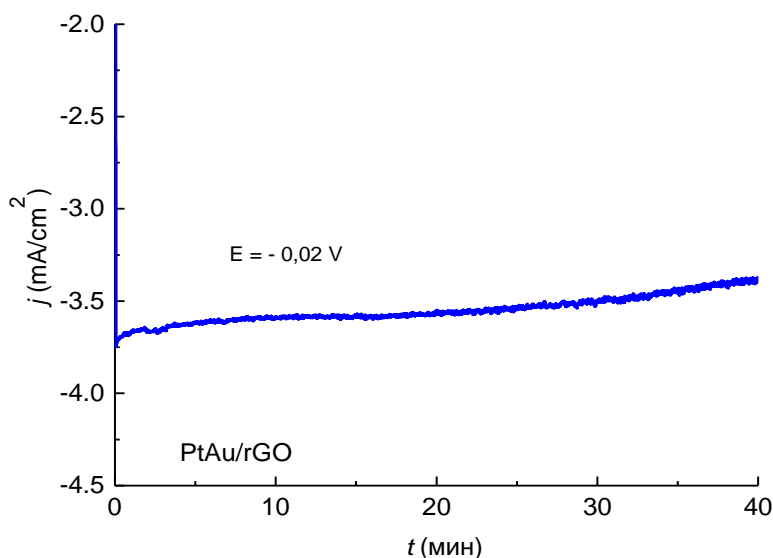
**Слика 4.35.** Реакција издвајања водоника у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а) LSV поларизационе криве снимљене са брзином обртаја од 10 mV/s за rGO, Au/rGO, и PtAu/rGO електроде, као и за PtAu/rGO након теста стабилности; б) одговарајући Тафелови нагиби.

На слици 4.35.б су дати одговарајући Тафелови нагиби. Нагиб од -167 mV/dec за rGO потврђује његову слабу активност за HER, као што је раније показано у референци [165]. За Au/rGO, нагиб од -68 mV/dec, се разликује од нагиба добијеног за HER на сличној Au/rGO електроди испитиваној у претходном случају за PdAu/rGO систем, иако се реакција одиграва са релативно високом брзином, и по истом Фолмер-Хејровски механизму са спорим Фолмеровим ступњем [50,124]. Најмањи Тафелов нагиб од -38 mV/dec добијен је за HER на PtAu/rGO електроди. Овај нагиб указује да се реакција одиграва такође по

механизму Фолмер–Хејровски, али са спорим Хејровски ступњем. Издвајање водоника на PtAu/rGO се одиграва са много већом брзином реакције него на Au/rGO, која је приближна брзини реакције на чистој Pt [166,167], што ову электроду чини одличним потенцијалним катализатором за практичну примену.

#### 4.4.5. Стабилност PtAu/rGO електроде

Стабилност PtAu/rGO електроде, која је показала најбоље каталитичке особине за издвајање водоника, је испитивана хроноамперометријом у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и приказана је на слици 4.36.



**Слика 4.36.** Хроноамперометријска крива за издвајање водоника на PtAu/rGO, снимљена у 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на константном примењеном потенцијалу од -0,02 V.

Као тест за стабилност електроде, снимљена је СА крива за примењени константни потенцијал од -0,02 V у трајању од 40 минута. За све време мерења електрода је ротирана са брзином обртаја од 2500 rpm, да би се уклонили мехурићи издвојеног водоника. Скоро тренутно је постигнута висока густина струје од -3,7 mA/cm<sup>2</sup>, која се само мало смањивала у току мерења. LSV крива снимљена након СА мерења је показала идентичну активност електроде као и пре теста (слика 4.35.), што указује да је PtAu/rGO стабилна у току дужег времена издвајања водоника.



## 5. Закључак

Циљ ове докторске дисертације је испитивање реакције издвајања водоника на четири система, који су припремљени депоновањем племенитих метала на подлоге од угљеничних материјала. Испитивани системи су PdAu/GC, PtPd/GC, PdAu/rGO и PtAu/rGO, који су добијени спонтаном и електрохемијском депозицијом. Након карактеризације добијених електрода AFM, SEM и XPS техникама, и електрохемијских мерења CV, LV и SA методама, могу се извести одређени закључци.

У првом систему, PdAu наноструктуре су припремљене електрохемијском депозицијом злата на стакласти угљеник, а затим додавањем паладијума спонтаном депозицијом. AFM слике су показале да је за ову электроду, покривеност GC-а са депонованим Au честицама износи око 65%, док је укупна покривеност са PdAu депозитом (након додавања Pd) око 70%. XPS спектри овако припремљених PdAu наноструктура су показали да се депоновано злато налази у металном стању, Au<sup>0</sup>, док је Pd делимично оксидован и налази се делом у металном стању, Pd<sup>0</sup>, и делом у оксидованом стању, PdOx, неспецифичне стехиометрије. Атомски проценти злата и паладијум су мали, и износе 1,0% Au и 1,2% Pd. Карактеризација помоћу цикличне волтаметрије је показала да је покривеност GC-а са честицама Au око 68%, што се слаже са вредностима добијеним са AFM слика, док је покривеност само са Pd 48%. Активност 10 мин Au/GC за HER превазилази активност чистог Au(111), а активност 30 мин PdAu/GC је већа од активности чисте биметалне Pd/Au(111) електроде. Почетни потенцијал који је близак 0,0 V, низак Тафелов нагиб од -60 mV/dec, и добра стабилност 30минPd/10минAu/GC електроде, значе да је она добар кандидат као катализатор за HER.

Код другог система, PdPt наноструктуре су припремљене електрохемијском депозицијом платине на стакласти угљеник, а затим додавањем паладијума спонтаном депозицијом. AFM слике су показале да је за ову электроду, покривеност GC-а са депонованим Pt честицама око 89% , док је укупна покривеност са PdPt депозитом (након додавања Pd) око 91%. XPS спектри овако припремљених PdAu наноструктура су показали да се депонована платина налазу у металном стању, Pt<sup>0</sup>, и оксидованом PtO стању, док је депоновани Pd углавном у оксидованом PdO стању. Атомски проценти платине и паладијума су 4,8% Pt и 0,8% Pd. Почетни потенцијал за издвајање водоника је -0,050 V за Pt/rGO электроду и -0,062 V за PdPt/rGO электроду. Тафелов нагиб има вредности од -30 mV/dec за Pt/rGO электроду, и исту вредност за PdPt/rGO электроду. Додатак Pd не побољшава активност електроде, чак даје и благу инхибицију. Добијена активност може да се упореди са комерцијалним Pt/C електродама, те овакав систем не показује потенцијал као катализатор за HER, који би довео до неког побољшања у односу на већ постојеће катализаторе.

За трећи систем, PdAu/rGO електрода је припремљена узастопном спонтаном депозицијом Au, а затим Pd на подлогу од графена. AFM слике су показале да је величина Au честица између 20 и 50 nm, док је величина PdAu честица од 30 до 70 nm. Честице се налазе углавном на ивицама листова графена. XPS резултати за графен су показали да је у питању редуковани графен оксид. Са детаљних XPS спектра, види се да је депоновано злато у

металном,  $\text{Au}^0$ , облику, док се Pd налази у металном,  $\text{Pd}^0$ , и оксидном PdO стању. Атомски проценти добијени помоћу XPS-а су 0,2% Au, и 1,1% Pd. Током дужег периода издвајања водоника, PdAu наночестице се највероватније преуређују, услед чега долази до “активације електроде“. Овај процес активације проузрокује пораст активности на почетку, након чега долази до њене стабилизације. Почетни потенцијал PdAu/rGO од -0,01 V, низак Тафелов нагиб од -46 mV/dec, и добра стабилност чине овај систем погодним за употребу као катализатор за HER.

У четвртој систему, PtAu/rGO електрода је припремљена узастопном спонтаном депозицијом Au, а затим Pt на подлогу од графена. SEM слике показују насумично распоређене, неуниформне PtAu наночестице, које се налазе углавном на ивицама rGO листова. EDS и XPS анализе потврђују веома ниске атомске проценте депонованог злата од 0,6% и платине од 0,3%. Почетни потенцијал за HER на PtAu/rGO је -0,005 V, а Тафелов нагиб износи -38 mV/dec. Велика активност, мали удео племенитих метала и добра стабилност PtAu/rGO електроде, чини је погодним катализатором за HER.

## 6. Литература

1. International Energy Agency, *World energy outlook 2019: Electricity*, IEA, Paris, 2019, 2019, Licence: CC BY 4.0.  
<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019/electricity>
2. Z. Abdin, A. Zafaranloo, A. Rafiee, W. Mérida, W. Lipiński, K. R. Khalilpour, Hydrogen as an energy vector, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, (2020), 109620.
3. A. Kovač, M. Paranos, D. Marciuš, Hydrogen in energy transition: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, (2020), 10016-10035.
4. F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, (2020), 3847-3869.
5. P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, (2017), 597-611.
6. J. Andersson, S. Grönkvist, Large-scale storage of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, (2019), 11901-11919.
7. U. Lucia, Overview on fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30, (2014), 164-169.
8. F. Babir, *PEM Fuel Cells: Theory and practice*, Elsevier, San Diego, (2012).
9. M.A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E.T. Sayed, A. Olabi, Environmental aspects of fuel cells: A review, *Science of The Total Environment*, 752, (2021), 141803.
10. R. Xuefeng, L. Qianyuan, L. Lifan, L. Bihe, W. Yiran, L. Anmin, W. Gang, Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells, *Sustainable Energy Fuels*, 4, (2020), 15.
11. S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2008).
12. S. Štrbac, R. Adžić, Electrocatalysis, Fundamentals - Electron Transfer Process; Current-Potential Relationship; Volcano Plots, in: *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell (Eds.), Springer, New York, (2014), 417-423.
13. B.N. Grgur, *Elektrohemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2018).
14. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York, (2001).
15. W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, R. Zou, S. Guo, Earth-abundant nanomaterials for oxygen reduction, *Angewandte Chemie*, 55, (2015), 2603-2943.
16. A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, in: *Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications*, Volume 2: *Fuel Cell Electrocatalysis*, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, (2003), 416-440.
17. P.M. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Hydrogen electrode reaction: A complete kinetic description, *Electrochimica Acta*, 52, (2007), 7396-7403.
18. E. Gileadi, *Electrode kinetics for Chemists, Chemical engineers and Materials Scientists*, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1993), 261.
19. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Existence of Two Sets of Kinetic Parameters in the Correlation of the Hydrogen Electrode Reaction, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, (2000), 1619-1622.

20. N. Zaman, T. Noor, N. Iqbal, Recent advances in the metal–organic framework-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in water splitting: a review, *RSC Advances*, 11, (2021), 21904-21925.
21. S. Trasatti, Work Function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals: Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 39, (1972), 163-184.
22. W. Sheng, M. Myint, J.G. Chen, Y. Yan, Correlating the hydrogen evolution activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 1509-1512.
23. T. Bligaard, J.K. Nørskov, Heterogeneous Catalysis, in: *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, A. Nilsson, L. Pettersson, J. Nørskov (Eds.), Elsevier, Lyngby Denmark, (2008), 255-321.
24. P. Liu, J.K. Nørskov, Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3 (2001) 3814-3818.
25. Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Buš, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, Adsorption sites and ligand effect for CO on an alloy surface: A direct view, *Physical Review Letters*, 87, (2001), 036103.
26. J. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov, Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, *Physical Review Letters*, 81, (1998), 2819-2822.
27. J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces, *Physical Review Letters*, 93, (2004), 156801.
28. J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *Journal of Chemical Physics*, 120, (2004), 10240-10246.
29. T.A. Maark, A.A. Peterson, Understanding strain and ligand effects in hydrogen evolution over Pd(111) surfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, (2014), 4275-4281.
30. A. Lasia, Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, (2019)19484–19518.
31. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution. *Journal of the Electrochemical Society*, 152, (2005), J23–J26.
32. A. Eftekari, Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, (2017), 11053–11077.
33. J. Hou, M. Yang, C. Ke, G. Wei, C. Priest, Z. Qiao, G. Wu, J. Zhang, Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: from catalyst design to electrode structure optimization. *Energy Chemistry*, 2, (2020), 100023.
34. J. Zheng, W. Sheng, Z. Zhuang, B. Xu, Y. Yan, Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy. *Science Advances*, 2, (2016), e1501602.
35. W.E. Van der Linden, J.W. Dieker, Glassy carbon as electrode material in electroanalytical chemistry, *Analitica Chimica Acta*, 119, (1980), 1–24.

36. K. Magdić, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, Concept of spatial surface heterogeneity in impedance modelling of electrochemically activated glass-like carbon electrode, *Electrochim Acta*, 117, (2014), 310–321.
37. K. Magdić K. Kvastek V. Horvat-Radošević Impedance approach to activity of hydrogen evolution reaction on spatially heterogeneous GC electrode surfaces: metal free vs. Ru catalysed case, *Electrochim Acta*, 167, (2015), 455–469.
38. J.B. Xu, T.S. Zhao, Mesoporous carbon with uniquely combined electrochemical and mass transport characteristics for polymer electrolyte membrane fuel cells, *RSC Advances*, 3, (2013) 16-24.
39. R.M. Kluge, R.W. Haid, I.E.L. Stephens, F. Calle-Vallejo, A.S. Bandarenka, Monitoring the active sites for the hydrogen evolution reaction at model carbon surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23, (2021), 10051-10058.
40. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, (2004), 666–669.
41. H. Wang, X. Li, L. Gao, H.-L. Wu, J. Yang, L. Cai, T. Ma, C. Tung, L.-Z. Wu, G. Yu, Three-dimensional graphene networks with abundant sharp edge sites for efficient electrocatalytic hydrogen evolution, *Angewandte Chemie*, 57, (2018), 192-197.
42. M. Nemiwal, T.C. Zhang, D. Kumar, Graphene-based electrocatalysts: Hydrogen evolution reactions and overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, (2021), 21401–21418.
43. H. Huang, M. Yan, C. Yang, H. He, Q. Jiang, L. Yang, Z. Lu, Z. Sun, X. Xu, Y. Bando, Y. Yamauchi, Graphene nano-architectonics: Recent advances in graphene-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Advanced Materials*, 31, (2019), 1903415.
44. C. Huang, C. Li, G. Shi, Graphene based catalysts. *Energy & Environmental Science*, 5 (2012), 8848–8868.
45. A. Martín, A. Escarpa, Graphene: The cutting–edge interaction between chemistry and electrochemistry, *Trends in Analytical Chemistry*, 56, (2014), 13–26.
46. B. Garlyyev, J. Fichtner, O. Piqué, O. Schneider, A.S. Bandarenka, F. Calle-Vallejo, Revealing the nature of active sites in electrocatalysis, *Chemical Science*, 10, (2019), 8060–8075.
47. L. Komsiyiska, G. Staikov, Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO<sub>4</sub> solution containing [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, *Electrochimica Acta*, 54, (2008), 168–172.
48. G. Gotti, K. Fajerweg, D. Evrard, P. Gros, Electrodeposited gold nanoparticles on glassy carbon: Correlation between nanoparticles characteristics and oxygen reduction kinetics in neutral media, *Electrochimica Acta*, 128, (2014), 412–419.
49. Y. Mukoyama, Y. Fukuda, H. Okada, M. Saito, T. Nishimura, Fabrication of uniformly sized gold nanoparticles on glassy carbon by simple electrochemical method, *Journal of the Electrochemical Society*, 166, (2019), D669–675.
50. Y. Wang, Y. Sun, H. Liao, S. Sun, S. Li, J.W. Ager III, Y.J. Xua, Activation effect of electrochemical cycling on gold nanoparticles towards the hydrogen evolution reaction in sulfuric acid, *Electrochimica Acta*, 209, (2016), 440–447.

51. L.P. Hernandez-Saravia, A. Sukeri, M. Bertotti, Fabrication of nanoporous gold-islands via hydrogen bubble template: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, (2019) 5001–5009.
52. J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L.Y.S. Lee, K-Y. Wong, Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles, *Chemical Review*, 120, (2020), 851–918.
53. M.C.O. Monteiro, A. Goyal, P. Moerland, M.T.M. Koper, Understanding cation trends for hydrogen evolution on platinum and gold electrodes in alkaline media, *ACS Catalysis*, 11, (2021). 14328-14335.
54. S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers, *Journal of Power Sources*, 177, (2008), 281–285.
55. B. Devadas, T. Imae, Hydrogen evolution reaction efficiency by low loading of platinum nanoparticles protected by dendrimers on carbon materials. *Electrochemistry Communications*, 72 (2016), 135–139.
56. W-J. Lee, S. Bera, C.M. Kim, E-K. Koh, W-P. Hong, S-J. Oh, E. Cho, S-H. Kwon, Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance, *NPG Asia Materials*, 12, (2020) 40.
57. A.L. Stepanov, A.N. Golubev, S.I. Nikitin, Y.N. Osin, A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles, *Reviews on Advanced Materials Science*, 38, (2014) 160–175.
58. E Mazzotta, T. Di Giulio, V. Mastronardi, P.P. Pompa, M. Moglianetti, C. Malitesta, Bare platinum nanoparticles deposited on glassy carbon electrodes for electrocatalytic detection of hydrogen peroxide. *ACS Applied Nano Materials*, 4, (2021), 7650–7662.
59. A.H. Ghanim, J.G. Koonce, B. Hasa, A.M. Rassoolkhani, W. Cheng, D.W. Peate, J. Lee, S. Mubeen, Low-loading of Pt nanoparticles on 3D carbon foam support for highly active and stable hydrogen production, *Frontiers in Chemistry*, 6 (2018) 523.
60. S. Dominguez-Dominguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38, (2008) 259–268.
61. Y. Zhang, J. Tan, F. Wen, Z. Zhou, M. Zhu, S. Yin, H. Wang, Platinum nanoparticles deposited nitrogen-doped carbon nanofiber derived from bacterial cellulose for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, (2018) 6167–6176.
62. G-R. Xu, J-J. Hui, T. Huang, Y. Chen, J-M. Lee, Platinum nanocuboids supported on reduced graphene oxide as efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, 285, (2015) 393–399.
63. X. Yan, H. Li, J. Sun, P. Liu, H. Zhang, B. Xu, J. Guo, Pt nanoparticles decorated high-defective graphene nanospheres as highly efficient catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Carbon* 137, (2018) 405–410.
64. M. Tavakkoli, N. Holmberg, R. Kronberg, H. Jiang, J. Sainio, E.I. Kauppinen, T. Kallio, K. Laasonen, Electrochemical activation of single-walled carbon nanotubes with pseudo-atomic-scale platinum for the hydrogen evolution reaction, *ACS Catalysis*, 7, (2017), 3121–3130.

65. S. Sarkar, S.C. Peter, An overview on Pd-based electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5, (2018), 2060-2080.
66. S.A. Grigoriev, P. Millet, V.N. Fateev, Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyser, *Journal of Power Sources*, 177, (2008), 281–285.
67. J. Zheng, S. Zhou, S. Gu, B. Xu, Y. Yan, Size-Dependent Hydrogen Oxidation and Evolution Activities on Supported Palladium Nanoparticles in Acid and Base, *Journal of the Electrochemical Society*, 163, (2016), F499–F506.
68. G. Wang, J. Liu, Y. Sui, M. Wang, L. Qiao, F. Du, B. Zou, Palladium structure engineering induced by electrochemical H intercalation boosts hydrogen evolution catalysis, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 7, (2019), 14876.
69. G. Darabdhar, M.A. Amin, G.A.M Mersal, E.M. Ahmed, M.R. Das, M.B. Zakaria, V. Malgras, S.M. Alshehri, Y. Yamauchi, S. Szunerits, R. Boukherroub, Reduced graphene oxide nanosheets decorated with Au, Pd and Au–Pd bimetallic nanoparticles as highly efficient catalysts for electrochemical hydrogen generation, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (2015), 20254 – 20266.
70. C. Alex, S.A. Bhat, N.S. John, C.V. Yelamaggad, Highly Efficient and Sustained Electrochemical Hydrogen Evolution by Embedded Pd-Nanoparticles on a Coordination Polymer—Reduced Graphene Oxide Composite, *ACS Applied Energy Materials*, 2, (2019), 8098–8106.
71. M.D. Makhafola, K.D. Modibane, K.E. Ramohlola, T. C. Maponya, M.J. Hato, K. Makgopa, E.I. Iwuoha, Palladinized graphene oxide-MOF induced coupling of Volmer and Heyrovsky mechanisms, for the amplification of the electrocatalytic efficiency of hydrogen evolution reaction. *Scientific Reports*, 11, (2021), 17219.
72. M. Smiljanić, Z. Rakočević, S. Štrbac, Ethanol oxidation on Pd/Au(111) bimetallic surfaces in alkaline solution, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, (2013), 4941-4954.
73. J. Golubović, L. Rakočević, S. Štrbac, The effect of sulphate and chloride palladium salt anions on the morphology of electrodeposited Pd nanoparticles and their catalytic activity for oxygen reduction in acid and alkaline media, *International Journal of Electrochemical Science*, 17, (2022), 220943.
74. L.A. Kibler, Hydrogen electrocatalysis, *ChemPhysChem*, 7, (2006) 985–991.
75. X. Hua, J. Shi, J. Zhang, W. Tang, H. Zhu, X. Shen, N. Saito, One-step facile synthesis of carbon-supported PdAu nanoparticles and their electrochemical property and stability, *Journal of Alloys and Compounds*, 619, (2015) 452–457.
76. A.N. Simonov, P.A. Pyrjaev, B.L. Moroz, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon, Electrodeposited Pd sub-monolayers on carbon-supported Au particles of few nanometers in size: Electrocatalytic activity for hydrogen oxidation and CO tolerance vs. Pd coverage, *Electrocatalysis*, 3, (2012) 119–131.
77. A. Bonnefont, A.N. Simonov, S.N. Pronkin, E.Y. Gerasimov, P.A. Pyrjaev, V.N. Parmon, E.R. Savinova, Hydrogen electrooxidation on PdAu supported nanoparticles: An experimental RDE and kinetic modeling study, *Catalysis Today*, 202, (2013) 70–78.

78. F.A. Al-Odail, A. Anastasopoulos, B.E. Hayden, The hydrogen evolution reaction and hydrogen oxidation reaction on thin film PdAu alloy surfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, (2010) 11398–11406.
79. W. Choi, G. Hu, K. Kwak, M. Kim, D. Jiang, J-P. Choi, D. Lee, Effects of metal-doping on hydrogen evolution reaction catalyzed by MAu<sub>24</sub> and M<sub>2</sub>Au<sub>36</sub> nanoclusters (M = Pt, Pd), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, (2018) 44645–44653.
80. H. Zhang, M. Jin, Y. Xia, Enhancing the catalytic and electrocatalytic properties of Pt-based catalysts by forming bimetallic nanocrystals with Pd, *Chemical Society Reviews*, 41, (2012), 8035–8049.
81. R. Zhang, W. Chen, Synthesis and electrocatalysis of Pt-Pd nanocrystals for fuel cells, in book: *Nanomaterials for Fuel Cell Catalysis (Nanostructure Science and Technology)*, K.I Ozoemena, S. Chen (Eds.), 1st ed. Switzerland; Springer International Publishing, (2016) pp.169–223.
82. N.M. Marković, C.A. Lucas, V. Climent, V. Stamenković, P.N. Ross, Surface electrochemistry on an epitaxial palladium film on Pt(111): surface microstructure and hydrogen electrode kinetics, *Surface Science*, 465, (2000), 103–114.
83. M. Wu, P.K. Shen, Z. Wei, S. Songa, M. Nie, High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, 166, (2007) 310–316.
84. X. Zhong, Y. Qin, X. Chen, W. Xu, G. Zhuang, X. Li, J. Wang, PtPd alloy embedded in nitrogen-rich graphene nanopores: High-performance bifunctional electrocatalysts for hydrogen evolution and oxygen reduction, *Carbon*, 114, (2017), 740–748.
85. D. Bhalothia, T-H. Huang, C-W. Chang, T-H. Lin, S-C. Wu, K-W. Wang, T-Y. Chen, High-performance and stable hydrogen evolution reaction achieved by Pt trimer decoration on ultralow-metal loading bimetallic PtPd nanocatalysts, *ACS Applied Energy Materials*, 3, (2020) 11142–11152.
86. D-N. Li, A-J. Wang, J. Wei, Q-L. Zhang, J-J. Feng, Facile synthesis of flower-like Au@AuPd nanocrystals with highly electrocatalytic activity for formic acid oxidation and hydrogen evolution reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, (2017), 19894–19902.
87. W. Choi, G. Hu, K. Kwak, M. Kim, D. Jiang, J-P. Choi, D. Lee, Effects of metal-doping on hydrogen evolution reaction catalyzed by MAu<sub>24</sub> and M<sub>2</sub>Au<sub>36</sub> nanoclusters (M = Pt, Pd). *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, (2018), 44645–44653.
88. Y.-C. Shi, S.-S. Chen, J.-J. Feng, X.-X. Lin, W. Wang, A.J. Wang, Dicationic ionic liquid mediated fabrication of Au@Pt nanoparticles supported on reduced graphene oxide with highly catalytic activity for oxygen reduction and hydrogen evolution, *Applied Surface Science*, 441, (2018) 438–447.
89. Y. Shi, T.T. Zhai, Y. Zhou, W.-X. Xu, D.-R. Yang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Atomic level tailoring of the electrocatalytic activity of Au-Pt core-shell nanoparticles with controllable Pt layers toward hydrogen evolution reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 819, (2018), 442–446.
90. F.-Q. Shao, X.-X. Lin, J.-J. Feng, J. Yuan, J.-R. Chen, A.-J. Wang, Simple fabrication of core-shell AuPt@Pt nanocrystals supported on reduced graphene oxide for ethylene glycol oxidation and hydrogen evolution reactions, *Electrochimica Acta*, 219, (2016), 321–329.



91. J.-J. Feng, L.-X. Chen, X. Ma, J. Yuan, J.-R. Chen, A.-J. Wang, Q.-Q. Xu, Bimetallic AuPt alloy nanodendrites/reduced graphene oxide: One-pot ionic liquid-assisted synthesis and excellent electrocatalysis towards hydrogen evolution and methanol oxidation reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, (2017) 1120–1129.
92. H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters*, 49, (1982), 57–61.
93. G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56, (1986), 930–933.
94. Y. Seo, W. Jhe, Atomic force microscopy and spectroscopy, *Reports on Progress in Physics*, 71, (2008), 016101.
95. F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Reviews of Modern Physics*, 75 (2003) 949-983.
96. M. Mhadbi, C. Temiz, *Electron Microscopy*, IntechOpen, (2022).
97. FEI Company Tools for Nanotech, (2013)  
www.fei.com/www.anatek.com.tr (преузето 2023).
98. K.D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: An introduction. *III-Vs Review*, 13, (2000), 40-44.
99. *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*, C.R. Brundle, C.A. Evans, Jr., S.Wilson, (Eds.), Chapter 2, Imaging techniques, Manning Publication Co., Greenwich, CT, USA (1992), p.p. 70-85.
100. K. Siegbahn, K. Edvarson,  $\beta$ -Ray spectroscopy in the precision range of  $1 : 10^5$ , *Nuclear Physics*, 1 (1956), 137–159.
101. F.A. Stevie, C.L. Donley, Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38, (2020), 063204.
102. B.V. Crist, [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy) (преузето 2023).
103. A. Shard, Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38, (2020), 041201.
104. A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2nd Edition, (2000).
105. A.J. Bard, C.G. Zoski, Voltammetry retrospective, *Analytical Chemistry*, (2000), 346-352.
106. N. Elgrishi, K. Rountree, B. McCarthy, E. Rountree, T. Eisenhart, J. Dempsey, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 95, (2018), 197-206.
107. R.K. Franklin, S.M. Martin, T.D. Strong, R.B. Brown, Chemical and biological systems: Chemical sensing systems for liquids, Chapter in book: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, (2016), 433-461.
108. J. Liu, H. Yang, S.G. Zhen, C.K. Poh, A. Chaurasia, J. Luo, X. Wu, E. Kok, L. Yeow, N.G. Sahoo, J. Lin, Z. Shen, A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core, *RSC Advances*, 3, (2013), 11745–11750.
109. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology *Review of Scientific Instruments*, 78 (2007), 013705.

110. Y. Xie, P.M.A. Sherwood, Ultrahigh purity graphite electrode by core-level and valence band XPS, *Surface Science Spectra*, 1, (1992), 367–72.
111. J. Qi, H. Liu, Y. Luo, D. Zhang, Y. Wang, Influences of added sand-dust particles on the tribological performance of graphite-like coating under solid-liquid lubrication, *Tribology International*, 71, (2014), 69–81.
112. S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Kettler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, (2008), 184025.
113. P. Heimann, J.F. Van der Veen, D.E. Eastman, Structure-dependent surface core level shifts for the Au(111), Au(100), and Au(110) surfaces, *Solid State Communication*, 38, (1981), 595–598.
114. S. Štrbac, M. Smiljanić, Z. Rakočević, Spontaneously deposited Rh on Au(111) observed by AFM and XPS: Electrocatalysis of hydrogen evolution, *Journal of the Electrochemical Society*, 163, (2016), D3027–3033.
115. N.H. Turner, A.M. Single, Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra, *Surface and Interface Analysis*, 15, (1990), 215–222.
116. S. Štrbac, I. Srejić, Z. Rakočević, Catalysis of oxygen reduction on electrochemically activated polycrystalline gold by Pd nanoislands in alkaline solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 789, (2017), 76–84.
117. M.C. Militello, S.J. Simko, Elemental palladium by XPS, *Surface Science Spectra*, 3, (1994), 387–394.
118. W.E. Moddeman, W.C. Bowling, D.C. Carter, D.R. Grove, XPS surface and bulk studies of heat treated palladium in the presence of hydrogen at 150°C, *Surface and Interface Analysis*, 11, (1988), 317–326.
119. A.M. Venezia, A. Rossi, D. Duca, A. Martorana, G. Deganello, Particle size and metal support interaction effects in pumice supported palladium catalysts, *Applied Catalysis A*, 125, (1995), 113–128.
120. K.S. Kim, A.F. Grossmann, N. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode, *Analytical Chemistry*, 46, (1974), 197–200.
121. M.C. Militello, S.J. Simko, Palladium oxide (PdO) by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, (1994), 395–401.
122. F.U. Hillebrecht, J.C. Fuggle, P.A. Bennett, Z. ZoLierek, Electronic structure of Ni and Pd alloys. II. X-ray photoelectron core-level spectra, *Physical Review B*, 27, (1993), 2179–2193.
123. S. Štrbac, R.R. Adžić, A. Hamelin, Oxide formation on gold single crystal stepped surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 249, (1988), 291–310.
124. M. Smiljanić, I. Srejić, B. Grgur, Z. Rakočević, S. Štrbac, Catalysis of hydrogen evolution on Au(111) modified by spontaneously deposited Pd islands, *Electrocatalysis*, 3, (2012), 369–375.
125. M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 7583–7598.

126. K. Juodkazis, J. Juodkazyte, B. Sebek, G. Stalnionis, A. Lukinskas, Anodic dissolution of palladium in sulfuric acid: An electrochemical quartz crystal microbalance study. *Russian Journal of Electrochemistry*, 39, (2003), 954–959.
127. H.B. Suffredini, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, The water decomposition reactions on boron-doped diamond electrodes, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, (2004), 16–21.
128. J. Roques, C. Lacaze-Dufaure, C. Mijoule, Dissociative adsorption of hydrogen and oxygen on palladium clusters: A comparison with the (111) infinite surface, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3, (2007), 878–884.
129. N. Takehiro N, P. Liu, A. Bergbreiter, J.K. Nørskov, R.J. Behm, Hydrogen adsorption on bimetallic PdAu(111) surface alloys: minimum adsorption ensemble, ligand and ensemble effects, and ensemble confinement, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16 (2014), 23930–23943.
130. P. Luo, L. Jiang, W. Zhang, X. Guan, Graphene quantum dots/Au hybrid nanoparticles as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Chemical Physics Letters*, 641, (2015), 29–32.
131. L.A. Kibler, J.M. Herman, A. Abdelrahman, A.A. El-Aziz, T. Jacob, New insights on hydrogen evolution at Au single crystal electrodes, *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, (2018) 265–270.
132. J. Perez, E.R. Gonzalez, H.M. Villulas, Hydrogen evolution reaction on gold single crystal electrodes in acid solutions, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, (1998) 10931–10935.
133. J.S. Hammond, N. Winograd, XPS spectroscopic study of potentiostatic and galvanostatic oxidation of Pt electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HClO<sub>4</sub>, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 78, (1977), 55–69.
134. S. Štrbac, S. Petrović, R. Vasilčić, J. Kovač, A. Zalar, Z. Rakočević, Carbon monoxide oxidation on Au(111) surface decorated by spontaneously deposited Pt, *Electrochimica Acta*, 53, (2007), 998–1005.
135. M. Peuckert, F.P. Coenen, H.P. Bonzel, XPS study of the electrochemical surface oxidation of platinum in N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid electrolyte, *Electrochimica Acta*, 29, (1984), 1305–1314.
136. S. Štrbac, The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode, *Electrochimica Acta*, 56, (2011), 1597–1604.
137. M. Smiljanić, PhD Thesis, University of Belgrade, Faculty of Technology and Matallurgy, 2015.
138. P. Daubinger, J. Kieninger, T. Unmüssig, G.A. Urban, Electrochemical characteristics of nanostructured platinum electrodes – a cyclic voltammetry study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, (2014), 8392–8399.
139. R. Ma, Y. Zhou, F. Wang, K. Yan, Q. Liu, J. Wang, Efficient electrocatalysis of hydrogen evolution by ultralow-Pt-loading bamboo-like nitrogen-doped carbon nanotubes, *Materials Today Energy*, 6, (2017), 173–180.
140. T. Yang, M. Du, H. Zhu, M. Zhang, M. Zoy, Immobilization of Pt nanoparticles in carbon nanofibers: Bifunctional catalyst for hydrogen evolution and electrochemical sensor, *Electrochimica Acta*, 167, (2015), 48–54
141. H. Xiao, J. Zhang, M. Zhao, J. Ma, Y. Li, T. Hu, Z. Zheng, J. Jia, X Wu, Electric field-assisted synthesis of Pt, carbon quantum dots-co-loaded graphene hybrid for hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, 451, (2020), 227770.

142. W. Zhong, W. Tu, Z. Wang, Z. Lin, A. Xu, X. Ye, D. Chen, B. Xiao, Ultralow-temperature assisted synthesis of single platinum atoms anchored on carbon nanotubes for efficiently electrocatalytic acidic hydrogen evolution, *Journal of Energy Chemistry*, 51, (2020), 280-284.
143. J. Cheng, M. Fan, W. Lin, Z. Zhang, H. Zhang, Platinum nanoparticles on defect-rich nitrogen doped hollow carbon as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reactions, *RSC Advances*, 10, (2020) 930-937.
144. X. Bao, Y. Gong, Y. Chen, H. Zhang, Z. Wang, S. Mao, L. Xie, Z. Jiang, Y. Wang, Carbon vacancy defect-activated Pt cluster for hydrogen generation, *Journal of Materials Chemistry A*, (2020), 15364-15370.
145. X. Yan, H. Li, J. Sun, P. Liu, H. Zhang, B. Xu, J. Guo, Pt nanoparticles decorated high-defective graphene nanospheres as highly efficient catalysts for the hydrogen evolution reaction, *Carbon*, 137, (2018), 405-410.
146. L.-C. Balint, I. Hulka, A. Kellenberger, Pencil graphite electrodes decorated with platinum nanoparticles as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Materials*, 15 (2022) 73.
147. J.F. Morar, F.J. Himpsel, G. Hollinger, J.L. Jordan, G. Huges, F.R. McFeely, C 1s excitation studies of diamond (111). I. Surface core levels, *Physical Review B*, 33, (1986), 1340–1345.
148. R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M.A. Atieh, XPS and structural studies of high-quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods, *Ceramics International*, 45 (2019), 14439–14448.
149. L. Zhang, Li.Y. Yang, L. Zhang, D-W. Li, D. Karpuzov, Y-T. Long, Electrocatalytic oxidation of NADH on graphene oxide and reduced graphene oxide modified screen-printed electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 6 (2011), 819–829.
150. N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina, Tailoring the oxygen content of graphite and reduced graphene oxide for specific applications, *Scientific Reports*, 6, (2016), N° 21715.
151. G.G. Chandrakumara, J. Shang, L. Qiu, X-Y. Fang, F. Antolasic, C.D. Easton, J. Song, T. Alan, D. Li, J.Z. Liu, Tuning the oxygen functional groups in reduced graphene oxide papers to enhance the electromechanical actuation, *RSC Advances*, 5, (2015), 68052–68060.
152. J.C. Bertolini, P. Delichere, B.C. Khanra, J. Massardier, C. Noupa, B. Tardy, Electronic properties of supported Pd aggregates in relation with their reactivity for 1,3-butadiene hydrogenation, *Catalysis Letters*, 6, (1990), 215–223.
153. V. Marcelina, N. Syaki, S. Wyantuti, Y.W. Hartati, R. Hidayat, Fitrilawati Characteristic of Thermally Reduced Graphene Oxide as Supercapacitors Electrode Materials, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 196, (2017), 012034.
154. B. Karbowska, T. Rebis, G. Milczarek, Electrode modified by reduced graphene oxide for monitoring of total thallium in grain products, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15, (2018), 653.
155. A.G.M. Ferrari, D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Investigating the integrity of graphene towards the electrochemical hydrogen evolution reaction (HER). *Scientific Reports*, 9, (2019), 15961.

156. S. Ghasemi, S.R. Hosseini, S. Nabipour, P. Asen, Palladium nanoparticles supported on graphene as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, (2015), 16184–16191.
157. Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang, M. Chen, High catalytic activity of nitrogen and sulfur co-doped nanoporous graphene in the hydrogen evolution reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, 53, (2014), 1–7.
158. J-J. Feng, L-X. Chen, P. Song, X-l. Wu, A-J. Wang, J. Yuan, Bimetallic AuPd nanoclusters supported on graphitic carbon nitride: One-pot synthesis and enhanced electrocatalysis for oxygen reduction and hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, (2016), 8839–8846.
159. T. Shinagawa, A.T. Garcia-Espanza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5, (2015), 13801.
160. M. Romeo, J. Majerus, P. Legare, N. Castellani, D. Leroy, Photoemission study of Pt adlayers on Ni(111), *Surface Science*, Vol 238, (1990), 163–168.
161. J.-J. Zhang, Z.-B. Wang, C. Li, L. Zhao, J. Liu, L.-M. Zhang, D.-M. Gu, Multiwall-carbon nanotube modified by N-doped carbon quantum dots as Pt catalyst support for methanol electrooxidation, *Journal of Power Sources*, 289, (2015), 63–70.
162. Y. Shi, T.T. Zhai, Y. Zhou, W.-X. Xu, D.-R. Yang, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Atomic level tailoring of the electrocatalytic activity of Au-Pt core-shell nanoparticles with controllable Pt layers toward hydrogen evolution reaction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 819, (2018), 442–446.
163. J.-J. Feng, L.-X. Chen, X. Ma, J. Yuan, J.-R. Chen, A.-J. Wang, Q.-Q. Xu, Bimetallic AuPt alloy nanodendrites/reduced graphene oxide: One-pot ionic liquid-assisted synthesis and excellent electrocatalysis towards hydrogen evolution and methanol oxidation reactions, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, (2017), 1120–1129.
164. Y. Zhang, Z. Shao, Q. Shen, M. Li, L. Xu, Z. Luo, Aqueous preparation of platinum nanoflowers on three-dimensional graphene for efficient methanol oxidation, *Catalysts*, Vol. 8, (2018), 519.
- 165.. A.G.M. Ferrari, D.A.C. Brownson, C.E Banks, Investigating the integrity of graphene towards the electrochemical hydrogen evolution reaction (HER), *Scientific Reports*, Vol. 9, (2019), 15961.
166. T. Shinagawa, K. Takanabe, Towards versatile and sustainable hydrogen production through electrocatalytic water splitting: Electrolyte engineering, *ChemSusChem*, 10, (2017), 1318–1336.
167. Y.-C. Shi, S.-S. Chen, J.-J. Feng, X.-X. Lin, W. Wang, A.J. Wang, Dicationic ionic liquid mediated fabrication of Au@Pt na-noparticles supported on reduced graphene oxide with highly catalytic activity for oxygen reduction and hydrogen evolution, *Applied Surface Science*, 441, (2018), 438–447.

## Биографија аутора

Лазар Ракочевић рођен је 05. 05. 1994. године у Београду, где је завршио основну школу и 5. Београдску гимназију. Основне академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписао је 2013. године, а завршио 2018. године. Мастер академске студије завршио је 2019. године. Од октобра 2019. године уписан је на студијском програму докторске академске студије на матичном факултету.

Од новембра 2019. године запослен је у Институту за нуклеарне науке „Винча“, Институту од националног значаја за Републику Србију, у Лабораторији за атомску физику на пројекту МПНТР ИИИ45005 под називом: „Функционални, функционализовани и усавршени нано материјали“.

Области истраживања кандидата су електрокатализа реакције издвајања водоника, натријум јонске батерије и фотоелектронска спектроскопија X-зрака (XPS).

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Лазар Ракочевић

Број индекса 0304/2019

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Електрокатализа реакције издвајања водоника на биметалним наноструктурама PdAu, PtAu и PdPt на угљеничним подлогама“

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

Потпис аутора

У Београду, 25.11.2022.

---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Лазар Ракочевић

Број индекса 0304/2019

Студијски програм Физичка хемија

Наслов рада „Електрокатализа реакције издвајања водоника на биметалним наноструктурама PdAu, PtAu и PdPt на угљеничним подлогама“

Ментор др Ивана Стојковић-Симатовић и др Ирина Срејић

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, 25.11.2022.

---



## Изјава о коришћењу

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

„Електрокатализа реакције издвајања водоника на биметалним наноструктурама PdAu, PtAu и PdPt на угљеничним подлогама“

која је моје ауторско дело.

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

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

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 25.11.2022.

---

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.