

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Irina Lj. Srejić

**REDUKCIJA KISEONIKA NA  
POLIKRISTALNIM ELEKTRODAMA  
ZLATA, PALADIJUMA I ZLATA  
MODIFIKOVANOG „OSTRVIMA“  
PALADIJUMA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Irina Lj. Srejić

**OXYGEN REDUCTION ON  
POLYCRYSTALLINE GOLD AND  
PALLADIUM ELECTRODES AND ON  
GOLD MODIFIED BY PALLADIUM  
„ISLANDS“**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentori:

---

Dr Branimir Grgur, red. prof.  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Članovi komisije:

---

Dr Zlatko Rakočević, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

---

Dr Milica Gvozdenović, red. prof.  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## Zahvalnica

*Želim da se zahvalim svima koji su mi na bilo koji način pomogli u izradi ove doktorske disertacije, urađene u saradnji Centra za elektrohemiju-IHTM-a i Laboratorije za atomsku fiziku INN „Vinča“ pod rukovodstvom dr Svetlane Štrbac, naučnog savetnika IHTM-a.*

*Pre svega želim da izrazim iskrenu zahvalnost svom mentoru dr Svetlani Štrbac, kao prvo, na pruženoj prilici da se bavim naučno-istraživačkim radom, a zatim, za njenu nesebičnu i iskrenu posvećenost i pomoć u izradi ove disertacije, za ohrabrenje i poverenje u mene.*

*Posebnu zahvalnost dugujem dr Zlatku Rakočeviću, naučnom savetniku INN „Vinča“, koji je svojim velikim trudom i uloženim vremenom za obezbeđivanje uslova i resursa za rad omogućio izradu ove disertacije.*

*Dr Branimiru Grguru, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, veoma sam zahvalna na korektnoj saradnji, na pruženim savetima i korisnim sugestijama koji su mi pomogli da poboljšam svoju doktorsku disertaciju. Zahvaljujem se i dr Milici Gvozdenuvić, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta, na ljubaznosti i na komentarima koji su takođe doprineli poboljšanju ove disertacije.*

*Svom kolegi i velikom prijatelju, dr Milutinu Smiljaniću, naučnom saradniku INN „Vinča“, zahvaljujem se na svakodnevnoj podršci i pomoći tokom izrade ove disertacije.*

*Zahvaljujem se svojoj porodici što su verovali u mene. Svom suprugu Aleksandru dugujem neizmernu zahvalnost na pruženoj velikoj podršci u toku izrade moje doktorske disertacije, ali i u svakom trenutku našeg zajedničkog života. Našoj dečici, Luki i Emi, zahvalna sam na tome što su mi samim postojanjem dali snagu da teže dane tokom pisanja prebrodim sa lakoćom. Roditeljima, posebno majci, zahvalna sam na podršci i nesebičnoj pomoći oko dece i raznih drugih stvari, čime su mi omogućili da na miru privedem svoj doktorat kraju.*

## **Redukcija kiseonika na polikristalnim elektrodama zlata, paladijuma i zlata modifikovanog „ostrvima“ paladijuma**

### IZVOD

Reakcija redukcije kiseonika je izučavana u kiseloj i baznoj sredini na dobro definisanim polikristalnim elektrodama zlata, Au(poly), paladijuma, Pd(poly), kao i na bimetalnim, Pd/Au(poly), elektrodama. Modifikovane Pd/Au(poly) elektrode su dobijene metodom spontane depozicije paladijuma na Au(poly) supstrat, kod koje se jednostavnim variranjem vremena deponovanja postižu različite pokrivenosti.

Površinska morfologija radnih elektroda je ispitivana tehnikom mikroskopije atomskih sila. Istovremenim snimanjem topografskih i faznih slika je dobijen sveobuhvatan uvid u različite karakteristike radnih elektroda. Na taj način, u slučaju Pd(poly) elektrode su zapažene značajne promene na površini do kojih je došlo usled odigravanja reakcija redukcije kiseonika i vodonik-peroksida. U slučaju bimetalnih Pd/Au(poly) elektroda, mikroskopija atomskih sila je pokazala da dolazi do ostrvskog rasta depozita sa pokrivenostima ispod punog monosloja.

Elektrohemijska karakterizacija elektroda je vršena u radnim rastvorima tehnikom ciklične voltametrije. Metodom rotirajuće disk elektrode (RDE) je ispitana elektrokatalitička aktivnost osnovnih Au(poly), Pd(poly) i bimetalnih Pd/Au(poly) elektroda za reakciju redukcije kiseonika. Pored toga, ispitivana je i reakcija redukcije vodonik-peroksida, koji se u zavisnosti od mehanizma reakcije redukcije kiseonika može javiti ili kao proizvod ili kao intermedijer. Analizom RDE rezultata se stekao uvid u mogući reakcioni mehanizam za redukciju kiseonika na svim radnim elektrodama. Pokazano je da se na Au(poly) elektrodi redukcija kiseonika odigrava uz izmenu  $2e^-$  u kiseloj sredini, dok se u baznoj sredini sa povećanjem potencijala mehanizam reakcije menja iz  $2e^-$  u  $4e^-$  redukciju. Redukcija kiseonika na Pd(poly) elektrodi se u obe sredine pretežno odigrava  $4e^-$  serijskim reakcionim putem u oblasti potencijala gde površina paladijuma nije ili je delimično oksidovana, dok se na površini koja je oksidovana, reakcija odigrava delimično  $2e^-$  reakcionim putem. Na modifikovanim Pd/Au(poly) elektrodama se redukcija kiseonika u obe sredine odigrava  $4e^-$  reakcionim putem.

Bimetalne elektrode su pokazale poboljšanu aktivnost za redukciju kiseonika u odnosu na Au(poly) supstrat u kiseloj sredini, dok aktivnost paladijuma kao aktivnije komponente bimetalnog sistema nije premašena. U alkalnoj sredini, Pd/Au(poly) elektrode su pokazale veću aktivnost za redukciju kiseonika i od Au(poly) i od Pd(poly), čime je postignut sinergetski efekat.

**Ključne reči:** Au(poly), Pd(poly), Pd/Au(poly), spontana depozicija, mikroskopija atomskih sila, rotirajuća disk elektroda, reakcija redukcije kiseonika.

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Hemija

## **Oxygen reduction on polycrystalline gold and palladium electrodes and on gold modified by palladium „islands“**

### **ABSTRACT**

Oxygen reduction reaction (ORR) was studied on polycrystalline gold, Au(poly), polycrystalline palladium, Pd(poly) and bimetallic Pd/Au(poly) electrodes in acid and alkaline solutions. Modified Pd/Au(poly) electrodes were obtained by spontaneous deposition of palladium on the Au(poly) substrate, where simple variation of the deposition time results in different coverage.

Surface morphology of working electrodes was examined by atomic force microscopy technique. Comprehensive insight into different characteristics of working electrodes has been obtained by simultaneous recording of topographic and phase images. In the case of Pd(poly) electrodes, significant changes on the surface were observed due to the occurrence of oxygen and hydrogen-peroxide reduction reactions. In the case of bimetallic Pd/Au(poly) electrodes, it was concluded that there is an island growth of the deposited Pd, whereby a submonolayer coverage is obtained.

Electrochemical characterization of working electrodes was performed in acid and alkaline electrolytes using a cyclic voltammetry technique. Electrocatalytic activity of bare Au(poly), Pd(poly) and bimetallic Pd/Au(poly) electrodes for ORR was examined using the rotating disk electrode (RDE) method. In addition, since hydrogen-peroxide can appear either as a product or as an intermediate during ORR, reduction reaction hydrogen-peroxide was studied. The insight into the possible reaction mechanism for the ORR on all working electrodes was obtained by analyzing the RDE results. ORR proceeds with the exchange of  $2e^-$  on the Au(poly) electrode in acid solution, while in the alkaline solution the reaction mechanism changes from  $2e^-$  to  $4e^-$  reduction with the increase of the potential. On Pd(poly) electrode, in the potential regions where Pd surface is either oxide free or partly oxidized, ORR proceeds mainly through  $4e^-$  series pathway in both media, while in the potential region where Pd surface is oxidized, reaction occurs partly through  $2e^-$  reduction. Oxygen reduction on modified Pd/Au(poly) electrodes in both media takes place through  $4e^-$  reaction pathway.

Bimetallic electrodes showed improved catalytic activity for ORR with respect to Au(poly) substrate in the acid solution, while the activity of palladium, as more active component of this bimetallic system, was not exceeded. In alkaline electrolyte a synergistic effect was achieved, since Pd/Au(poly) electrodes showed greater ORR activity with respect to both Au(poly) and Pd(poly).

**Keywords:** Au(poly), Pd(poly), Pd/Au(poly), spontaneous deposition, atomic force microscopy, rotating disk electrode, oxygen reduction reaction.

Scientific field: Chemical science

Scientific discipline: Chemistry



# Sadržaj

UVOD .....	1
1. TEORIJSKI DEO .....	3
1.1. Elektrohemijske reakcije .....	3
1.1.1. Brzina elektrohemijske reakcije.....	5
1.1.2. Elektrokataliza .....	9
1.2. Reakcija redukcije kiseonika.....	10
1.2.1. Mehanizam reakcije redukcije kiseonika .....	11
1.2.2. Aktivnost različitih metala za reakciju redukcije kiseonika.....	13
1.2.3. Aktivnost bimetalnih sistema za reakciju redukcije kiseonika .....	15
1.3. Pregled literature za reakciju redukcije kiseonika .....	18
1.3.1. Redukcija kiseonika na zlatu .....	21
1.3.2. Redukcija kiseonika na paladijumu .....	23
1.3.3. Redukcija kiseonika na paladijumu deponovanom na zlatu .....	25
1.4. Korišćene tehnike i metode .....	27
1.4.1. Mikroskopija atomskih sila.....	27
1.4.2. Ciklična i linearna voltometrija.....	31
1.4.3. Metoda rotirajuće disk elektrode .....	33
2. EKSPERIMENTALNI DEO.....	35
2.1. Priprema radnih elektroda .....	35
2.2. Karakterizacija radnih elektroda i ispitivanje katalitičke aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika .....	36
2.2.1. Karakterizacija radnih elektroda mikroskopijom atomskih sila .....	36
2.2.2. Elektrohemijska karakterizacija i ispitivanje katalitičke aktivnosti radnih elektroda za reakciju redukcije kiseonika .....	37
2.3. Korišćeni rastvori .....	38
3. REZULTATI I DISKUSIJA.....	39
3.1. Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi .....	39
3.1.1. Karakterizacija Au(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila .....	39
3.1.2. Karakterizacija Au(poly) elektrode cikličnom voltametrijom .....	41
3.1.2.1. Ciklična voltometrija Au(poly) elektrode u 0.1 M HClO <sub>4</sub> rastvoru .....	41
3.1.2.2. Ciklična voltometrija Au(poly) elektrode u 0.1 M NaOH rastvoru .....	42
3.1.3. Reakcija redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi .....	43
3.1.3.1. Redukcija kiseonika i vodonik-peroksida na Au(poly) elektrodi u 0.1 M HClO <sub>4</sub> rastvoru ..	43
3.1.3.2. Redukcija kiseonika i redukcija/oksidacija vodonik-peroksida na Au(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru.....	47

3.2. Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi .....	52
3.2.1. Karakterizacija Pd(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila .....	52
3.2.2. Karakterizacija Pd(poly) elektrode cikličnom voltametrijom .....	53
3.2.2.1. Ciklična voltametrija Pd(poly) elektrode u 0.1 M HClO <sub>4</sub> rastvoru .....	53
3.2.2.2. Ciklična voltametrija Pd(poly) elektrode u 0.1 M NaOH rastvoru .....	55
3.2.3. Reakcija redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi .....	56
3.2.3.1. Redukcija kiseonika i redukcija/oksidacija vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M HClO <sub>4</sub> rastvoru .....	56
3.2.3.2. Redukcija kiseonika i redukcija/oksidacija vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru .....	60
3.2.3.3. Poređenje polarizacionih krivih za redukciju kiseonika i redukciju/oksidaciju vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u oba elektrolita .....	64
3.2.4. Ispitivanje promena na Pd(poly) površini nakon merenja redukcije kiseonika .....	67
3.2.4.1. Karakterizacija Pd(poly) elektrode cikličnom voltametrijom nakon merenja redukcije kiseonika i redukcije/oksidacije vodonik-peroksida .....	67
3.2.4.2. Karakterizacija Pd(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila nakon merenja redukcije kiseonika .....	69
3.3. Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) elektrodama .....	70
3.3.1. Spontana depozicija paladijuma na Au(poly) elektrodi .....	70
3.3.2. Karakterizacija Pd/Au(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila .....	71
3.3.3. Karakterizacija Pd/Au(poly) elektrode cikličnom voltametrijom .....	74
3.3.3.1. Ciklična voltametrija Pd/Au(poly) elektrode u 0.1 M HClO <sub>4</sub> rastvoru .....	74
3.3.3.2. Ciklična voltametrija Au/Pd(poly) elektrode u 0.1 M NaOH rastvoru .....	77
3.3.4. Reakcija redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) elektrodama .....	78
3.3.4.1. Redukcija kiseonika i vodonik-peroksida na Pd/Au(poly) elektrodama u 0.1 M HClO <sub>4</sub> rastvoru .....	78
3.3.4.2. Redukcija kiseonika i redukcija vodonik-peroksida na Pd/Au(poly) elektrodama u 0.1 M NaOH rastvoru .....	85
4. ZAKLJUČAK .....	93
LITERATURA .....	95
BIOGRAFIJA AUTORA .....	109
Izjava o autorstvu .....	110
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada .....	111
Izjava o korišćenju .....	112
Ocena izveštaja o proveru originalnosti doktorske disertacije .....	114

## UVOD

Reakcija redukcije kiseonika se izučava decenijama jer je značajna za razne grane nauke i industrije, od bioloških procesa, industrijskih elektrokatalitičkih procesa i procesa sagorevanja, do problema vezanih za koroziju i obnovljive izvore energije.

Gorivne ćelije se smatraju jednom od obećavajućih tehnologija jer predstavljaju elektrohemijske sisteme u kojima se hemijska energija goriva i oksidacionog sredstva kontinualno pretvara u električnu energiju. Ovi sistemi se smatraju jednom od najperspektivnijih alternativa motorima sa unutrašnjim sagorevanjem, koji bi značajno mogli smanjiti upotrebu fosilnih goriva. Ovde, redukcija kiseonika ima posebno veliki značaj jer je uvek prisutna kao katodna reakcija. Uopšteno, osnovu svih gorivnih ćelija čine dve elektrode, anoda i katoda, i elektrolit koji ostvaruje kontakt između njih. U ovim sistemima se odigravaju dve elektrohemijske reakcije: anodna reakcija oksidacije goriva i katodna reakcija redukcije kiseonika. S obzirom da na anodi dolazi do oksidacije goriva, istraživanja vezana za gorivne ćelije su generalno fokusirana na pronalaženje pogodnih anodnih materijala. S druge strane, katodna reakcija je podjednako važna, pa se zato velika pažnja posvećuje pronalaženju odgovarajućih elektrokatalizatora, velike aktivnosti i stabilnosti, za reakciju redukcije kiseonika.

Uprkos velikom napretku u istraživanju mehanizma i kinetike redukcije kiseonika i dalje se ulažu veliki napor u cilju razumevanja osnova ove reakcije. Ispitivanja na različitim metalnim sistemima, kao i na poluprovodnicima neorganskog i metalo organskog tipa, pokazala su veliku osetljivost ove reakcije u pogledu prirode i strukture elektrodnog materijala. Kao katalizatori za reakciju redukcije kiseonika, detaljno su proučavane dobro definisane monokristalne površine plemenitih metala, njihove legure, kao i metalne elektrode modifikovane atomima ili slojevima atoma drugih metala. Ova istraživanja su doprinela razvijanju reakcione sheme i dobijanju pogodnih elektrokatalizatora odgovarajućih karakteristika. Takođe, dosta pažnje je posvećeno ispitivanju polikristalnih plemenitih i neplemenitih metala i legura, oksida prelaznih metala, kao i metalnih nanočestica nanetih na različite ugljenične nosače. Od posebnog interesa su elektrode nastale deponovanjem sloja plemenitog metala na drugi plemeniti metal, tzv. bimetalne elektrode. Kod takvih sistema, zbog interakcije depozita i supstrata, može doći do izmena u elektronskoj strukturi, pa često bimetalne elektrode

pokazuju drugačija elektrohemijska i katalitička svojstva u odnosu na metale od kojih su sačinjene. U elektrokatalizi, ove elektrode se mogu dobiti na različite načine. Najčešće se koriste elektrohemijska depozicija, depozicija napaivanjem u vakuumu, legiranje i spontana depozicija. Spontana depozicija se tu pokazala kao veoma brz i lak način za pripremu bimetalnih elektroda, jednostavnim uranjanjem metalne elektrode (supstrata) u rastvor koji sadrži jone deponujućeg metala u toku određenog vremenskog perioda. Potraga za novim katalizatorima, koji će imati poboljšana svojstva i nisku cenu, je i dalje veoma aktuelna.

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje reakcije redukcije kiseonika u kiseloj i baznoj sredini, na dobro pripremljenim polikristalnim elektrodama zlata i paladijuma, kao i na elektrodama nastalim kombinacijom ova dva metala, tj. spontanom depozicijom paladijuma na polikristalnu elektrodu zlata. Površinska morfologija elektroda je ispitivana na vazduhu, mikroskopijom atomskih sila, dok je elektrohemijska karakterizacija vršena u radnim rastvorima cikličnom voltametrijom. Metodom rotirajuće disk elektrode (RDE) je ispitana elektrokatalitička aktivnost osnovnih Au(poly), Pd(poly) i bimetalnih Pd/Au(poly) elektroda za reakciju redukcije kiseonika. Pored toga, ispitivana je i reakcija redukcije vodonik-peroksida, koji se u zavisnosti od mehanizma reakcije redukcije kiseonika može javiti ili kao proizvod ili kao intermedijer. Aktivnosti bimetalnih površina za redukciju kiseonika su upoređene sa aktivnostima čistih polikristala zlata i paladijuma u obe sredine.

Cilj ove doktorske disertacije je bio da se na jednostavan način dobiju Pd/Au(poly) bimetalne površine sa poboljšanom katalitičkom aktivnošću za reakciju redukcije kiseonika u odnosu na metale od kojih su sačinjene. Bimetalne Pd/Au(poly) elektrode su dobijene modifikacijom Au(poly) elektrode spontanom depozicijom paladijuma iz sulfatnog rastvora, tokom različitih vremena depozicije. Zatim, da se na osnovu rezultata ispitivanja RDE metodom dobije uvid u sam mehanizam reakcije redukcije kiseonika na svim ispitivanim površinama. Pored toga, površinska karakterizacija Pd(poly) elektrode pomoću mikroskopije atomskih sila i ciklične voltametrije, omogućila je da se dobije uvid i u eventualne promene na površini usled odigravanja reakcije redukcije kiseonika i vodonik peroksida.

## 1. TEORIJSKI DEO

Na početku teorijskog dela doktorske disertacije će biti dat kratak pregled nekih važnih pojmova vezanih za elektrohemijske reakcije i elektrokatalizu, kao i prikaz nekih osnovnih jednačina u elektrohemijskoj kinetici. Zatim će biti predstavljen sam mehanizam reakcije redukcije kiseonika i aktivnosti različitih metala i bimetalnih sistema za ovu reakciju. Takođe će biti dat detaljan pregled literature o reakciji redukcije kiseonika na zlatu, paladijumu i bimetalnom sistemu paladijum/zlato, koji su ispitivani u ovoj disertaciji. Na kraju ovog dela biće opisane tehnike i metode koje su korišćene u doktorskoj disertaciji.

### 1.1. Elektrohemijske reakcije

Elektrohemijske reakcije su heterogene hemijske reakcije u kojima dolazi do razmene elektrona između elektrode i molekula ili jona u elektrolitu [1]. Takođe se mogu definisati i kao oksido-redukcione reakcije ili redoks reakcije, zato što kada čestica u elektrolitu primi elektron, redukuje se, pri čemu se odigrava elektrohemijska reakcija redukcije, a kada čestica u elektrolitu preda elektron elektrodi, oksiduje se i odigrava se elektrohemijska reakcija oksidacije. Prelaz elektrona kod elektrohemijskih reakcija se odigrava isključivo kroz granicu dodira faza elektroda/elektrolit. Takvo usmereno kretanje elektrona znači da su ove reakcije uvek praćene proticanjem struje. Reakciji oksidacije odgovara struja koja se naziva parcijalna anodna, a reakciji redukcije parcijalna katodna struja. Potencijal elektrode može biti jednak ravnotežnom i tada su ove dve struje jednake, a ukupna struja je tada nula. Ako je potencijal elektrode pozitivniji od ravnotežnog, brzina oksidacije se povećava, a redukcije smanjuje. Parcijalna anodna struja tada postaje veća od katodne, pa je ukupna struja koja prolazi kroz elektrodu anodna i onda se elektroda naziva anoda. Ako je potencijal elektrode negativniji od ravnotežnog, brzina redukcije se povećava, a oksidacije smanjuje, pa je ukupna struja koja prolazi kroz elektrodu katodna i elektroda se naziva katoda.

Postoje jednostavne elektrohemijske reakcije u kojima dolazi samo do promene oksidacionog stanja reaktanta pri razmeni elektrona između elektrode i reaktanta u elektrolitu. Međutim, češće se sreću složene elektrohemijske reakcije kod kojih, pored

razmene elektrona, može doći i do hemijskih promena reaktanta ili elektrode, adsorpcije ili do hemijske reakcije reaktanta, intermedijara i proizvoda reakcije.

Mehanizam elektrohemijske reakcije se sastoji od tri osnovna stupnja (osim kod reakcija rastvaranja i taloženja metala):

1. Transport reaktanata, odnosno dolazak molekula ili jona iz dubine elektrolita do površine elektrode.
2. Elektrohemijski stupanj - reakcija na elektrodi, odnosno razmena elektrona između elektrode i reaktanta.
3. Transport, odnosno odlazak proizvoda reakcije sa elektrode u dubinu elektrolita.

Kada se u elektrohemijskoj reakciji razmenjuje više od jednog elektrona, onda postoji više elektrohemijskih stupnjeva u mehanizmu reakcije.

Osim prethodno navedenih stupnjeva, koji su obavezni, u mehanizmu elektrohemijske reakcije moguće je da se odigraju još i: fizička ili hemijska adsorpcija reaktanta, intermedijara ili proizvoda koja uključuje i disocijativnu adsorpciju; hemijska reakcija u kojoj učestvuje reaktant, intermedijar ili proizvod; površinska difuzija proizvoda elektrohemijskog stupnja i kristalizacija (karakteristično kod reakcija taloženja metala).

Elektrohemijska reakcija se sastoji od niza uzastopnih stupnjeva, pri čemu se svaki stupanj odigrava određenom brzinom [2]. Ukupnu brzinu elektrohemijske reakcije određuje brzina najsporijeg stupanja, tzv. spori stupanj u reakciji. Pri stacionarnom stanju, svi stupnjevi se odigravaju istom brzinom koja je jednaka brzini sporog stupnja. U zavisnosti od toga koji stupanj u mehanizmu reakcije je spor stupanj, kaže se da se elektrohemijska reakcija odigrava pod:

- elektrohemijskom ili aktivacionom kontrolom (kada je spor stupanj elektrohemijski stupanj);
- kontrolom transporta mase ili difuzionom kontrolom (kada je spor stupanj transport reaktanta iz dubine elektrolita do površine elektrode, a transport mase uz elektrodu se isključivo odigrava difuzijom);
- reakcionom kontrolom (kada je spor stupanj odigravanje hemijske reakcije u kojoj se stvara reaktant);

- mešovitom kontrolom (kada su dva stupnja podjednako spora) – najčešća je aktivaciono-difuziona, a postoje i aktivaciono-reakciona i reakciono-difuziona kontrola.

### 1.1.1. Brzina elektrohemijske reakcije

Izvođenje jednačine za brzinu elektrohemijske reakcije se može naći u brojnoj literaturi [1-3]. Kao primer se može uzeti elektrohemijska reakcija u kojoj su i reaktant i proizvod rastvorni u elektrolitu i u kojoj je elektrohemijski stupanj, odnosno razmena elektrona između oksidacionog (O) i redukcionog (R) sredstva spor stupanj u reakciji, pri čemu je tada transport mase dovoljno brz da omogući da se svaki utrošak reaktanta odmah nadoknadi dolaskom novih čestica iz dubine elektrolita:



Brzina reakcije (1.1) u katodnom smeru, data je jednačinom:

$$v_k = -\bar{k}_k c(O) \quad 1.2$$

gde je  $\bar{k}_k$  konstanta brzine elektrohemijske reakcije u katodnom smeru, a  $c(O)$  je koncentracija reaktanta na mestu odigravanja reakcije ( $\text{mol m}^{-3}$ ).

Brzina reakcije se uglavnom definiše kao količina supstance koja proreaguje na jedinici površine u jedinici vremena ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Pošto se elektrohemijske reakcije odigravaju na granici dodira faza elektroda/elektrolit, kroz koju protiče struja, brzina elektrohemijske reakcije se može definisati i kao količina naelektrisanja koja prođe kroz jediničnu površinu granice faza u jedinici vremena, što je jednako jačini struje po jedinici površine elektrode. Ova veličina se naziva gustina struje i može se povezati sa brzinom elektrohemijske reakcije sledećom jednačinom:

$$j_k = -nFv_k = -nF\bar{k}_k c(O) \quad 1.3$$

pri čemu je  $j$  gustina struje ( $\text{A m}^{-2}$ ),  $n$  je broj razmenjenih elektrona i  $F$  je Faradejeva konstanta ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ).

Analogno jednačinama za brzinu elektrohemijske reakcije 1.1 u smeru redukcije, glase i jednačine za brzinu te reakcije u smeru oksidacije. Ukupna gustina struje je jednaka vektorskom zbiru parcijalne anodne ( $j_a$ ) i parcijalne katodne ( $j_k$ ) gustine struje, pri čemu je prema IUPAC konvenciji, znak anodne gustine struje pozitivan, a znak katodne gustine struje negativan:

$$j = j_a + j_k = nF\bar{k}_a c(\text{R}) - nF\bar{k}_k c(\text{O}) \quad 1.4$$

Preko prethodno navedenih jednačina, izvođenjem koje se može naći u literaturi [1-3], dolazi se do jednačine koja opisuje osnovnu vezu između električne struje na elektrodi i elektrodnog potencijala (pod pretpostavkom da se i anodna i katodna reakcija odvijavaju na istoj elektrodi). Ta jednačina se naziva Batler-Folmerova i predstavlja osnovnu jednačinu u elektrohemijskoj kinetici:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_k F \eta}{RT}\right) \right\} \quad 1.5$$

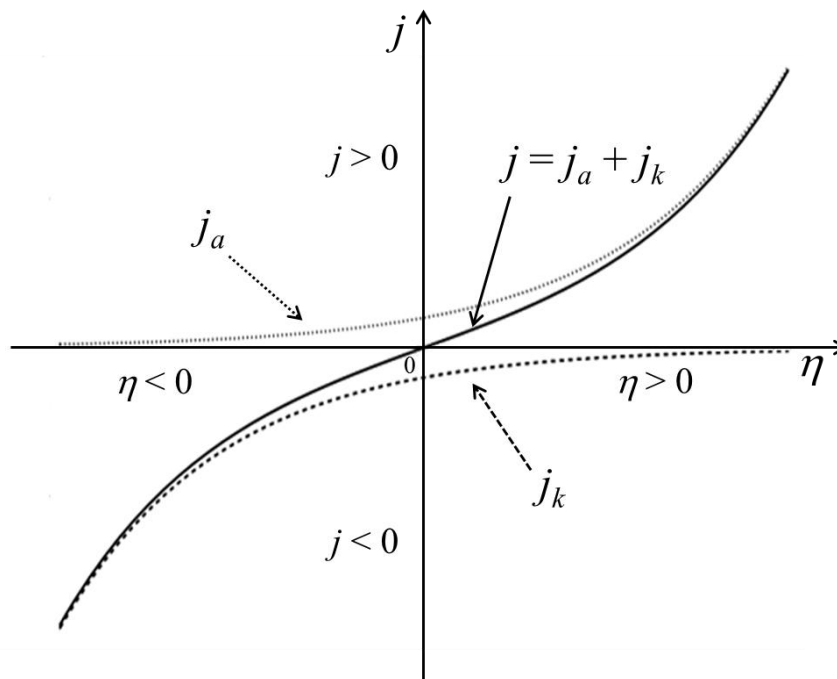
$j_0$  predstavlja gustinu struje izmene,  $T$  je apsolutna temperatura,  $R$  je univerzalna gasna konstanta,  $\alpha$  je koeficijent prenosa, a  $\eta$  je prenapetost koja je definisana sledećom jednačinom:

$$\eta = E - E_r \quad 1.6$$

Uslov da se elektrohemijska reakcija odigra nekom merljivom brzinom jeste da se potencijal elektrode ( $E$ ) dovoljno udalji od ravnotežnog potencijala ( $E_r$ ) za tu reakciju.

Na osnovu jednačine 1.5, Batler-Folmerova jednačina se grafički može prikazati kao zavisnost gustine struje od prenapetosti (ili elektrodnog potencijala). Ta zavisnost daje takozvanu polarizacionu krivu koja je prikazana na slici 1.1.





Slika 1.1. Grafički prikaz Batler-Folmerove jednačine - polarizaciona kriva.

Pri visokim anodnim prenapetostima, parcijalna katodna struja se može zanemariti u odnosu na anodnu, pa se Batler-Folmerova jednačina za složenu reakciju (1.5) može uprostiti:

$$j = j_a = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) \quad 1.7$$

Pri visokim katodnim prenapetostima, parcijalna anodna struja se može zanemariti u odnosu na katodnu pa se dobija:

$$j = j_k = -j_0 \exp\left(-\frac{\alpha_k F \eta}{RT}\right) \quad 1.8$$

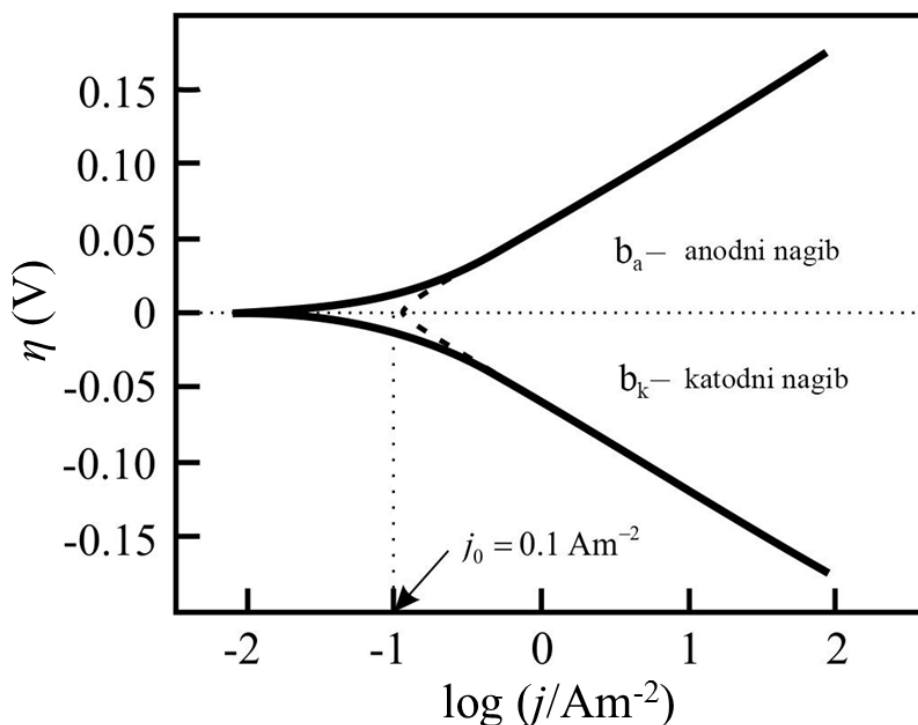
Kada je potencijal elektrode jednak ravnotežnom potencijalu, prenapetost je tada jednaka nuli, pa je i ukupna struja jednaka nuli. To znači da su parcijalna anodna i parcijalna katodna struja jednake i da predstavljaju gustinu struje izmene,  $j_0$ , koja

zapravo predstavlja meru brzine elektrohemijske reakcije i zato je veoma važna veličina u elektrohemijskoj kinetici.

Logaritmovanjem jednačina 1.7 i 1.8 i rešavanjem po  $\eta$  dobijaju se tzv. Tafelove jednačine za anodnu i katodnu reakciju, koje se uprošćeno mogu predstaviti sledećom jednačinom:

$$\eta = a + b \log j \quad 1.9$$

Veličine  $a$  i  $b$  u jednačini 1.9 su konstante koje, kada se jednačina grafički prikaže kao logaritamska zavisnost  $\eta - j$ , slika 1.2, predstavljaju odsečak i tzv. Tafelov nagib.



Slika 1.2. Tafelovi dijagrami [1].

Slika 1.2 predstavlja Tafelove dijagrame, koji na  $\eta \approx 50-100$  mV postaju linearni. Iz odsečka  $a$  se, ekstrapolacijom potencijala do ravnotežnog, tj. Tafelovih pravih na  $\eta = 0$ , može izračunati veličina  $j_0$ . Tafelov nagib  $b$ , koji ima pozitivnu vrednost za anodnu reakciju i negativnu za katodnu reakciju, je važna veličina u elektrohemijskoj kinetici jer omogućava da se izračuna faktor simetrije kod

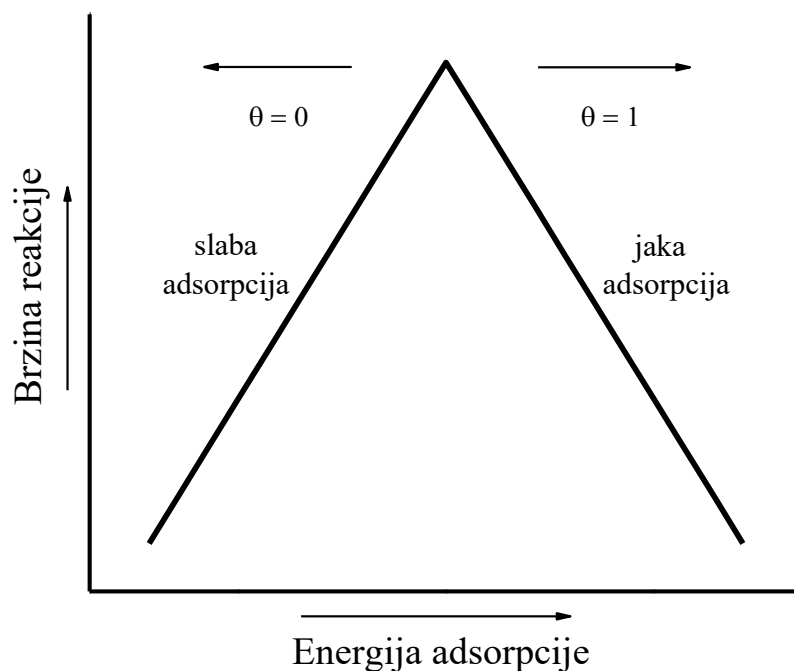
elementarnih reakcija i da se pretpostavi reakcioni mehanizam kod složenih reakcija. Tafelov nagib posredno ukazuje na broj elektrona koji se razmeni tokom odigravanja elektrohemijske reakcije, kao i na stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Teorijski, ako se u stupnju razmenjuje jedan elektron i ako je  $\alpha = 0.5$ , teorijska vrednost Tafelovog nagiba na 25°C je  $\pm 118$  mV po dekadi.

### 1.1.2. Elektrokataliza

Elektrokataliza je nauka koja istražuje brzinu elektrohemijskih reakcija u funkciji od svojstava površine elektrode [1]. Ona povezuje brzinu reakcije sa sastavom elektrolita, prirodom materijala elektrode i uslovima pod kojima su eksperimenti izvedeni. U elektrohemijskim reakcijama, elektroda nije samo akceptor ili donor elektrona, kao kod jednostavnih redoks reakcija, već utiče i na brzinu reakcije tako što stupa u interakciju sa reaktantima, intermedijarima i proizvodima. Elektroda predstavlja katalizator kada ubrzava elektrohemijsku reakciju. U elektrokatalizi, sa promenom potencijala elektrode postoji mogućnost da dođe do povećanja brzine reakcije. Brzina nekih reakcija se može povećati nekoliko redova veličine sa malom promenom potencijala. Glavni procesi koji se odvijaju u elektrohemijskim reakcijama su adsorpcija/desorpcija, prenos elektrona i raskidanje/formiranje veza. One uključuju i snažnu interakciju reaktanata i/ili intermedijara sa površinom elektrode zbog čega brzina ovih reakcija pokazuje izraženu zavisnost od prirode materijala elektrode. Dijagram zavisnosti brzine reakcije (katalitičke aktivnosti) od adsorpcionih osobina (energije adsorpcije ili jačine adsorpcione veze) reaktanata ili reakcionih intermedijera daje tzv. vulkansku krivu koja je prikazana na slici 1.3. Vulkanska kriva je zapravo grafički prikaz Sabatijeovog principa po kome interakcije između katalizatora i adsorbata ne treba da budu ni suviše jake ni suviše slabe [4]. Ako je interakcija suviše slaba, adsorbat neće uspeti da se veže za katalizator i reakcija se neće odigrati. Ukoliko je interakcija suviše jaka, katalizator će onda biti blokiran adsorbatom ili proizvodom koji neće moći da se desorbuje.

Sa slike 1.3 se vidi da, gledano s leva na desno, brzina reakcije raste usled povećanja pokrivenosti katalizatora adsobovanim česticama ( $\theta$ ). Kada se postigne optimalna pokrivenost, kriva dostiže maksimum, a brzinu reakcije tada određuje brzina

formiranja proizvoda. Sa daljim povećanjem energije adsorpcije, ukupna brzina reakcije se smanjuje, jer usled snažnog vezivanja reaktanata i produkata reakcije, koji se tada sporo desorbuju sa površine katalizatora, dolazi do povećanja ukupne aktivacione energije.



Slika 1.3. Shematski prikaz vulkanske krive u elektrokatalizi

## 1.2. Reakcija redukcije kiseonika

Katodna reakcija redukcije kiseonika zahteva značajnu prenapetost. To je više-elektronska reakcija koja obuhvata nekoliko elementarnih stupnjeva koji uključuju različite reakcione intermedijere. Stoga, tačno razumevanje reakcije redukcije kiseonika do atomskog nivoa na metalnim površinama i dalje ostaje izazov zbog složenosti kinetike ove reakcije. U gorivnim ćelijama, razlika u mehanizmima za reakciju redukcije kiseonika se zasniva na broju stupnjeva u kojima dolazi do prenosa elektrona, koji prethode stupnju u kome se raskidaju O-O veze. U kiselim uslovima, sistemi na bazi platine i drugih plemenitih metala predstavljaju glavne katalizatore za reakciju redukcije kiseonika, dok u baznim uslovima postoji širok spektar neplemenitih metala i njihovih oksida koji su dovoljno stabilni za praktičnu primenu.

### 1.2.1. Mehanizam reakcije redukcije kiseonika

Mehanizam reakcije redukcije kiseonika je predmet ispitivanja tokom poslednjih nekoliko decenija. Na osnovu ranijih istraživanja na raznim elektrodnim materijalima [5], bez ulaženja u fenomene adsorpcije i desorpcije reaktanata i nekih intermedijera, učešća hemijskih reakcija i razmatranja elementarnih stupnjeva, reakcija redukcije kiseonika se najjednostavnije može predstaviti preko dva osnovna reakciona puta:

I. Direktna redukcija uz izmenu  $4e^-$  do  $H_2O$  u kiseloj ili do  $OH^-$  u baznoj sredini:



II. Serijska redukcija

a) uz izmenu  $2e^-$  do vodonik-peroksida kao krajnjeg proizvoda:



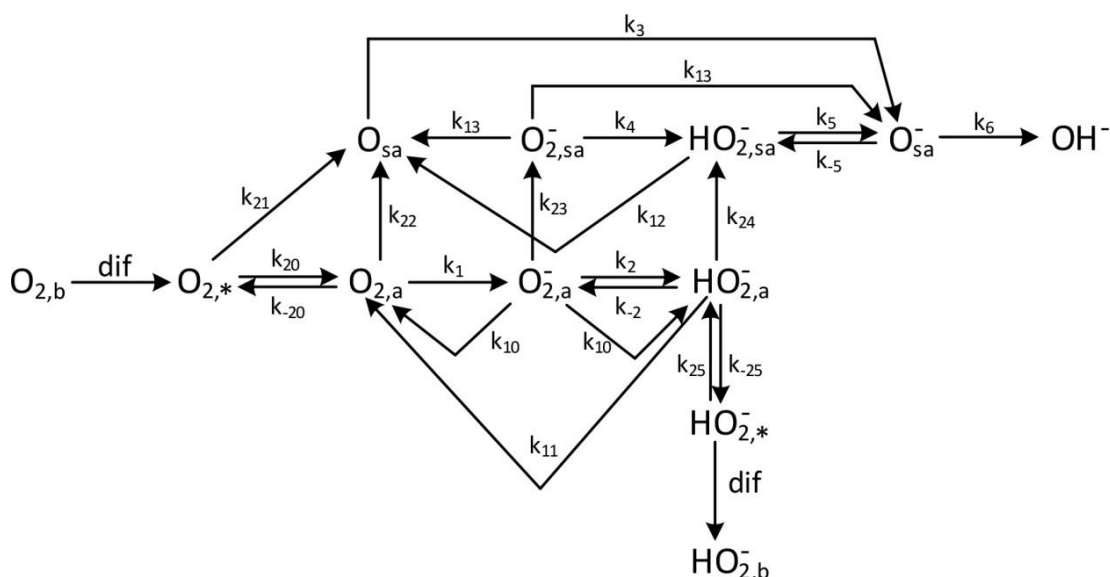
b) uz izmenu  $4e^-$  preko vodonik-peroksida kao intermedijera, jednačine 1.12 i 1.13, tj. uz dalju redukciju vodonik-peroksida do  $H_2O$  u kiseloj ili do  $OH^-$  u baznoj sredini:



Reakcija redukcije kiseonika može ići i tzv. paralelnim putem kada se istovremeno odigrava po oba, gore navedena, reakciona puta.

Primena tehnike rotirajuće disk elektrode sa prstenom pružila je značajan doprinos u proučavanju složenog mehanizma elektrohemijske redukcije kiseonika. Redukcija kiseonika se odigrava na disku, dok se nastali intermedijer, vodonik-peroksid, detektuje na prstenu čiji je potencijal dovoljno pozitivan da na graničnoj difuzionoj struji oksiduje  $\text{H}_2\text{O}_2$  do  $\text{O}_2$ . [5]

Na osnovu početnih shema koje su detaljno analizirane u literaturi [6-12], pri čemu je svaka imala po neki nedostatak, predložena je sveobuhvatnija shema [13] koja uključuje skoro sve moguće intermedijere prethodno diskutovane u literaturi. Ova shema, koja je napisana za bazne rastvore i prikazana na slici 1.4, lako se može transformisati u analognu šemu za kisele rastvore.



Slika 1.4. Opšta shema za redukciju kiseonika. [13]

Na shemi sa slike 1.4, indeksi a, sa, b i \* označavaju, redom, slabo i jako adsorbovane čestice, čestice u dubini rastvora i čestice u rastvoru koji se nalazi blizu površine elektrode, dok  $k_i$  predstavlja ukupnu konstantnu brzine za  $i$ -ti korak. Ova shema se sastoji od dva glavna reakciona puta kojima se može odigravati redukcija kiseonika, tj.  $\text{O}_2$  može biti elektrohemijski redukovano ili direktno do vode bez formiranja vodonik-peroksida ili preko formiranja vodonik-peroksida kao intermedijera. Adsorbovani vodonik-peroksid se može ili redukovati do vode, oksidovati do  $\text{O}_2$ , razgraditi na površini elektrode na  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , ili desorbovati i difundovati u dubinu

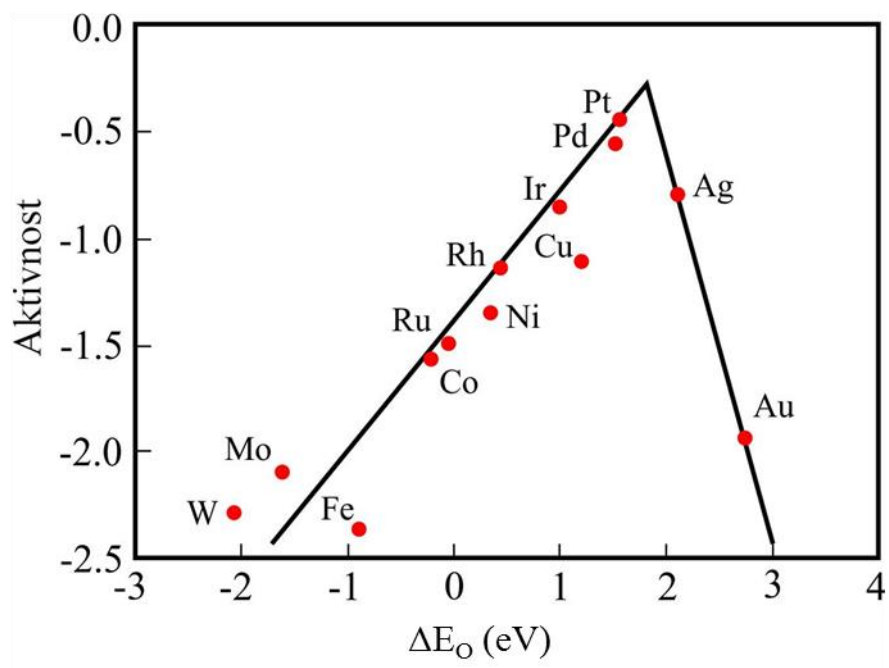
rastvora. Dve glavne odlike sheme sa slike 1.4 su: (1) superoksidne vrste ( $O_2a^-$ ) mogu eksplicitno biti intermedijeri i (2) slabo adsorbovani intermedijeri iz serijskog puta mogu da se podvrgnu površinskoj difuziji i da međusobno formiraju snažne veze u direktnom putu. U ovoj shemi postoji više promenljivih koje treba odrediti u odnosu na broj postojećih jednačina. Nakon detaljne analize tih jednačina, autori su uspeli da daju neke jasne kriterijume za određivanje nekih od kinetičkih parametara za reakciju redukcije kiseonika. Ovi kriterijumi objašnjavaju neka pitanja koja ranije nisu bila dobro razjašnjena. Takođe, predloženi su jasniji standardi za klasifikaciju puteva kojima se odigrava reakcija redukcije kiseonika:

- (1) "direktna" četvero-elektronska redukcija bez vodonik-peroksida detektovanog na prstenu;
- (2) dvo-elektronski "serijski" put koji uključuje redukciju do vodonik-peroksida;
- (3) "serijski" put sa dvo- i četvero-elektronskom redukcijom. U slučaju samo četvero-elektronske redukcije bez vodonik peroksida detektovanog na prstenu, slučaj se ne razlikuje od "direktna" četvero-elektronske redukcije;
- (4) "paralelni" put koji predstavlja kombinaciju (1), (2) i (3); i
- (5) "interaktivni" put u kome je difuzija čestica iz "serijskog" u "direktni" reakcioni put moguća.

#### 1.2.2. Aktivnost različitih metala za reakciju redukcije kiseonika

Proračuni uz pomoć teorije funkcionala gustine (engl. *Density functional theory* - DFT) pokazuju da je energija vezivanja između kiseoničnih intermedijera i površine katalizatora povezana sa katalitičkom efikasnošću za reakciju redukcije kiseonika [14, 15]. Sabatjev princip se temelji na ideji da reaktant mora dovoljno snažno da se veže za katalizator, da bi reakcija mogla da se odigra, ali i dovoljno slabo, da bi proizvod reakcije mogao da disosuje, tako da površina katalizatora ne bude blokirana ni reaktantom ni intermedijerima [4, 16, 17]. Dakle, u ovom slučaju, kiseonične vrste se moraju dovoljno snažno vezati za katalizator da bi reakcija mogla da se odigra na površini, ali ne toliko čvrsto, da intermedijeri ne bi blokirali katalizator.

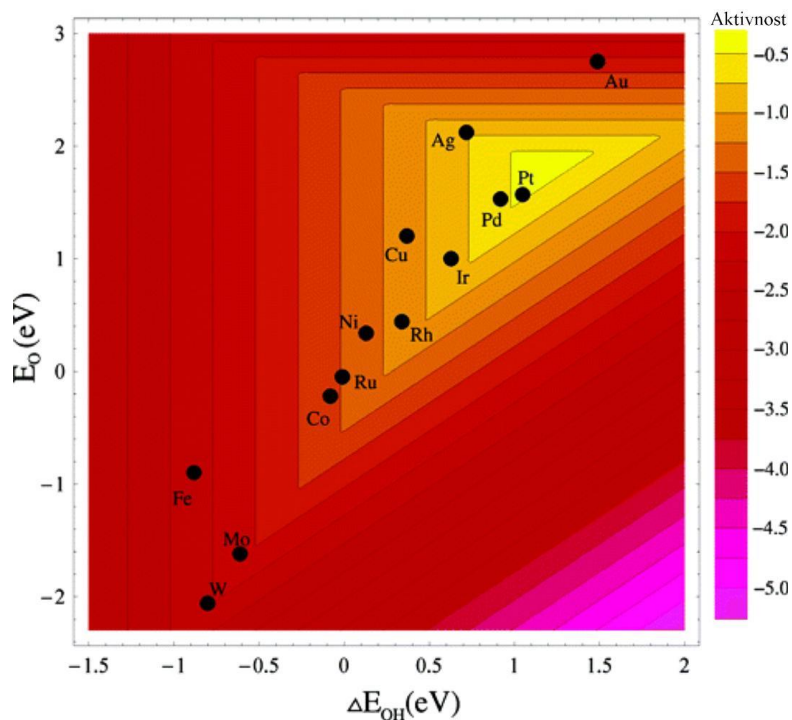
Na osnovu teoretskih proračuna i eksperimentalnih podataka, mogu se konstruisati vulkanske krive, upoređujući katalitičku aktivnost sa energijom vezivanja kiseonika ( $\Delta E_O$ ) [18]. Ove krive se zatim mogu koristiti za pronalaženje optimalne  $\Delta E_O$  za katalizator za redukciju kiseonika. Zapravo, u referenci [18] je predstavljena baza podataka za energije vezivanja intermedijera na površinama različitih metala izračunatih uz pomoć teorije funkcionala gustine. Na osnovu toga su mogli da se utvrde trendovi u termodinamičkim ograničenjima za sve te metale. Naime, pomoću DFT proračuna je dobijena energija veze  $O^*$  i  $HO^*$ , gde  $*$  označava mesto na površini, za različite metale. Vulkanska kriva, koja pokazuje zavisnost aktivnosti različitih metalnih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika i odgovarajuće jačine veze metal-O, prikazana je na slici 1.5.



Slika 1.5. Aktivnost za redukciju kiseonika u funkciji energije vezivanja kiseonika [18].

Analogno dvodimenzionalnoj vulkanskoj krivi, može se konstruisati i tzv. vulkanska površina koja istovremeno prikazuje jačinu adsorpcione veze dva intermedijera. Vulkanska površina, prikazana na slici 1.6, istovremeno prikazuje aktivnosti različitih metalnih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika u funkciji od energije veze metal-O i metal-OH.





Slika 1.6. Aktivnost za redukciju kiseonika u funkciji energije vezivanja O i OH [18].

Sa slika 1.5 i 1.6 se vidi da su Pt i Pd najbolji katalizatori za reakciju redukcije kiseonika, dok je aktivnost Au za redukciju kiseonika znatno niža. Takođe se može videti da ima mesta za poboljšanja. Modifikacijom ovih metala se mogu dobiti različite strukture čije aktivnosti prevazilaze ili se bar približavaju aktivnosti platine za reakciju redukcije kiseonika. Kombinacija dva metala često dovodi do povećanja termodinamičke i hemijske stabilnosti, kao i do poboljšanja elektrokatalitičkih svojstava u odnosu na pojedinačne elemente. Stoga, bimetalne elektrode su veoma atraktivni sistemi za proučavanje reakcije redukcije kiseonika.

### 1.2.3. Aktivnost bimetalnih sistema za reakciju redukcije kiseonika

U oblastima nauke koje se bave površinama se poslednjih decenija ulažu značajni naponi u ispitivanju strukturnih, elektronskih i hemijskih osobina bimetalnih sistema [19-22]. Glavni cilj je da se identifikuju fenomeni koji prate formiranje heteronuklearnih veza metal-metal i da se odredi kako osobine ovih veza zavise od metala koji se povezuju i od geometrijske strukture površine. Osnovno shvatanje

prirode bimetalne veze je preduslov za stvaranje različitih struktura, spajanjem različitih metala, koje će imati industrijsku primenu u oblastima katalize, elektrohemije, mikroelektronike i nauke o metalima.

Bimetalni sistemi su od posebnog interesa u oblasti heterogene katalize jer pružaju mogućnost prilagođavanja reaktivnosti pripremanjem specifičnih površinskih kompozicija i struktura [23]. Reaktivnost bimetalnih struktura je određena uzajamnim dejstvom elektronskih i geometrijskih efekata koji se inače teško mogu eksperimentalno razdvojiti. Ovi sistemi pokazuju jako modifikovana hemijska i katalitička svojstva u odnosu na njihove pojedinačne komponente. Ove promene su uzrokovane direktnim elektronskim interakcijama između komponenti, zajedno sa geometrijskim efektima koji se javljaju zbog različitih konstanti rešetke dva metala. Jedan od glavnih razloga za ispitivanje strukturnih, elektronskih i hemijskih osobina ovih sistema jeste što su one često poboljšane u odnosu na osobine metala od kojih su sačinjeni. Ovakvo ponašanje je posebno zapaženo kod bimetalnih sistema gde je supstrat u manjoj meri prekriven slojem deponovanog metala.

Geometrijski efekat, tj. efekat naprezanja, nastaje pri epitaksijalnom rastu sloja deponovanog metala na metalni supstrat usled razlika u konstantama rešetki ta dva metala. Eksperimentalno je pokazano da ovakve *napregnute* nanostrukture poseduju drugačija hemijska i elektrohemijska svojstva u odnosu na metalni depozit ili supstrat. Naprezanje kristalne rešetke depozita utiče na formiranje adsorpcionih veza između površine i adsorbata. Uticaj geometrijskog efekta na reaktivnost površine je proučavan korišćenjem teorije funkcionala gustine (DFT) [24, 25]. Promene u energiji adsorpcije različitih adsorbata objašnjene su time što geometrijski efekat dovodi do promene pozicije centra *d*-trake metala. Ukupnoj interakciji između površine i adsorbovane čestice doprinosi interakcija između elektrona adsorbata i *d*-elektrona metala. Zapaženo je da u većini slučajeva, geometrijski efekat dovodi do pojačane interakcije *napregnute* površine i adsorbovanih čestica, posebno u slučaju jednostavnih adsorbata kao što su H, O ili CO. Kada dođe do širenja kristalne rešetke deponovanog sloja metala, preklapanje između *d*-elektrona susednih atoma se smanjuje, širina *d*-trake se smanjuje, a da bi popunjenost trake ostala nepromenjena, mora doći do pomeranja energije *d*-trake ka većim vrednostima. Suprotno tome, ako epitaksijalni sloj depozita ima veću konstantu rešetke od podloge, tada dolazi do suzbijanja rešetke deponovanog metala, što biva

praćeno širenjem *d*-trake koja poseduje nižu energiju u odnosu na osnovni metal i u tom slučaju će se adsorbati slabije vezivati za ovakve bimetalne površine.

Elektronski efekat (efekat liganda), koji se odnosi na elektronsku interakciju između dva metala, takođe ima uticaja na promenu elektrokatalitičkih svojstava bimetalnih površina tako što prisustvo atoma podloge oko metalnih atoma depozita menja njihovu elektronsku strukturu, a samim tim i hemijska svojstva [26, 27].

Kao što je već spomenuto, do promena u elektrohemijским osobinama bimetalnih struktura u odnosu na pojedinačne metalne komponente uglavnom dolazi usled istovremenog delovanja oba ova efekta, pri čemu jedan može imati veći uticaj u odnosu na drugi. Iako je teško eksperimentalno razdvojiti ova dva efekta, na Au/Pd(111) bimetalnoj površini legure je jasno razdvojen uticaj geometrijskog od elektronskog efekta na adsorpciju CO, N i O menjanjem sadržaja Au na površini [26]. Geometrijski efekat je izdvojen proučavanjem promena u elektronskoj strukturi epitaksijalnih monoslojeva jednog metala na drugi metal [28]. Zaključeno je da do tih promena dolazi usled *naprezanja* izazvanih epitaksijalnim rastom monosloja, čime je smanjen uticaj elektronskog efekta, tj. u takvim sistemima je veoma slab. Sa druge strane, elektronski efekat je izdvojen korišćenjem podpovršinskog epitaksijalnog sloja ispod nepromenjene površine, tako da se konstanta rešetke na površini nije promenila [29]. Time su se podpovršinski atomi *napregnuli*, jer su morali da se prilagode konstanti rešetke na površini, ali je zato površina ostala *nenapregnuta*. Stoga, svaka promena u elektronskim ili hemijskim svojstvima ovakve površine, u ovom slučaju Pt(111) površine čiji je drugi sloj atoma zamenjen atomima drugog prelaznog metala, se može pripisati isključivo interakciji površinskog sloja sa podpovršinskim slojem drugog metala, čime je isključen geometrijski efekat.

Sva ova ispitivanja i dobijeni rezultati su značajni za dizajniranje katalizatora. Poželjan katalizator za reakciju redukcije kiseonika je onaj koji može da disosuje O<sub>2</sub>, ali da ne vezuje dobijeni O adatom suviše čvrsto. Povećana elektrokatalitička aktivnost za redukciju kiseonika pokazana je na nekoliko površina Pt-3*d* legura, posebno na Pt-Fe i Pt-Ni, u poređenju sa čistom Pt [30]. Sugerisano je da je adsorpcija O<sub>2</sub> stupanj koji određuje brzinu reakcije i da legiranje dovodi do poboljšane interakcije metala i kiseonika, što vodi ka povećanju pokrivenosti O<sub>2</sub><sup>-</sup> koji zatim disosuje. U već spomenutom radu [29], teorijski proračuni su pokazali da u svim slučajevima, strukture

u kojima je umetnut sloj prelaznog metala u Pt(111) poseduju niže energije centra  $d$ -trake u poređenju sa podlogom, pri čemu postoji veza između pomeranja centra  $d$ -trake ispitivanih bimetalnih struktura i smanjenja disocijativnih energija adsorpcije  $H_2$  i  $O_2$ . Smanjenje pokrivenosti površine  $OH_{ads}$  vrstama dovelo je do poboljšane elektrokatalitičke aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika na  $Pt_3Co$  i  $Pt_3Ni$  površinama [31]. Energija adsorpcije mnogih atomskih adsorbata i malih molekula se smanjuje sa smanjenjem energije centra  $d$ -trake na površini [32]. Verovatno je da se energija adsorpcije površinskih vrsta, kao što je  $OH_{ads}$ , takođe smanjuje, što dovodi do manje pokrivenosti površine ovom vrstom, čime se dobija više aktivnih mesta dostupnih za disocijaciju kiseonika.

### 1.3. Pregled literature za reakciju redukcije kiseonika

Reakcija redukcije kiseonika je jedna od najviše izučavanih elektrohemijskih reakcija jer ima važnu ulogu u gorivnim ćelijama, koroziji i industrijskim procesima. [5, 33]. Postoje brojni pregledni radovi o mehanizmu reakcije i o različitim elektrokatalizatorima za reakciju redukcije kiseonika i u kiselim i u baznim sredinama. Plemeniti i neplemeniti metali, kao i njihovi oksidi i halkogenidi, bimetalni i višemetalni sistemi, razne legure (posebno na bazi Pt i Pd), jezgro-ljuska (*eng. core-shell*) sistemi, nanomaterijali sa složenom arhitekturom, sistemi na bazi ugljenika, sistemi koji ne sadrže platinu ili generalno metale, detaljno su ispitivani kao katalizatori za reakciju redukcije kiseonika za primenu u gorivnim ćelijama [34-45].

Plemeniti metali, posebno platina i paladijum, su odlični katalizatori za reakciju redukcije kiseonika, što se može zaključiti na osnovu vulkanske krive prikazane u odeljku 1.2.2. Zbog njihove visoke cene, retko se kao takvi koriste za praktičnu primenu (za primenu u realnim sistemima), zbog čega se sve više, na različite načine, podleže njihovoj modifikaciji u cilju dobijanja jeftinijih katalizatora visoke aktivnosti i stabilnosti za reakciju redukcije kiseonika. Međutim, sami plemeniti metali, posebno monokristali plemenitih metala, imaju veoma značajnu ulogu u fundamentalnim istraživanjima. Monokristali platine i zlata su poslužili da se dobije bolji uvid u kinetiku i mehanizam reakcije redukcije kiseonika [46-56]. Na osnovu ovih istraživanja, došlo se do zaključka da aktivnost monokristalnih elektroda za redukciju kiseonika zavisi od

strukture površine, stanja površine (specifične adsorpcije anjona iz rastvora i stepena oksidacije površine) i od pH rastvora. Složenost mehanizma reakcije na različitim metalima i njegova zavisnost od niza parametara, dalje je razmatrana korišćenjem teorije funkcionala gustine [57-59]. Generalno, katalizatori na bazi Pt se danas smatraju najpogodnijim katalizatorima za redukciju kiseonika. Na elektrodama od platine, redukcija kiseonika se odigrava direktnim reakcionim putem uz razmenu  $4e^-$  [33]. Ipak, redukcija kiseonika se ne odigrava dovoljno brzo, čak ni na Pt katalizatorima, zato što je dvostruka veza u molekulu kiseonika izrazito jaka [35]. Takođe, primećeno je da je u kiselim elektrolitima situacija dosta drugačija nego u alkalnim. Materijali koji imaju nemerljivu ili malu aktivnosti za redukciju kiseonika u kiselini, imaju znatni, čak i komercijalno praktični nivo aktivnosti u alkalnim rastvorima [33]. Dok su u kiselim uslovima, sistemi na bazi platine i drugih plemenitih metala glavni katalizatori za reakciju redukcije kiseonika, u baznim uslovima postoji širok spektar neplemenitih metala i njihovih oksida, kao i tzv. neplatinskih katalizatora koji su dovoljno stabilni za praktičnu primenu [5, 33].

Imajući sve ovo u vidu, može se reći da su za razvoj pogodnih elektrokatalizatora za reakciju redukcije kiseonika neophodni i fundamentalno razumevanje reakcije i optimizacija katalitičkih svojstava površine. Zapravo, fundamentalna razumevanja su neophodna za stvaranje modifikovanih površina sa poboljšanom katalitičkim aktivnostima. Sa druge strane, optimizacija najperspektivnijih katalizatora mora uključiti i nekatalitičke i katalitičke faktore. Nekatalitički faktori su npr. delimična zamena unutrašnjih atoma metala jeftinim metalom ili povećanje specifične površine metala. Ovi faktori će smanjiti količinu (i cenu) katalizatora potrebnih za određeni nivo aktivnosti. Najvažniji katalitički faktor je modifikacija unutrašnje aktivnosti atoma na metalnoj površini, obično stvaranjem bimetalnih površina. Kao što je već diskutovano, do poboljšanja katalitičkih svojstava usled prisustva drugog metala može doći zbog promene geometrije lokalnog vezivanja (strukturni efekti), raspodele aktivnih mesta (efekti ansambla) ili direktno modifikovanjem reaktivnosti površinskih atoma supstrata (elektronski efekti).

Kao što je već komentarisano, bimetalni sistemi su od posebnog interesa u oblasti heterogene katalize jer pružaju mogućnost prilagođavanja reaktivnosti pripremanjem specifičnih površinskih kompozicija i struktura. Kao model sistemi za

reakcije u gorivnim ćelijama, u velikoj meri su proučavani bimetalni sistemi sačinjeni od plemenitih metala modifikovanih nanoostrvima nekih drugih metala. Zbog svoje superiorne aktivnosti, plemeniti metali se najčešće koriste za modifikovanje supstrata od zlata i platine korišćenjem tehnike vakuumske, elektrohemijske i spontane depozicije [60, 61]. Katalitičke osobine zlata za reakciju redukcije kiseonika u kiselom rastvoru, značajno su poboljšane modifikacijom nanoostrvima platine koja se deponovala u ultra visokom vakuumu u rasponu od manje od monosloja do potpune pokrivenosti [62, 63]. Sličan efekat je primećen i kod nanoostrva paladijuma deponovanih na različitim supstratima od zlata, bilo elektrohemijski [64, 65] ili u ultra visokom vakuumu [66]. Katalitičke osobine monokristalnih površina platine i zlata modifikovanih paladijumom, ispitane su i u baznom rastvoru za reakciju redukcije kiseonika [67]. Modifikacija je izvršena elektodepozicijom Pd na Pt(hkl) i depozicijom Pd u ultra visokom vakuumu na Au(hkl) površini. Kinetika reakcije je značajno poboljšana modifikacijom i Pt(hkl) i Au(hkl) površina paladijumom, pri čemu je katalitički efekat najizraženiji na površinama koje su manje aktivne u nemođifikovanom stanju. Bimetalne površine, dobijene spontanom depozicijom Rh na Au(poly) površinu, pokazale su značajan pomeraj početnog potencijala ka pozitivnijim vrednostima za reakciju redukcije kiseonika već pri pokrivenosti rodijumom od 50% u odnosu na čistu Au(poly) elektrodu [68]. Reakcioni put se promenio od  $2e^-$  redukcije na čistom zlatu do delimične  $4e^-$  redukcije na Rh/Au(poly) površinama, pri čemu se udeo  $4e^-$  redukcije povećavao s povećanjem pokrivenosti zlata ostrvima rodijuma.

Depozicijom platine u ultra visokom vakuumu na Pd(111) površinu, dobijeni su Pt/Pd(111) model katalizatori, čija je aktivnost nekoliko puta veća od aktivnosti čiste Pt(111) površine za reakciju redukcije kiseonika, kao i njihova stabilnost [69]. Elektrodepozicijom monosloja platine ili „mešanog“ monosloja platine i nekog drugog plemenitog metala (Au, Pd, Ir, Ru, Rh, Re ili Os) na Pd(111) monokristal ili nanočestice paladijumana na ugljeniku, dobijena je značajna aktivnost za reakciju redukcije kiseonika u odnosu na Pt/C elektrokatalizator, pri čemu je i znatno smanjen udeo platine u ovim modifikovanim katalizatorima [70]. Reakcija redukcije kiseonika proučavana je i na drugim monokristalima, Ru(0001), Rh(111), Ir(111), Pt(111) i Au(111), koji su modifikovani monoslojem paladijuma dobijenog tehnikom galvanske zamene monosloja Cu, deponovanog pri podpotencijalima, atomima Pd [71]. Aktivnost

dobijenih bimetalnih sistema za redukciju kiseonika raste sledećim redosledom: Pd/Ru(0001) < Pd/Ir(111) < Pd/Rh(111) < Pd/Au(111) < Pd/Pt(111).

Poboljšane katalitičke osobine zlata za redukciju kiseonika su dobijene i njegovom modifikacijom adatomima neplemenitih metala (Pb, Bi, Tl, Cu, Sn i Cd) koji su deponovani pri podpotencijalima [72]. Na Au/Pb<sub>ad</sub> površini je dobijena dvostruko veća vrednost granične difuzione gustine struje što ukazuje na to da se 2e<sup>-</sup> proces na površini Au menja u 4e<sup>-</sup> proces na modifikovanoj površini zlata. Redukcija kiseonika je proučavana i na elektrodi od rutenijuma koja je modifikovana adatomima talijuma i olova, takođe deponovanim pri podpotencijalima [73]. Delimično oksidovani rutenijum nije aktivan za redukciju kiseonika, ali atomi Tl i Pb koji su se adsorbovali na takvoj elektrodi, uzrokuju izražene promene na površini rutenijuma koje dovode do 4e<sup>-</sup> redukcije kiseonika na modifikovanim površinama.

### 1.3.1. Redukcija kiseonika na zlatu

Ispitivanje redukcije kiseonika na elektrodama od zlata je od velike važnosti jer je zlato jedini plemeniti metal sa potpuno ispunjenom d-trakom. Značaj uloge slobodnih mesta u d-orbitalama u adsorpciono kontrolisanim elektrohemijskim fenomenima, još ranije je istaknut u literaturi [74, 75]. Na primer, pokazalo se da je pokrivenost plemenitih metala adsorbovanim kiseonikom blisko povezana sa slobodnim mestima u njihovim d-trakama [75].

Iako je reakcija redukcije kiseonika proučavana i na polikristalnom zlatu, Au(poly) [76-81], sveobuhvatnija istraživanja na monokristalima različitih orijentacija [51-56, 82, 83], omogućila su detaljniji uvid u kinetiku i mehanizam reakcije. Ova istraživanja su pokazala da je reakcija redukcije kiseonika na zlatu veoma osetljiva prema strukturi površine elektrode, adsorpciji anjona i pH vrednosti elektrolita. Dok se u kiseloj sredini redukcija kiseonika na svim monokristalnim površinama odigrava uz izmenu 2e<sup>-</sup> [54, 82], u baznoj sredini mehanizam reakcije jako zavisi od kristalografske orijentacije [51-53]. Među svim monokristalnim površinama zlata različitih orijentacija, u alkalnim rastvorima je Au(100) površina pokazala najbolju katalitičku aktivnost za redukciju kiseonika koja se odigrava uz izmenu 4e<sup>-</sup>, za razliku od Au(111) i Au(110) površina, čije su aktivnosti slične onoj na polikristalu zlata, na kome se redukcija

kiseonika odigrava uz izmenu  $2e^-$  [51, 52, 54]. Slično tome, na monokristalnim površinama zlata sa susednim (100) ravnima, koje se sastoje od širokih terasa (100) orijentacije, redukcija kiseonika ide uglavnom  $4e^-$  putem zbog prisustva značajne količine (100) površinskih mesta [54, 55, 83]. Takođe je pokazano da na tim stepenastim površinama, koje su sastavljene od (100)x(111) ravni, redukcija kiseonika se bar delimično odigrava  $4e^-$  reakcionim putem, gde udeo  $4e^-$  redukcije zavisi od širine (100) terasa [53, 54, 83], dok se na (100)x(110) [54, 83] ili (111)x(111) ravnima [83] redukcija odigrava samo  $2e^-$  reakcionim putem.

Otkriveno je da u zavisnosti od prethodne pripreme polikristalne površine zlata, redukcija kiseonika u alkalnom rastvoru može da se odvija ili  $2e^-$  reakcionim putem, ili bar delimično  $4e^-$  reakcionim putem, kao na Au(100) monokristalu, što je dokazano na tankim filmovima od zlata dobijenim naparavanjem zlata na pirolitički grafit [84]. Ovakve poboljšane karakteristike polikristalnog zlata prema reakciji redukcije kiseonika, tzv. *Au(100)-like* ponašanje, se može postići ili cikliziranjem elektrode u opsegu potencijala od početka izdvajanja vodonika do početka oksidne oblasti u 1M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom, ili držanjem elektrode na potencijalu blagog izdvajanja vodonika u kiselom rastvoru zasićenom argonom [85]. Iako ne postoji definitivan odgovor o poreklu ovakvog ponašanja, prva pretpostavka je da je obogaćivanje površine mestima (100) orijentacije odgovorno za *Au(100)-like* ponašanje polikristalnog zlata za redukciju kiseonika u alkalnom rastvoru. Takva pretpostavka bi bila u saglasnosti sa literaturom o nanočesticama zlata i polikristalnom zlatu koji su obogaćeni ili (111) ravnima, tako što su pripremani u prisustvu jodidnih jona [86, 87], ili (100) i (110) ravnima pripremanim u prisustvu cisteina [86, 88].

Materijali na bazi ugljenika su našli široku primenu kao elektrodni supstrati na koje se nanose nanočestica zlata za proučavanje reakcije redukcije kiseonika i u kiseloj i baznoj sredini. Ispitivane su katalitičke aktivnosti ovih sistema za redukciju kiseonika u zavisnosti od načina sinteze nanočestica zlata, kao i od njihove veličine, oblika i orijentacije [89-98]. Na primer, poboljšana elektrokatalitička aktivnost za reakciju redukcije kiseonika je dobijena na staklastom ugljeniku modifikovanom nanočesticama zlata koje su ugrađene u sloj elektroaktivnog polimera. Na ovim katalizatorima, pogodnim i za upotrebu u gorivnim ćelijama, redukcija kiseonika se odigrava  $4e^-$  reakcionim putem [91]. Povećana aktivnost za redukciju kiseonika je takođe uočena na



nanočesticama zlata deponovanim na dijamantu koji je dopovan borom u poređenju sa čistim zlatom [96-98]. Posebno je atraktivno da se nanočestice zlata nanose na ugljenične nanocevi, s obzirom da su ove elektrode pokazale odlična elektrokatalitička svojstva za redukciju kiseonika u kiseloj sredini [99]. Reakcija redukcije kiseonika je ispitivana i na filmovima od zlata koji su različitim tehnikama naneti na ugljenične podloge. Zavisnost aktivnosti ovih katalizatora od strukture i debljine dobijenih filmova, ispitana je i u kiseloj i u baznoj sredini [84, 92, 100, 101].

Primećeno je da zlato modifikovano elektrohemijском deposicijom atoma ili slojeva drugih metala, pokazuje značajnu elektrokatalitičku aktivnost ka reakciji redukcije kiseonika [33]. Pored toga, spontano deponovana nanoostrva drugih metala na monokristalnoj [60] ili polikristalnoj zlatnoj podlozi [102], takođe pokazuje izraženi katalitički efekat prema određenim reakcijama koje se odigravaju u gorivnim ćelijama.

### 1.3.2. Redukcija kiseonika na paladijumu

Elektrokatalizatori na bazi paladijuma privlače sve veće interesovanje za reakciju redukcije kiseonika i u kiseloj i u baznoj sredini [103], budući da je aktivnost paladijuma blizu aktivnosti platine koja je jedan od najaktivnijih čistih metala za redukciju kiseonika. Pored toga, cena paladijuma je znatno niža od platine.

Reakcija redukcije kiseonika i njena kinetika su detaljno izučavane u ranim istraživanjima na čistim Pd elektrodama koja su pokazala da  $E\text{-log } j_k$  daje dve različite oblasti. Pri malim gustinama struje, vrednost Tafelovog nagiba je blizu -60 mV, dok je pri većim blizu -120 mV [104-106]. Utvrđeno je da je i u kiselim i alkalnim rastvorima red reakcije u odnosu na molekularni kiseonik jedan za obe oblasti gustina struja [106] i da je spor prenos prvog elektrona u molekulu kiseonika stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije [104]. Dalja istraživanja su pokazala da Tafelov nagib od -60 mV odgovara površini koja je pokrivena vrstama koje sadrže kiseonik, a promena nagiba nastaje zbog razlike u pokrivenosti adsorbovanim kiseonikom [105]. Takođe, pretpostavlja se da adsorbovani kiseonik inhibira kinetiku reakcije redukcije kiseonika [106].

Aktivnost čistog paladijuma za redukciju kiseonika, izučavana je detaljno na raznim niskoindeksnim monokristalima u kiseloj sredini [107]. Pokazalo se da je

Pd(100) najaktivnija od svih niskoindeksnih površina paladijuma, pri čemu prevazilazi i aktivnost Pt(110), koja je najaktivnija među niskoindeksnim površinama platine [108]. Međutim, u literaturi nedostaju detaljna istraživanja aktivnosti monokristala i polikristala paladijuma za reakciju redukcije kiseonika u baznoj sredini.

Reakcija redukcije kiseonika je naširoko proučavana u kiseloj i u baznoj sredini na različitim katalizatorima nastalim nanošenjem paladijuma na ugljenične podloge. Redukcija kiseonika na prevlakama nastalim elektrodepozicijom paladijuma na staklastom ugljeniku se uglavnom odigrava  $4e^-$  reakcionim putem i u kiseloj i u baznoj sredini, pri čemu je reakcioni mehanizam sličan onom na čistom paladijumu [109, 110]. Nanočestice paladijuma koje su nanete na ugljenik, Pd/C, pokazale su veliku aktivnost prema redukciji kiseonika u alkalnoj sredini koja je uporediva sa aktivnošću Pt/C katalizatora [111]. Kubne nanočestice paladijuma, na kojima dominira (100) orijentacija, pokazale su povećanu elektrokatalitičku aktivnost prema redukciji kiseonika, i u kiseloj i u baznoj sredini, u poređenju sa sfernim nanočesticama paladijuma ili čistim paladijumom [112]. Takođe, modifikacija Pd(111) površine i nanočestica paladijuma na ugljeniku monoslojem platine, doprinela je poboljšanju katalitičke aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika u kiseloj sredini u poređenju sa reakcijom na Pt(111) površini i nanočesticama platine na ugljeniku [113].

Vrlo malo literaturnih podataka postoji o elektrohemijском ponašanju polikristalnog paladijuma u kiseloj i alkalnoj sredini [114-118], što je uglavnom usled nereproduktivnosti kvaliteta površine tokom pripreme. Štaviše, izučavanje ponašanja Pd(poly) elektrode za reakciju redukcije kiseonika, trebalo bi da uključi i moguće morfološke i/ili hemijske promene površine paladijuma usled interakcije sa kiseonikom iz rastvora. Komplikovana priprema monokristala paladijuma [119], koja uključuje zagrevanje na visokim temperaturama, ne može se primeniti na polikristal paladijuma jer bi se tako favorizovala jedna orijentacija. Mehaničko poliranje sa odgovarajućim cikliziranjem, kao i elektrohemijaska priprema ili izlaganje plamenu (koji se često koriste za pripremu Pt i Au elektroda) su nepogodni za pripremu Pd(poly) elektrode. Glavne prepreke su apsorpcija vodonika [120], formiranje visoko valentnih oksida koji se onda ne mogu potpuno elektrohemijски redukovati i rastvaranje paladijuma koje je posebno izraženo u kiseloj sredini [121-123]. Iz ovih razloga, rad sa čistom elektrodom od paladijuma je pravi izazov i zahteva znanje o ponašanju paladijuma u različitim

elektrohemijskim uslovima. Otkriveno je da elektrohemijska priprema u nevodenom rastvoru obezbeđuje zadovoljavajuću reproduktivnost površine paladijuma [124].

### 1.3.3. Redukcija kiseonika na paladijumu deponovanom na zlatu

Od ranije je poznato da zlato modifikovano elektrohemijskom depozicijom atoma ili slojeva drugih metala pokazuje poboljšanu elektrokatalitičku aktivnost za reakciju redukcije kiseonika [33]. Modifikovane monokristalne i polikristalne elektrode od zlata, dobijene spontanom depozicijom drugih metala, takođe su pokazale izražena katalitička svojstva za reakcije karakteristične za gorivne ćelije [60, 102].

Najnovija istraživanja vezana za poboljšanje katalitičkih svojstava zlata za reakciju redukcije kiseonika, nanošenjem različitih nanostrukture paladijuma, razmatrana su u odnosu na veličinu čestica, debljinu nanetog sloja paladijuma, kristalografsku orijentaciju zlatne podloge i pH rastvora [103]. Kubne nanočestice paladijuma deponovane na Au(poly) elektrodu, pokazale su znatno veću elektrokatalitičku aktivnost za reakciju redukcije kiseonika u poređenju sa sfernim nanočesticama paladijuma ili čistim paladijumom [125]. Dokazano je da depozicija paladijuma na podlogu od zlata, pri čemu pokrivenost podloge depozitom može biti ispod monosloja pa sve do tankog sloja, značajno povećava katalitičku aktivnost ovih bimetalnih sistema za redukciju kiseonika i u kiselim i u baznim rastvorima [64, 67, 126, 127]. Istraživanja katalitičke aktivnosti ultra tankih slojeva paladijuma nanetih na Au(111) i Au(100) elektrode za reakciju redukcije kiseonika u perhlornoj kiselini su pokazala značajan pozitivan pomeraj potencijala u odnosu na čiste monokristalne površine [64]. Pomeraj početnog potencijala je bio više izražen za pokrivenosti ispod monosloja u odnosu na pokrivenosti sa većim brojem monoslojeva paladijuma. Ovo je objašnjeno time što je došlo do elektronske modifikacije površine zlata usled depozicije paladijuma. U baznom rastvoru, napanjanjem paladijuma u ultra visokom vakuumu na niskoindeksne monokristale zlata, Au(hkl), do pokrivenosti 0.4 monosloja, dolazi se do još veće katalize za reakciju redukcije kiseonika [67]. Postiže se  $4e^-$  redukcija sa sledećim redosledom aktivnosti: (100) > (110) > (111). Sa druge strane, katalitički efekat je najizraženiji na površinama koje su manje aktivne u svom nemodifikovanom stanju. Stoga, modifikacija Au(hkl) elektroda paladijumom značajno smanjuje

strukturnu osetljivost za reakciju redukcije kiseonika. Povećanje katalitičke aktivnosti može biti postignuto već pri otprilike 0.2 monosloja paladijuma deponovanog na Au(hkl) površine, bilo u ultra visokom vakuumu [67] ili elektrohemijski [126]. Modifikacija Au(111) monokristala ad-atomima paladijuma, deponovanim pri podpotencijalima, pokazala je poboljšanu katalitičku aktivnost za redukciju kiseonika u baznoj sredini. Najizraženija aktivnost je dobijena za pokrivenost od 0.4 monosloja, dok je udeo  $4e^-$  redukcije u reakciji rastao sa porastom pokrivenosti do 0.9 monosloja paladijuma [126]. Ova eksperimentalna istraživanja elektrokatalitičke aktivnosti Pd/Au sistema za reakciju redukcije kiseonika su u saglasnosti sa teorijskim istraživanjima, gde je pokazano da monosloj paladijuma na Au(111) monokristalu dovodi do elektronske modifikacije Au(111) površine, što utiče na povećanje elektrokatalitičke aktivnosti i oksidacionih i redukcionih procesa [128]. Takođe, modifikacija višeslojnih nanoklastera zlata elektrodepozicijom paladijuma poboljšava elektrokatalitičku aktivnost za reakciju redukcije kiseonika i u kiselj i u alkalnoj sredini [127]. Brzina reakcije je značajno povećana nakon što su nanoklasteri zlata prevučeni tankim slojem paladijuma.

Reakcija redukcije kiseonika je sistematski izučavana na prevlakama dobijenim elektrodepozicijom paladijuma na supstratu od zlata u kiselj i u baznoj sredini [65]. Otkriveno je da u kiselj sredini udeo  $4e^-$  redukcije u reakcionom putu zavisi od debljine sloja paladijuma. To je u saglasnosti sa ranijim istraživanjem redukcije kiseonika u kiselj sredini na Au(poly) elektrodi na koju su tanki filmovi od paladijuma naneti naparavanjem elektronskim snopom [66]. Istraživanje je pokazalo da se potencijal za redukciju kiseonika pomera ka sve pozitivnijim vrednostima sa povećanjem količine deponovanog paladijuma. Sa druge strane, u alkalnoj sredini, reakcija se odigrava u potpunosti  $4e^-$  reakcionim putem, slično kao na čistom paladijumu i sa specifičnom aktivnošću koja je nezavisna od debljine sloja paladijuma [65].

Na Pd-Au legurama je još ranije pokazano da se redukcija kiseonika smanjuje sa povećanjem sadržaja zlata i da prethodna termička obrada ovih legura ima minimalan uticaj na njihovu elektrokatalitičku aktivnost [129]. Takođe, Au-Pd legure su nedavno privukle veliku pažnju za moguću primenu u elektrohemijskoj sintezi  $H_2O_2$  u gorivnim ćelijama. Povećanje selektivnosti reakcije redukcije kiseonika prema  $H_2O_2$  na Au-Pd

nanolegurama potiče od prisustva pojedinačnih površinskih atoma paladijuma okruženih Au matricom na Au-Pd površini, dok prisustvo susednih atoma paladijuma dovodi do formiranja  $H_2O$  umesto  $H_2O_2$  [130]. Dakle, selektivnosti reakcije redukcije kiseonika prema  $H_2O_2$  ili  $H_2O$  je veoma osetljiva tj. zavisi od raspodele aktivnih mesta na Au-Pd površini. Redukcija kiseonika je ispitana i na Au-Pd *core-shell* sistemima gde je nađeno da prethodno kondicioniranje elektrode značajno menja sastav površine katalizatora, što takođe dovodi do promena u selektivnosti reakcije prema  $H_2O_2$  [131].

Pd-Au nanožice su pokazale znatno veću specifičnu aktivnost za redukciju kiseonika u poređenju sa Pd nanožicama i Pt nanočesticama na ugljeniku [132]. Elektrodepozicijom Pd-nanošipki na pologu od zlata, dobijene su strukture koje imaju visoku elektrokatalitičku aktivnost za redukciju kiseonika u rastvoru perhlorne kiseline [133]. Najveća aktivnost je pripisana nanošipkama paladijuma orijentacije (110), što je u suprotnosti sa istraživanjima reakcije redukcije kiseonika na monokristalima paladijuma u kojima je nađeno da je najaktivnija Pd(100) površina [107].

#### 1.4. Korišćene tehnike i metode

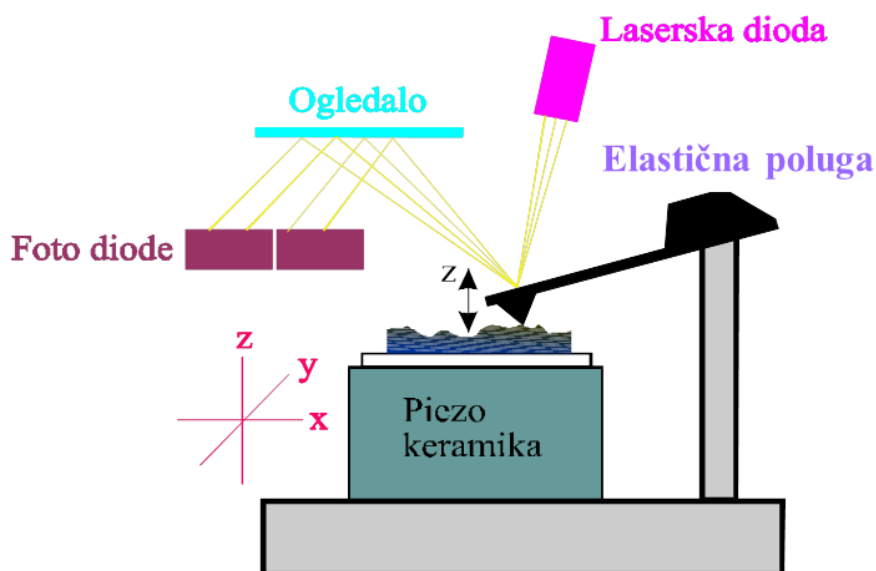
U ovoj doktorskoj disertaciji su korišćene tehnike mikroskopije atomskih sila (engl. *Atomic force microscopy* - AFM), ciklične i linearne voltometrije i metoda rotirajuće disk elektrode (RDE).

##### 1.4.1. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila spada u grupu mikroskopija sa skenujućom probom (engl. *Scanning probe microscopy* - SPM). Kod SPM tehnika se slika površine uzorka dobija skeniranjem probe (tipa), tj. kretanjem veoma oštrog tipa na maloj udaljenosti od površine koji tako prati morfologiju ispitivanog uzorka, odnosno, mehaničkim pomeranjem tipa preko površine i snimanjem interakcija između tipa i površine. Svaka SPM tehnika je zasnovana na različitim fizičkim principima: skenujuća tunelujuća mikroskopija (engl. *Scanning tunneling microscopy* - STM), koja predstavlja prvo razvijenu SPM tehniku, koristi struju tunelovanja između tipa i uzorka na različitim potencijalima, mikroskopija magnetnih sila (engl. *Magnetic force microscopy* - MFM)

koristi magnetne sile između tipa i uzorka, dok AFM koristi međuatomske sile između tipa i uzorka. Dobijena rezolucija varira od jedne do druge SPM tehnike. Treba napomenuti da SPM uređaji, za razliku od elektronskih mikroskopa, mogu raditi i na vazduhu, u vakuumu i u tečnoj sredini [134].

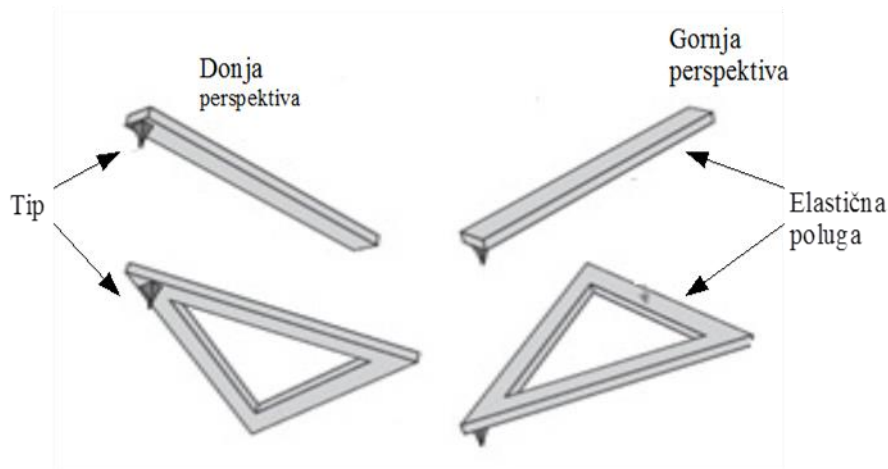
AFM tehnika, koju su osmislili i dizajnirali Quate i Gerber 1986. godine, zasniva se na merenju Van der Waals-ovih privlačnih sila između tipa i uzorka [135]. Princip rada AFM-a, prikazan na slici 1.7, zasniva se na skeniranju elastične poluge sa tipom na maloj udaljenosti od površine uzorka, ili obrnuto, skeniranjem uzorka ispod stacionarnog tipa.



Slika 1.7. Princip rada AFM-a.

Tokom skeniranja, na tip deluju privlačne ili odbojne sile od strane površine uzorka. Usled delovanja ovih sila dolazi do pomeranja elastične poluge na kojoj se tip nalazi. Pomeranje se detektuje pomoću laserskog zraka koji se odbija od elastične poluge i usmerava na fotodetektor koji se sastoji od četiri kvadranta, što omogućava detekciju longitudinalnih i lateralnih pomeranja.

Različiti oblici elastičnih poluga sa AFM tipom prikazani su na slici 1.8.



Slika 1.8. Različiti oblici elastične poluge [136].

Elastične poluge i tipovi se prave od različitih materijala, u različitim veličinama i oblicima, zavisno od načina rada instrumenta. Najčešće se koriste tipovi od silicijum nitrida, što ih čini veoma fleksibilnim i lakim za upotrebu. Tipovi se mogu praviti sa različitim prevlakama zavisno od površine uzorka koji se ispituje. Takođe, često se koriste i kruti tipovi od kristalnog silicijuma [136].

Postoje više različitih AFM tehnika u zavisnosti od načina skeniranja tipa [137]. U eksperimentalnom radu, za karakterizaciju Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) elektroda dobijenih spontanom depozicijom paladijuma na Au(poly), korišćene su sledeće AFM tehnike:

- Kuckajući (engl. *Tapping mode*) AFM - meri topografiju kuckajući osciljućim tipom po površini, tj. elastična poluga osciluje rezonantnom frekvencijom i amplituda oscilacije se prati u cilju dobijanja topografije površine uzorka. Oscilacije su takve da tip naizmenično dodiruje površinu, odnosno „tapka“ po njoj. Prednost ovog moda su poboljšana lateralna rezolucija na mekim uzorcima i to što se uticaj lateralnih sila eliminiše.
- Fazni (engl. *Phase imaging*) AFM - daje hemijski kontrast površine mereći razlike u adheziji i viskoelastičnosti čestica prisutnih na površini. Kod faznog

načina rada se prati fazni pomeraj oscilacije elastične poluge, koji je veoma osetljiv na male varijacije u određenim karakteristikama materijala, kao što su tvrdoća i elastičnost. Tako se mogu uočiti različiti materijali (to mogu biti i nečistoće) koji su prisutni na površini uzorka.

Izborom kuckajućeg načina rada, omogućeno je istovremeno snimanje topografskih i faznih slika i izbegnuta je mogućnost oštećenja ili kontaminacije površine uzorka, narušavanja strukture depozita, kao i tupljenja tipa usled dodira sa površinom uzorka. Topografske slike pružaju uvid u površinske karakteristike, kao što su raspored i veličina ostrva u sličaju bimetalnih elektroda, dok se sa faznih slika može uočiti hemijski kontrast na površini usled prisustva dva različita metala i njihovom obradom se može izračunati pokrivenost podloge depozitom. Sa faznih slika se takođe mogu dobiti i drugi važni podaci, kao što su dimenzije ostrva depozita, prisustvo i pokrivenost oksidima ili eventualno prisustvo nečistoća.

Pored ovih, postoje još i:

- Kontaktni (engl. *Contact mode*) AFM – topografija se snima tako što tip klizi preko površine uzorka i odstupa od ravnotežnog položaja kada naiđe na neravnine.
- Bezkontaktni (engl. *Noncontact mode*) AFM - zasniva se na merenju privlačnih Van der Waals-ovih sila između površine i tipa. Kruta poluga sa tipom osciluje iznad uzorka jako blizu površini, pri čemu se prate promene rezonantne frekvencije ili amplitude poluge.

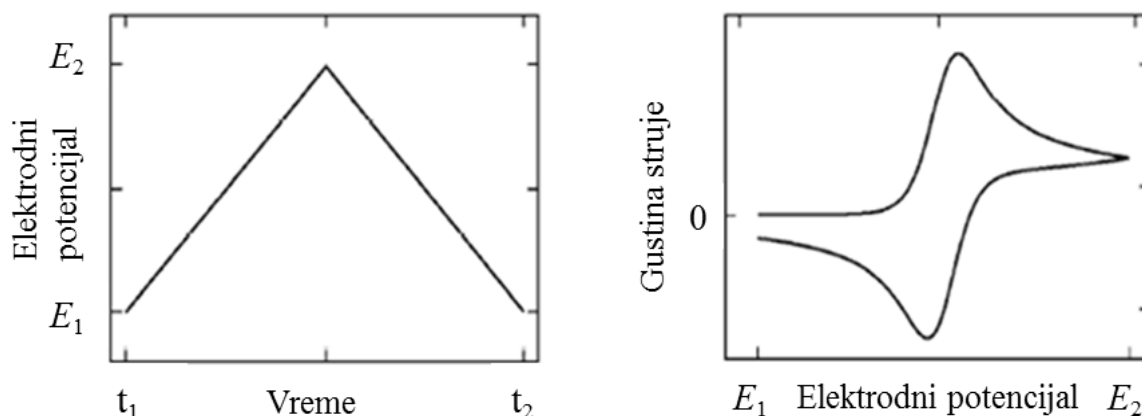
AFM-om se može karakterisati veliki broj različitih materijala, kao što su keramika, staklo, polimeri, metali i minerali. U elektrohemiji je bitna upotreba AFM-a za praćenje procesa depozicije metala, kao i za praćenje procesa korozije, dok se ispitivanje kvaliteta različitih vrsta prevlaka uglavnom odnosi na određivanje hrapavosti, uočavanje pukotina ili drugih nepravilnosti.



#### 1.4.2. Ciklična i linearna voltimetrija

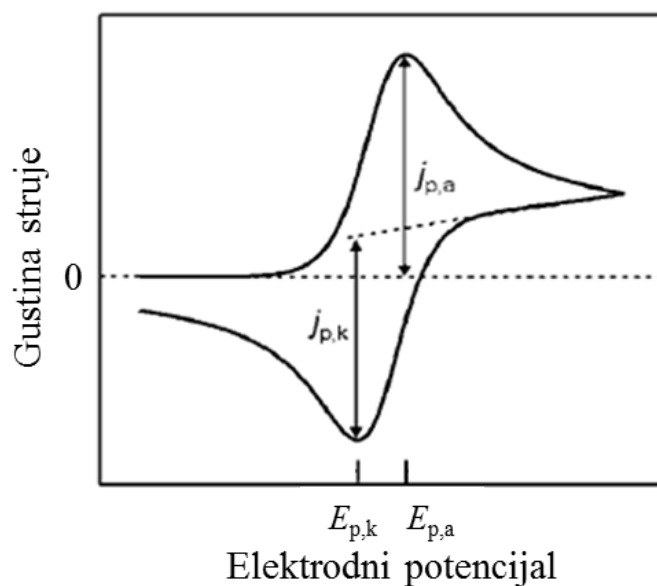
Ciklična voltimetrija je tehnika koja pruža brz uvid u osnove neke elektrohemijske reakcije i zato se koristi na početku ispitivanja sistema [138]. Pored kvalitativnog opisa, ona daje uvid i u mehanizam elektrohemijske reakcije, kao i u termodinamiku redoks procesa, adsorpcione procese i kinetiku heterogenih reakcija koje uključuju razmenu elektrona.

Ova tehnika se sastoji u tome da se potencijal radne elektrode menja konstantnom brzinom  $v$  između vrednosti  $E_1$  i  $E_2$  i zatim ponovo do početne vrednosti  $E_1$ , kao što je prikazano na slici 1.9 (levo). Ciklični voltamogram (CV), dat na slici 1.9 (desno), se dobija kada se nacрта zavisnost gustine struje radne elektrode od potencijala. Ukoliko se snimanje voltamograma završi na potencijalu  $E_2$ , metoda se naziva linearna voltimetrija, a dobijena zavisnost  $j-E$ , linearni voltamogram (LV).



Slika 1.9. Promena potencijala radne elektrode sa vremenom (levo); ciklični voltamogram (desno) [138].

Tipični ciklični voltamogram sa obeleženim karakterističnim veličinama za povratnu reakciju, snimljen u elektrolitu koji sadrži samo vrstu R koja podleže oksidaciji prema jednačini 1.1, predstavljen je na slici 1.10.



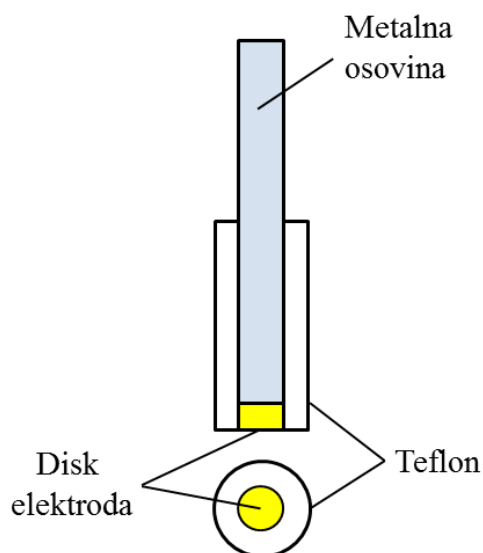
Slika 1.10. Ciklični voltamogram povratne reakcije sa obeleženim karakterističnim parametrima [138].

Oksidaciji čestica vrste R odgovara pik na cikličnom voltamogramu koji se naziva anodni strujni pik. Analogno tome, katodni strujni pik je onaj koji odgovara redukciji čestica O. Gustina struje anodnog pika  $j_{p,a}$ , gustina struje katodnog pika  $j_{p,k}$ , potencijal anodnog pika  $E_{p,a}$  i potencijal katodnog pika  $E_{p,k}$  su karakteristični parametri na cikličnim voltamogramima. Visina anodnog pika je uglavnom jasna i lakša za određivanje s obzirom da je struja na kojoj reakcija oksidacije počinje jednaka nuli, dok je određivanje visine katodnog pika teže usled nedovoljno dobro definisane početne vrednosti struje.

Na osnovu CV-a možemo odrediti potencijal na kome reakcija počinje, u kojoj meri je reakcija reverzibilna, da li su u mehanizmu prisustni uzastopni elektrohemijski stupnjevi, da li su prisustni hemijski stupnjevi i koji je njihov redosled. Takođe se može odrediti da li je reaktant rastvoren u elektrolitu ili adsorbovan na elektrodi. Oblik voltamograma, broj i veličina strujnih pikova mogu ukazivati na reverzibilnost i mehanizam reakcije. Ova tehnika najčešće vrlo tačno pokazuje u kojoj oblasti potencijala se nešto događa, ali ne uvek tačno i šta se događa.

### 1.4.3. Metoda rotirajuće disk elektrode

Za različite elektrohemijske procese, u uslovima kontrolisanog transporta mase, katalitička aktivnost se najčešće ispituje metodom rotirajuće disk elektrode. RDE metodom se dobijaju LV krive iz kojih se mogu odrediti neki kinetički parametri. Rotirajuća disk elektroda omogućava menjanje brzine transporta mase u velikom opsegu. Shematski prikaz rotirajuće disk elektrode je predstavljen na slici 1.11, na kojoj se može videti da se elektroda sastoji od metalne osovine i provodnog materijala u obliku diska koji je utisnut u veći cilindar od nekog neprovodnog materijala (npr. teflona) tako da su im čeonice površine u jednoj ravni.



Slika 1.11. Shema rotirajuće disk elektrode.

Merenja RDE metodom se izvode tako što se elektroda postavi vertikalno u ćeliju sa elektrolitom i rotira oko svoje vertikalne ose različitim brzinama. Transport reaktanta ka površini elektrode je intenzivniji što je brzina rotiranja veća. Stoga, povećanje brzine rotiranja dovodi do smanjivanja debljine difuzionog sloja i povećavanja vrednosti gustine struje koja se meri.

RDE metoda se koristi za dobijanje zavisnosti struje od potencijala, odnosno polarizacionih krivih, kao i za određivanje nekih kinetičkih parametara i sticanje uvida u promene kinetike reakcije, npr. sa promenom pH rastvora ili količine deponovanog metala u slučaju bimetalnih elektroda. Naime, analizom polarizacionih krivih se

dobijaju podaci na osnovu kojih se mogu konstruisati Kutecki-Levič (K-L) i Tafelovi dijagrami. Daljim izračunavanjem i tumačenjem dobijenih podataka sa ovih dijagrama (ukupan broj razmenjenih elektrona, linearnost i paralelnost K-L dijagrama, Tafelov nagib) može se dobiti uvid u mehanizam reakcije redukcije kiseonika.

RDE podaci se analiziraju korišćenjem Kutecki-Levič jednačine:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad 1.16$$

gde je  $j$  izmerena gustina struje,  $j_k$  i  $j_l$  su kinetička i granična difuziona gustina struje redom,  $\omega$  je brzina rotiranja ( $\text{rad s}^{-1}$ ).  $B$  je konstanta koja se može izraziti kao:

$$B = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6} \quad 1.17$$

gde je  $n$  ukupan broj razmenjenih elektrona,  $F$  je Faradejeva konstanta,  $C_{O_2}$  je rastvorljivost kiseonika,  $D_{O_2}$  je koeficijent difuzije kiseonika i  $\nu$  je kinematička viskoznost elektrolita.

Kutecki-Levič dijagrami se dobijaju kada se nacрта zavisnost recipročne vrednosti gustine struje ( $1/j$ ) od recipročne vrednosti kvadratnog korena brzine rotiranja ( $\omega^{-1/2}$ ). Ukupan broj razmenjenih elektrona se može izračunati iz jednačine 1.17, korišćenjem eksperimentalne vrednosti nagiba,  $1/B$ , iz K-L dijagrama.

Iz jednačine 1.16, kinetička gustina struje se može izraziti kao:

$$j_k = \frac{j}{\left(1 - \frac{j}{j_l}\right)} \quad 1.18$$

Tafelov dijagram, definisan kao funkcija gradijenta potencijala od gradijenta kinetičke gustine struje ( $\Delta E/\Delta \log j_k$ ), se dobija crtanjem zavisnosti  $E$  od  $\log j_k$ , gde je  $j_k$  uzeta kao srednja vrednost za različite brzine rotiranja.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom delu doktorske disertacije će biti opisana eksperimentalna procedura vezana za pripremu, karakterizaciju površina i elektrohemijskih svojstava radnih elektroda, kao i ispitivanje njihovih elektrokatalitičkih osobina za reakciju redukcije kiseonika. Karakterizacija površina radnih elektroda vršena je mikroskopijom atomskih sila, dok su elektrohemijske i elektrokatalitičke osobine ispitivane klasičnim elektrohemijskim tehnikama.

### 2.1. Priprema radnih elektroda

Kao radne elektrode korišćene su Au(poly) i Pd(poly) disk elektrode prečnika 5 mm (Pine Instruments Co.), kao i bimetalne Pd/Au(poly) elektrode. Bimetalne površine su pripremane spontanom depozicijom, tj. uranjanjem Au(poly) elektrode u deponujuć (1 mM PdSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O + 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) rastvor tokom 1, 3, 30 i 120 minuta na potencijalu otvorenog kola. Nakon završetka depozicije, zaostali rastvor je uklanjao sa površine elektrode detaljnim ispiranjem Milli-pure vodom, kako se depozicija ne bi nastavljala duže od planiranog vremena.

Pred svaki eksperiment, Au(poly) i Pd(poly) elektrode su elektrohemijski polirane u cilju dobijanja čistih elektrodnih površina, pri čemu su bimetalne elektrode polirane nakon svakog eksperimenta u cilju uklanjanja depozita i dobijanja čistog supstrata zlata, spremnog za novu depoziciju. Elektrohemijsko poliranje Au(poly) i Pd/Au(poly) elektroda obuhvata anodnu oksidaciju u 1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru na višim potencijalima od oko 2.3 V, zatim hemijsko uklanjanje nastalih oksida rastvaranjem u 10% rastvoru HCl kiseline na potencijalu otvorenog kola i na kraju, uklanjanje tragova hloridnih anjona ili eventualno zaostalih nečistoća katodnim izdvajanjem vodonika u 1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru. Svi ovi stupnjevi poliranja ponavljani su nekoliko puta da bi se dobila što čistija površina elektroda. Elektrohemijsko poliranje Pd(poly) elektrode je vršeno na drugačiji način, držanjem elektrode 10-20 s na potencijalu od oko 50.0 V u bezvodnom rastvoru 0.5 M LiCl i 0.2 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> soli rastvorenih u metanolu [124]. Cilj je da se izbegne formiranje visokovalentnih, teško rastvornih oksida i apsorpcija vodonika, što bi dovelo do izraženog hrapavljenja elektrodne površine. Stanje površine

elektroda, tj. čistoća elektroda nakon poliranja, proveravana je cikličnom voltametrijom u deaerisanim osnovnim 0.1 M HClO<sub>4</sub> ili 0.1 M NaOH rastvorima.

## 2.2. Karakterizacija radnih elektroda i ispitivanje katalitičke aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika

Površine radnih elektroda su prvo okarakterisane *ex situ*, tehnikom mikroskopije atomskih sila. Zatim je tehnikom ciklične voltametrije izvršena elektrohemijska karakterizacija elektroda, a ispitivanje njihovih katalitičkih osobina za reakciju redukcije kiseonika je izvršeno tehnikom linearne voltametrije, korišćenjem metode rotirajuće disk elektrode.

### 2.2.1. Karakterizacija radnih elektroda mikroskopijom atomskih sila

U eksperimentalnom radu je AFM tehnika korišćena za *ex situ* karakterizaciju kako Au(poly) i Pd(poly) elektroda, tako i bimetalnih elektroda dobijenih spontanom depozicijom paladijuma na Au(poly) površinu. Topografske i fazne slike su snimane istovremeno, korišćenjem Multimode Quadrex SPM instrumenta sa NanoScope IIIe kontrolerom (Veeco Instruments, Inc.). Rađeno je u standardnom kuckajućem AFM modu uz pomoć komercijalne Veeco RFESP AFM sonde (NanoScience Instruments, Inc.) sa tipom prečnika manjeg od 10 nm. Dok je topografska AFM slika osetljiva na topografiju površine, fazna AFM slika je osetljiva na hemijski sastav površine, što je nezavisno od topografije. Stoga, istovremeno dobijanje topografskih i faznih AFM slika omogućava povezivanje topografskih elemenata sa osobinama materijala. Da bi karakterizacija dobijenih površina bila reprezentativna, odnosno da bi se dobio sveobuhvatniji uvid u karakteristike površine i da bi se obezbedila preciznija analiza posmatranih karakteristika, za svaki uzorak je snimljeno barem 10 slika sa različitih delova površine. Pored Veeco NanoScope III programa, za konačnu obradu slika je dodatno korišćen i WSxM SPM softver [139]. Topografske AFM slike su poslužile za proveru stanja početnih površina Au(poly) i Pd(poly) elektroda, za određivanje hrapavosti površine, kao i rasporeda i veličina ostrva na bimetalnim elektrodama. Sa druge strane, uz pomoć odgovarajućih faznih slika, jasno se vidi prisustvo

deponovanog paladijuma na površini zlata i uočene su hemijske promene na površini Pd(poly) elektrode nakon merenja redukcije kiseonika. Obradom faznih slika je izračunata pokrivenost Au(poly) elektrode depozitom.

### 2.2.2. Elektrohemijska karakterizacija i ispitivanje katalitičke aktivnosti radnih elektroda za reakciju redukcije kiseonika

Svi elektrohemijski eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi, u konvencionalnoj ćeliji sa tri elektrode, pri čemu su Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) površine korišćene kao radne elektrode, Pt žica kao kontra i Ag/AgCl, 3 M KCl kao referentna elektroda. Sva merenja, kao i obrada podataka su izvedeni na Pine Instruments bipotentiostatu AFCBP1. Voltamogrami svih elektroda su snimani pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , a vrednosti gustine struje su izražavane u odnosu na geometrijsku površinu radnih elektroda, koje su iznosile  $0.196 \text{ cm}^2$ .

Ciklična voltometrija je korišćena za elektrohemijsku karakterizaciju, kako osnovnih Au(poly) i Pd(poly) površina, tako i modifikovanih Pd/Au(poly) površina u deaerisanim 0.1 M HClO<sub>4</sub> i 0.1 M NaOH rastvorima. Idealno poklapanje prvih cikličnih voltamograma, urađenih i u kiselom i u baznom rastvoru pre svakog seta merenja, pokazuje da je postignuta reproduktivnost stanja ispitivanih površina.

Merenja vezana za reakciju redukcije kiseonika i reakciju redukcije/oksidacije vodonik peroksida na Pd(poly) elektrodi, izvođena su takođe cikličnom voltametrijom u cilju snimanja polarizacionih krivih i u anodnom i u katodnom smeru, korišćenjem RDE metode. Dobijene polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika, snimljene su u osnovnim 0.1 M HClO<sub>4</sub> i 0.1 M NaOH rastvorima zasićenim kiseonikom, dok su za redukciju/oksidaciju vodonik-peroksida snimane u osnovnim rastvorima zasićenim azotom uz dodatak 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sve CV krive su snimane u oblasti potencijala od 0.1 V do 0.8 V u kiseloj i od -0.5 V do 0.2 V u baznoj sredini. Donje granice potencijala su podešene do vrednosti dovoljno visokih da se izbegne apsorpcija ili adsorpcija vodonika, dok su gornje granice podešene do potencijala dovoljno niskih da se izbegne formiranje visokovalentnih oksida paladijuma.

Merenja vezana za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) i Pd/Au(poly) površinama izvođena su linearnom voltametrijom u osnovnim rastvorima zasićenim

kiseonikom, korišćenjem RDE tehnike. Reakcija redukcije  $\text{H}_2\text{O}_2$  ispitivana je istom tehnikom u deaerisanim 0.1 M  $\text{HClO}_4$  i 0.1 M  $\text{NaOH}$  rastvorima uz dodatak 5 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Polarizacione krive dobijene linearnom voltametrijom, LV krive, snimane su u katodnom smeru.

U slučaju Pd/Au(poly) sistema, pre svakog elektrohemijskog merenja, deponovani Pd je redukovano do metalnog stanja držanjem potencijala na -0.05 V tokom 10 minuta u rastvoru perhlorne kiseline i držanjem potencijala na -0.85 V tokom 15 minuta u rastvoru natrijum hidroksida, što dovodi do jačeg vezivanja formiranih ostrva paladijuma za zlatnu podlogu.

### 2.3. Korišćeni rastvori

Rastvori za elektrohemijsko poliranje Au(poly) i Pd/Au(poly) elektroda su pripremani upotrebom super-čistih kiselina  $\text{HClO}_4$  (Merck) i  $\text{HCl}$  (Merck) i ultra čiste vode (Milli-pure, otpornosti 18 M $\Omega$  cm), dok su za elektrohemijsko poliranje Pd(poly) elektrode upotrebljene soli  $\text{LiCl}$  (Fisher UK) i  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (Fisher UK) rastvorene u metanolu (Merck).

Radni rastvori su pripremani korišćenjem super-čiste  $\text{HClO}_4$  kiseline (Merck),  $\text{NaOH}$  granula (Merck),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merck) i Milli-pure vode. Tokom elektrohemijskih merenja, rastvori su bili ili deaerisani 99.9995 %  $\text{N}_2$  (Messer), ili zasićeni 99.9995 %  $\text{O}_2$  (Messer). Rastvorljivost kiseonika ( $C_{\text{O}_2}$ ) je  $1.26 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  u 0.1 M  $\text{HClO}_4$  [140] i  $1.22 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  u 0.1 M  $\text{NaOH}$  [141], koeficijent difuzije kiseonika ( $D_{\text{O}_2}$ )  $1.93 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  u 0.1 M  $\text{HClO}_4$  [140] i  $1.90 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  u 0.1 M  $\text{NaOH}$  [141] rastvoru, a kinematička viskoznost elektrolita ( $\nu$ ) u oba rastvora iznosi  $0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [141].

Rastvoror za deponovanje (1 mM  $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + 0.05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) je pripremljen korišćenjem soli  $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar), super-čiste kiseline  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck) i Milli-pure vode.



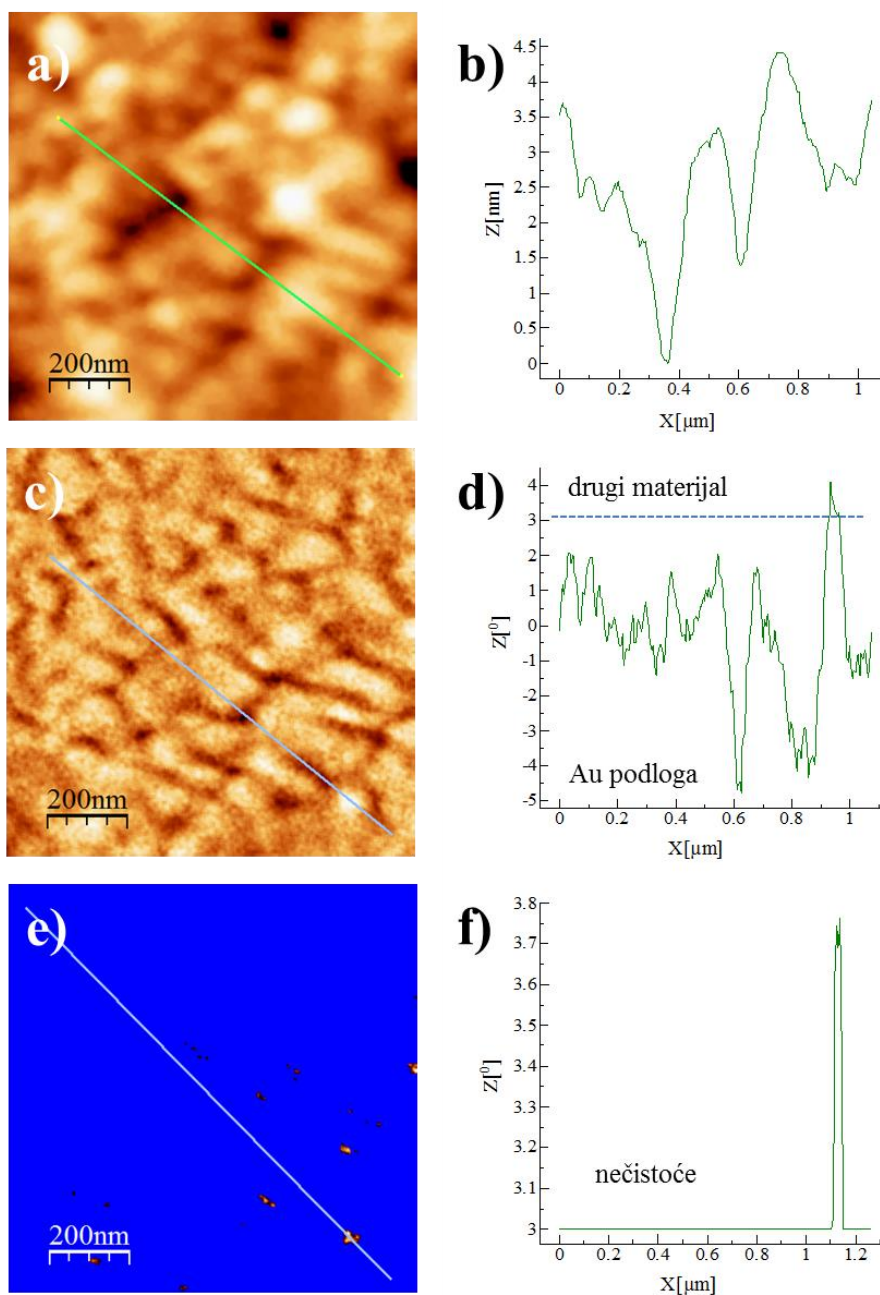
### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom delu doktorske disertacije će biti dati rezultati ispitivanja redukcija kiseonika na polikristalnim elektrodama zlata, Au(poly), paladijuma, Pd(poly), kao i na bimetalnim elektrodama dobijenim spontanom depozicijom paladijuma na polikristalnoj elektrodi zlata, Pd/Au(poly). Sve elektrode su karakterisane: *ex situ* tehnikom mikroskopije atomskih sila i *in situ* cikličnom voltametrijom. Redukcija kiseonika je ispitivana metodom rotirajuće disk elektrode u kiseloj i alkalnoj sredini.

#### 3.1. Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi

##### 3.1.1. Karakterizacija Au(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila

Površina Au(poly) elektrode je karakterisana mikroskopijom atomskih sila na vazduhu i prikazana na slici 3.1. Topografija površine i analiza poprečnog preseka duž linije naznačene na topografskoj slici, predstavljene su na slikama 3.1a i b, redom. Može se uočiti da se površina Au(poly) elektrode sastoji od karakterističnih oblasti prečnika oko 50-200 nm i visine do 2 nm. Na istovremeno snimljenoj faznoj slici 3.1c, može se uočiti nečistoća (najsvetlija oblast na slici). Ova slika, na kojoj se može uočiti nečistoća nepoznatog porekla, je pogodna za objašnjavanje analize površina koje se sastoje od dva različita materijala. Analiza poprečnog preseka duž linije naznačene na faznoj slici, prikazuje razliku u topografskoj i hemijskoj osetljivosti (dato u faznim uglovima), slika 3.1d. Pošto je hemijska osetljivost mnogo više izražena, topografski odziv se može ukloniti tako što se prag osetljivosti podesi na maksimum, što je naznačeno isprekidanom linijom na slici 3.1d. Tako je dobijena slika 3.1e koja predstavlja samo hemijsku razliku između depozita (u ovom slučaju nečistoća) i podloge od zlata. Na njoj se jasno vidi da se na Au(poly) površini nalaze sitna ostrva nečistoća (1,2%). Odgovarajuća analiza poprečnog preseka duž linije koja prolazi kroz jedno, najizraženije ostrvo nečistoće sa slike 3.1e je prikazana na slici 3.1f.

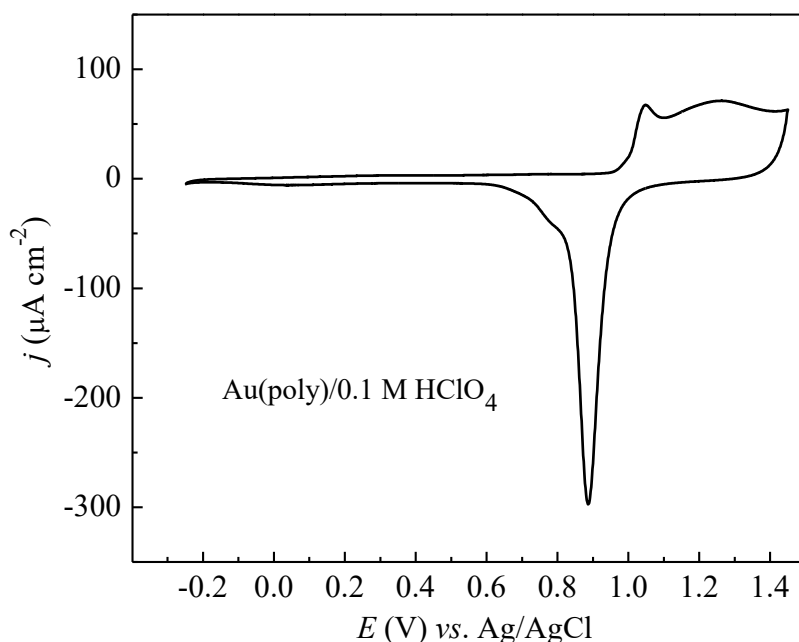


Slika 3.1. AFM slike ( $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ) Au(poly) površine: a) topografska slika (amplituda  $6.0 \text{ nm}$ ); b) analiza poprečnog preseka duž linije sa topografske slike; c) odgovarajuća fazna slika (amplituda  $11.2^\circ$ ); d) analiza poprečnog preseka duž linije sa fazne slike; e) slika dobijena nakon uklanjanja topografskog odziva (presek na amplitudi  $3.0^\circ$ ) koja prikazuje ostrva nečistoća ( $1.2\%$ ) na Au(poly) podlozi; f) analiza poprečnog preseka duž linije sa slike e).

### 3.1.2. Karakterizacija Au(poly) elektrode cikličnom voltametrijom

#### 3.1.2.1. Ciklična voltametrija Au(poly) elektrode u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru

Elektrohemijska karakterizacija osnovne površine Au(poly) elektrode izvedena je cikličnom voltametrijom u deaerisanom rastvoru 0.1 M HClO<sub>4</sub> u oblasti potencijala od -0.25 do 1.45 V, slika 3.2.



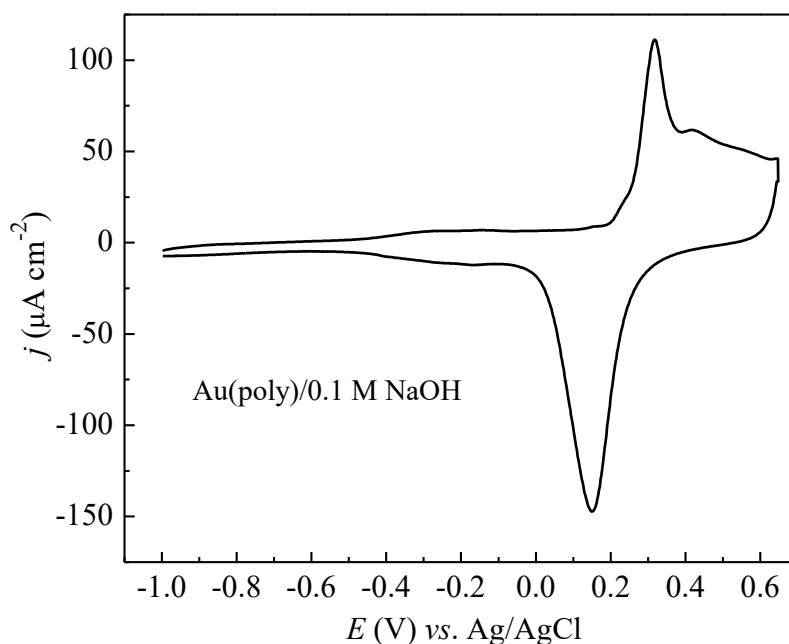
Slika 3.2. Ciklični voltamogram Au(poly) elektrode snimljen u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

Oksidacija površine zlata počinje pojavom pred-pika niskog intenziteta na potencijalu od 0.98 V, koji odgovara depoziciji OH vrsta između specifično adsorbovanih ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anjona na površini elektrode. Daljim povećanjem potencijala, javlja se oštar pik na potencijalu od 1.045 V, koji potiče od depozicije OH praćene desorpcijom ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> anjona. Ovi procesi dovode do razvijanja OH strukture, pri čemu je pokrivenost manja od monosloja. Dalje razvijanje OH strukture do punog monosloja je praćeno tzv. procesom izmene mesta, rekonstrukcijom, gde atom metala izlazi na površinu. Nakon završetka formiranja monosloja AuOH, što odgovara izmeni prvog elektrona, dolazi do prelaza drugog elektrona u širokoj oblasti potencijala (pojava talasa

u anodnom pravcu na cikličnom voltamogramu) i stvaranja AuO oksida koji može sadržati i Au(OH)<sub>2</sub> vrste. Glavni pik u katodnom pravcu, koji se javlja na potencijalu od 0.88 V, potiče od redukcije deponovanih vrsta, dok pik koji se javlja na nižem potencijalu od oko 0.77 V, tj. rame glavnog redukcionog pika, potiče od redukcije OH na površini elektrode na kojoj nema adsorbovanih anjona. Ovakvo tumačenje procesa oksidacije/redukcije Au(poly) površine u kiseljoj sredini predloženo je u referenci [142].

### 3.1.2.2. Ciklična voltometrija Au(poly) elektrode u 0.1 M NaOH rastvoru

Ciklični voltamogram osnovne površine Au(poly) elektrode snimljen je u deaerisanom 0.1 M NaOH rastvoru u oblasti potencijala od -1.0 V do 0.65 V i prikazan je na slici 3.3.



Slika 3.3. Ciklični voltamogram Au(poly) elektrode snimljen u 0.1 M NaOH rastvoru pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

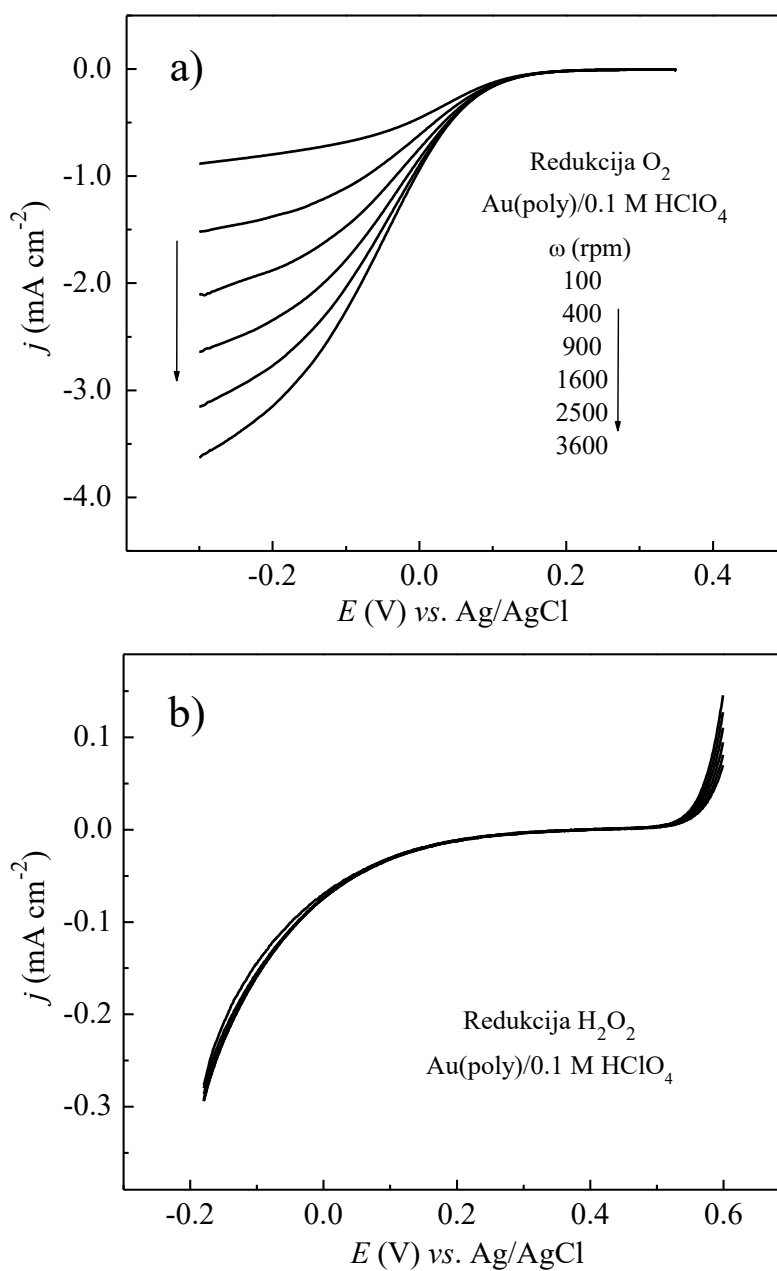
Sa slike se vidi da ciklični voltamogram ima sve pikove karakteristične za Au(poly) površinu u baznoj sredini [143, 144], ali su izraženiji, što znači da je površina bogatija nekom kristalografskom orijentacijom. U širokoj, predoksidacionoj oblasti, koja počinje na oko -0.5 V, odigrava se reverzibilni proces adsorpcije/desorpcije

hidroksida, u kome ne dolazi do procesa izmene mesta zbog jakih odbojnih sila između Au-OH dipola. Formiranje oksida, koje je praćeno procesom izmene mesta, počinje na potencijalu od oko 0.2 V, pri čemu se glavni oksidacioni pik javlja na potencijalu od 0.36 V, a odgovarajući ireverzibilni redukcionni pik na potencijalu od 0.15 V. Ovakvo tumačenje procesa oksidacije/redukcije Au(poly) površine u baznoj sredini predloženo je u referenci [145]. Broj pikova i potencijali na kojima se oni nalaze su zavisni od kristalografske orijentacije. Imajući ovo u vidu, postoji sličnost između cikličnog voltamograma sa slike 3.3 i CV-a Au(533) površine [146]. To znači da je površina Au(poly) elektrode, koja je korišćena za ispitivanje redukcije kiseonika u baznoj sredini, bogata (111)×(100) stepenicama baš kao i Au(533) površina.

### 3.1.3. Reakcija redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi

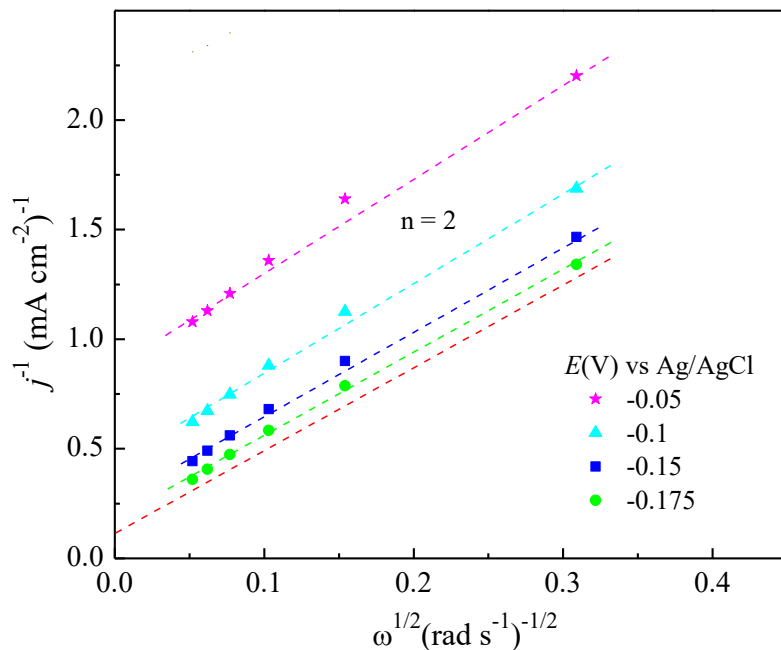
#### 3.1.3.1. Redukcija kiseonika i vodonik-peroksida na Au(poly) elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru

Polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika i vodonik-peroksida na Au(poly) elektrodi snimljene su u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru u katodnom pravcu za šest brzina rotiranja i prikazane na slici 3.4. Sa slike 3.4a se može videti da reakcija redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi u perhlornoj kiselini počinje na oko 0.21 V, kao i da u ispitivanoj oblasti potencijala nije uspostavljena granična difuziona struja što znači da i na negativnijim potencijalima postoji delimična kinetička kontrola. Sa slike 3.4b se vidi da redukcija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> počinje na oko 0.2 V i nastavlja se na negativnijim potencijalima pod aktivacionom kontrolom pri veoma malim brzinama. Difuziona kontrola, koja zavisi od brzine rotiranja, se ne uspostavlja za reakciju redukcije vodonik-peroksida. Može se zaključiti da je redukcija vodonik-peroksida na zlatu zanemarljivo mala i da redukcija kiseonika ide samo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kao krajnjeg proizvoda uz imenu 2e<sup>-</sup>.



Slika 3.4. Polarizacione krive za: a) redukciju  $O_2$  na rotirajućoj Au(poly) elektrodi u 0.1 M  $HClO_4$  rastvoru zasićenom kiseonikom; b) redukciju  $H_2O_2$  u deaerisanom 0.1 M  $HClO_4$  rastvoru koji sadrži 5 mM  $H_2O_2$ , dobijene za različite brzine rotiranja i pri brzini promene potencijala od  $50\ mV\ s^{-1}$ .

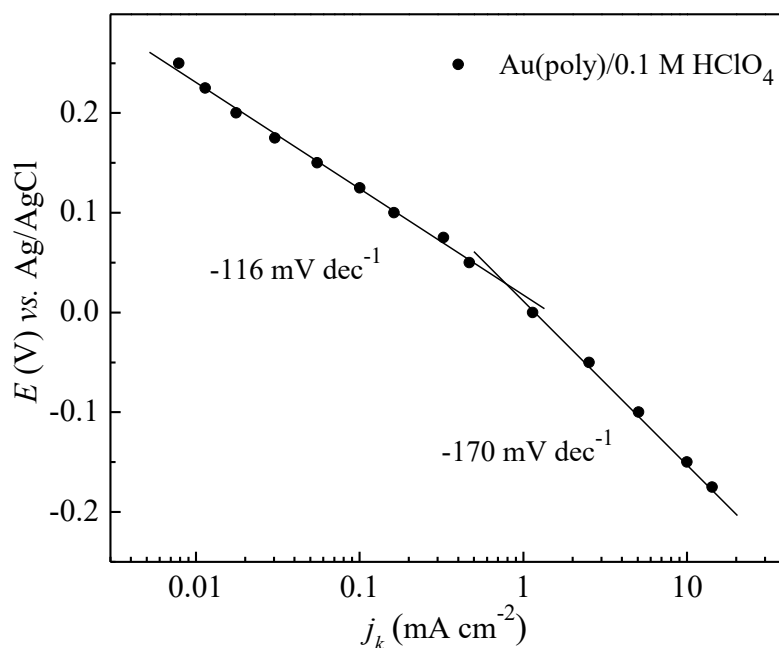
Korišćenjem podataka iz polarizacionih krivih sa slike 3.4a, konstruisani su Kutecki Levič dijagrami i prikazani na slici 3.5 kao zavisnost recipročne vrednosti gustine struje ( $1/j$ ) od recipročne vrednosti kvadratnog korena brzine rotiranja ( $\omega^{-1/2}$ ).



Slika 3.5. Kutecki-Levič dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru, dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.4a.

Linearnost K-L dijagrama ukazuje na kinetiku prvog reda u odnosu na molekularni kiseonik. Broj razmenjenih elektrona, izračunat iz nagiba K-L dijagrama,  $1/B$ , iznosi 2 i ne menja se sa potencijalom, što se može zaključiti iz paralelnosti K-L dijagrama.

Tafelovi dijagrami, takođe dobijeni korišćenjem podataka iz polarizacionih krivih za redukciju kiseonika na Au(poly) elektrodi, prikazani su na slici 3.6. Vrednost Tafelovog nagiba od -116 mV po dekadi za redukciju kiseonika na Au(poly) površini na nižim prenapetostima ukazuje da je stupanj koji ograničava brzinu reakcije izmena prvog elektrona, dok promena Tafelovog nagiba na -170 mV po dekadi ukazuje na promenu kinetike reakcije na višim prenapetostima.



Slika 3.6. Tafelov dijagram za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru, dobijen iz polarizacionih krivih sa slike 3.4a, pri čemu je uzimana srednja vrednost  $j_k$  za šest brzina rotiranja.

Za Tafelov nagib od -120 mV po dekadi je predložen 2e<sup>-</sup> serijski mehanizam za reakciju redukcije kiseonika na zlatu u kiseloj sredini [77]:

Spor stupanj je izmena prvog elektrona,



zatim sledi izmena drugog elektrona



ili radikalska reakcija dismutacije,



gde se gubitak HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> radikala nadoknađuje regeneracijom O<sub>2</sub>.

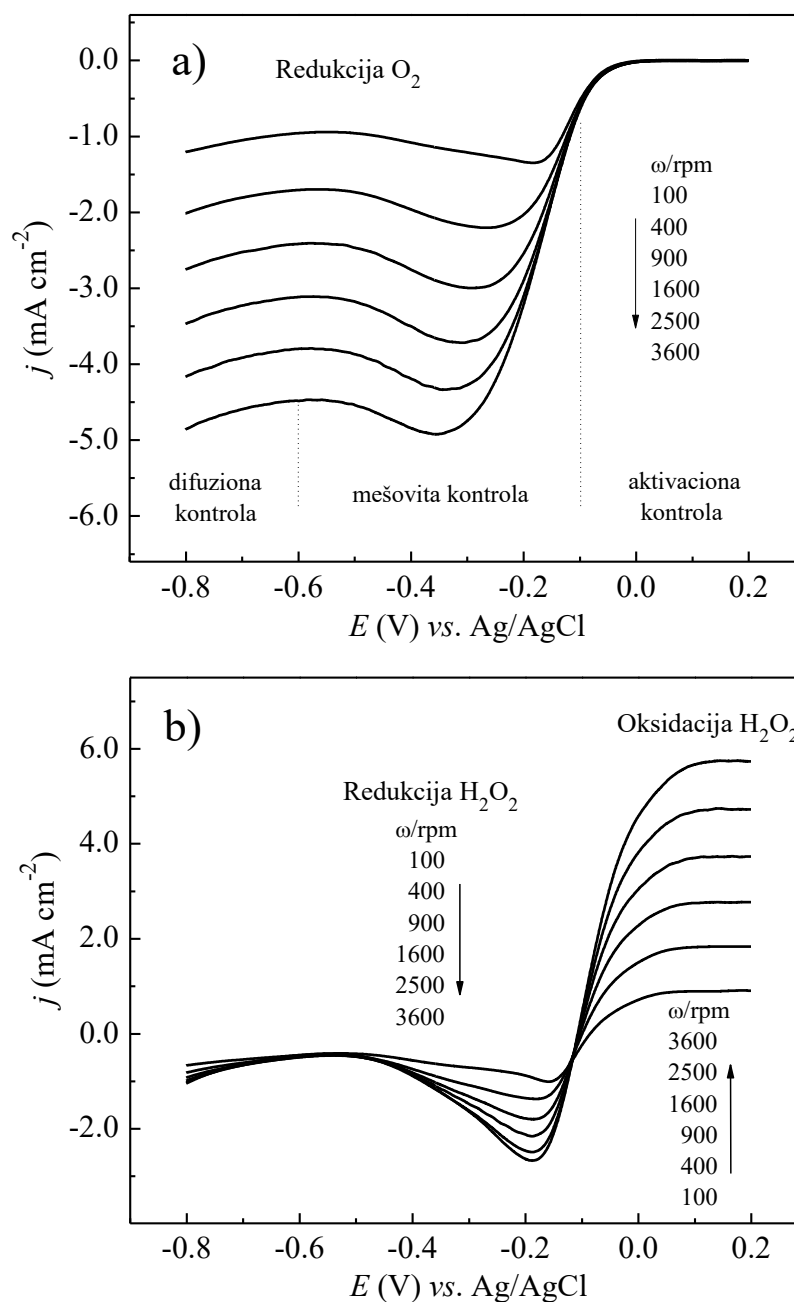


Dobijeni rezultati ispitivanja redukcije kiseonika na Au(poly) površini u kiseloj sredini su u skladu sa prethodno objavljenim rezultatima za monokristalne površine zlata na kojima je urađena detaljna analiza kinetike reakcije redukcije kiseonika. Naime, na rotirajućem monokristalnom disku od zlata sa prstenom od platine, dobijeni su rezultati koji su pokazali da se redukcija kiseonika odigrava u dvojnomo sloju (na površini koja nije prekrivena oksidima) uz izmenu  $2e^-$  i da je izmena prvog elektrona stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije [82]. Još ranije su Zurilla i Yeager otkrili da se u kiseloj sredini kiseonik može redukovati samo do vodonik-peroksida uz izmenu  $2e^-$  i da su Tafelovi nagibi od oko  $-180$  mV za visoke gustine struje posledica otežane difuzije  $O_2$  do površine elektrode usled nagomilavanja reakcionog produkta ( $H_2O_2$ ) na površini elektrode [76].

### 3.1.3.2. Redukcija kiseonika i redukcija/oksidacija vodonik-peroksida na Au(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru

Polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika i za reakciju redukcije/oksidacije vodonik-peroksida, kao mogućeg reakcionog intermedijera, snimljene su na Au(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru u katodnom smeru za šest brzina obrtaja i prikazane na slici 3.7. Sa polarizacionih krivih za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi, slika 3.7a, mogu se jasno razdvojiti oblasti potencijala gde se reakcija odigrava pod aktivacionom kontrolom (koja ne zavisi od brzine rotiranja), mešovitom kontrolom (koja postaje zavisna od brzine rotiranja) i difuzionom kontrolom (koja zavisi od brzine rotiranja). Sa druge strane, polarizacione krive za redukciju/oksidaciju vodonik-peroksida, prikazane na slici 3.7b, pokazuju dve mešovite oblasti potencijala (obe zavisne od brzine rotiranja) koje se poklapaju sa oblastima aktivacione i mešovite kontrole za redukciju kiseonika. Takođe, oblast difuzione kontrole koja zavisi od brzine rotiranja postoji samo za reakciju oksidacije vodonik-peroksida na višim potencijalima (što nije od interesa za reakciju redukcije kiseonika i neće biti dalje diskutovano), dok za reakciju redukcije vodonik-peroksida takva oblast ne postoji na potencijalima koji odgovaraju oblasti difuzione kontrole za redukciju kiseonika. To znači da se u oblasti difuzione kontrole, reakcija redukcije kiseonika odigrava preko  $2e^-$  redukcije dajući  $HO_2^-$  kao proizvod, što je u skladu sa činjenicom

da u toj oblasti potencijala na površini Au(poly) elektrode nema  $\text{OH}^-$  anjona (videti sliku 3.3) i da je zato površina neaktivna za dalju redukciju vodonik-peroksida.

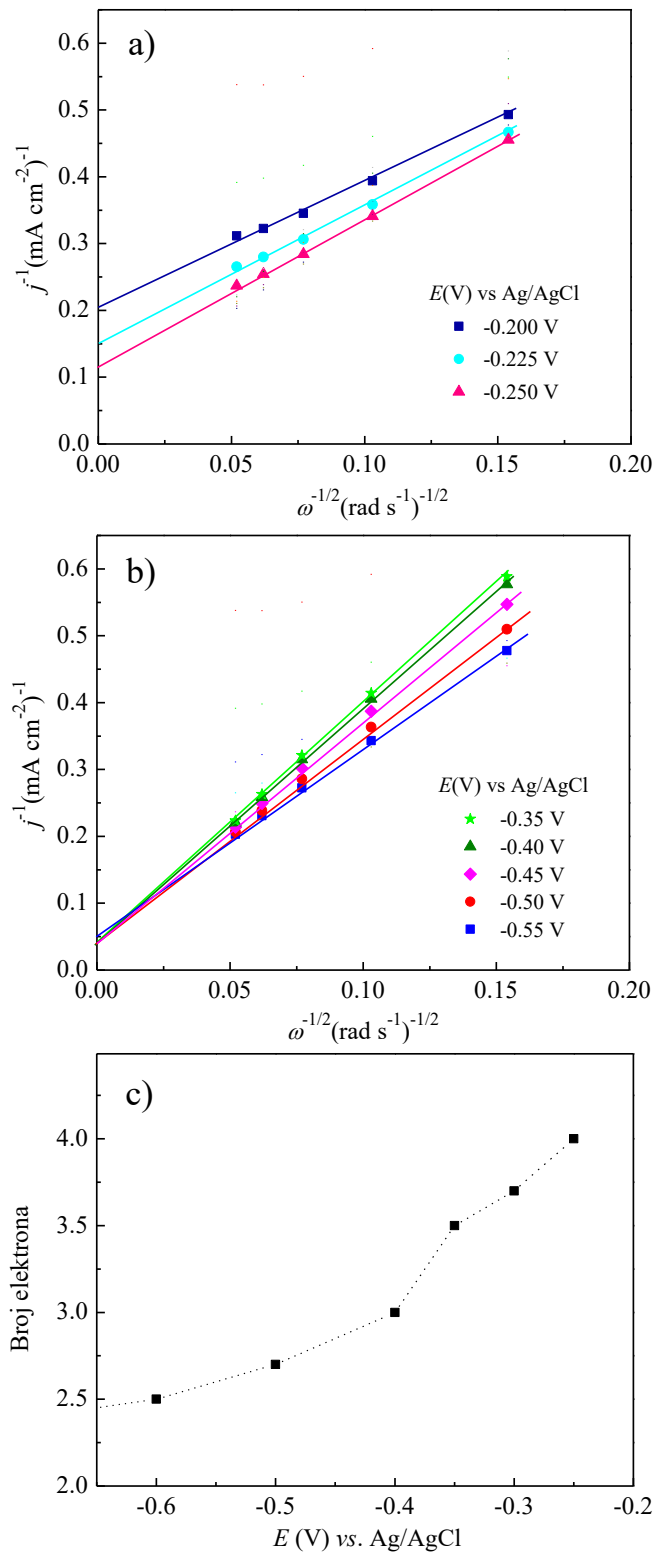


Slika 3.7. Polarizacione krive za: a) redukciju  $\text{O}_2$  na rotirajućoj Au(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom; b) redukciju/oksidaciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  u deaerisanom 0.1 M NaOH rastvoru koji sadrži 5 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dobijene za različite brzine rotiranja i pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

U oblasti aktivacione kontrole za reakciju redukcije kiseonika, poređenjem polarizacionih krivih za obe reakcije, može se videti da se početni potencijali za redukciju kiseonika i vodonik-peroksida razlikuju za oko 0.1 V. U ovoj oblasti potencijala, od 0.0 do -0.1 V, vodonik-peroksid podleže oksidaciji, što znači da se redukcija kiseonika odigrava ili delimično  $2e^-$  reakcionim putem, gde se proizvedeni peroksid oksiduje, ili direktnom  $4e^-$  redukcijom, bez proizvodnje peroksida kao intermedijera. Verovatnije je da se odigrava  $4e^-$  direktna redukcija, što se može zaključiti na osnovu prethodnih istraživanja reakcije redukcije kiseonika na Au(100) i njenim susednim ravnima, korišćenjem metode rotirajuće prsten-disk elektrode [55], kao i na Au(311)=[2(111)x(100)] površini [53]. Pretpostavlja se da je prisustvo (111)x(100) stepenica ključno za specifičnu adsorpciju  $OH^-$  anjona, koji omogućavaju disocijativnu adsorpciju  $O_2$ , olakšavajući tako  $4e^-$  direktni reakcioni put bez formiranja vodonik-peroksida, što je u saglasnosti sa zaključcima iz referenci [53, 55].

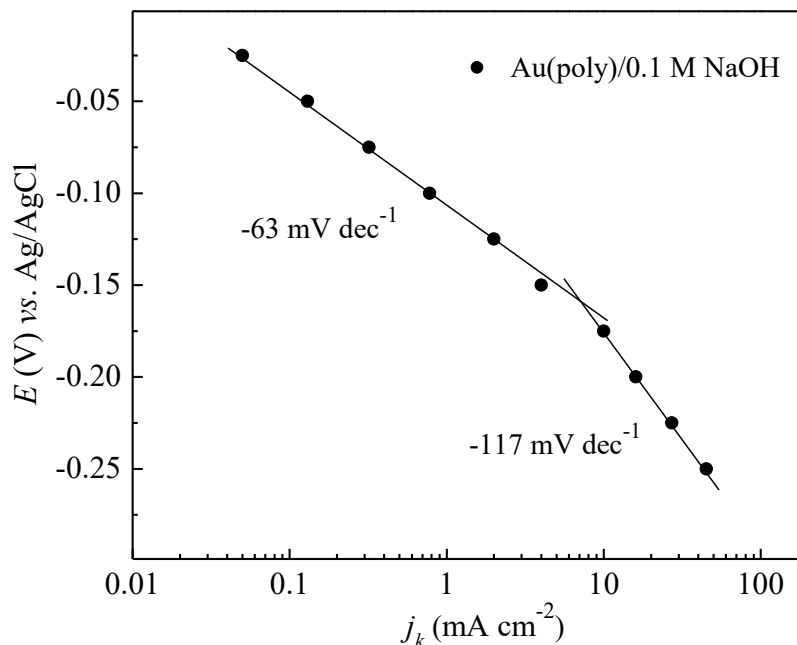
U oblasti mešovite kontrole, počevši od -0.1 do -0.35 V, redukcija kiseonika se poklapa sa redukcijom vodonik-peroksida, što znači da se reakcija redukcije kiseonika pretežno odigrava  $4e^-$  serijskim putem. U oblasti potencijala od -0.35 V do -0.6 V, gustina struje za obe reakcije se smanjuje, što znači da se reakcioni mehanizam menja iz  $4e^-$  u  $2e^-$  reakcioni put.

Kutecki-Levič analize reakcije redukcije kiseonika u oblasti mešovite kontrole, omogućavaju procenu razmenjenog broja elektrona u zavisnosti od potencijala i daju uvid u stupnjeve koji određuju brzinu reakcije. K–L dijagrami i broj razmenjenih elektrona su prikazani na slici 3.8. Da bi se izbeglo preklapanje, K–L dijagrami su prikazani odvojeno za dve različite oblasti potencijala: za niže prenapetosti na slici 3.8a i za više prenapetosti na slici 3.8b. Dobijeni dijagrami su prave linije, što znači da je reakcija prvog reda u svim slučajevima, ali nisu paralelne što ukazuje na to da se ukupan broj razmenjenih elektrona menja sa potencijalom. Ukupan broj razmenjenih elektrona, dobijen iz nagiba K-L dijagrama, u funkciji od elektrodnog potencijala, slika 3.8c, jasno pokazuje da se reakcija menja iz  $4e^-$  serijske na nižim prenapetostima u  $2e^-$  serijsku na višim prenapetostima.



Slika 3.8. Kutecki-Levič dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru, dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.7a: a) za niže prenapetosti; b) za više prenapetosti; c) broj razmenjenih elektrona tokom reakcije redukcije kiseonika.

Tafelov dijagram, definisan kao zavisnost gradijenta potencijala od gradijenta kinetičke struje ( $\Delta E/\Delta \log j_k$ ), za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi je dat na slici 3.9.



Slika 3.9. Tafelov dijagram za reakciju redukcije kiseonika na Au(poly) elektrodi, dobijen iz podataka sa slike 3.7a, pri čemu je uzimana srednja vrednost  $j_k$  za šest brzina rotiranja.

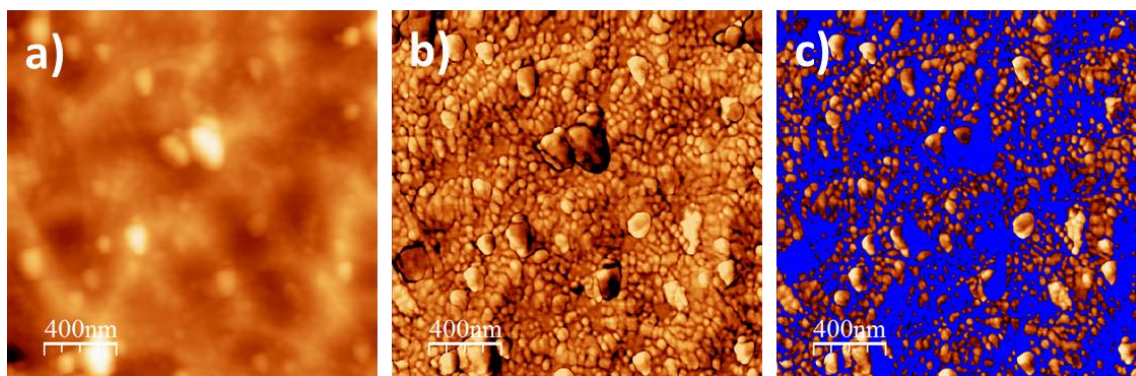
Dobijeni Tafelov nagib se menja sa potencijalom u oblasti aktivacione kontrole. Na nižim prenapetostima, dobijeni nagib od -63 mV po dekadi je blizu vrednosti od -60 mV po dekadi koji je dobijen za (100)-like polikristalnu elektrodu od zlata [85]. To znači da je stupanj koji određuje brzinu reakcije difuzija adsorbovanog kiseonika koja je praćena disocijativnom adsorpcijom kiseonika i  $4e^-$  direktnom redukcijom, što je u saglasnosti sa prethodno spomenutom diskusijom o ulozi (111) x (100) stepenica. Niža vrednost Tafelovog nagiba na polikristalnoj disk elektrodi od zlata je takođe dobijena u ref. [80]. Slično tome, na niskim prenapetostima, manja vrednost Tafelovog nagiba od -52 mV po dekadi je dobijena i za redukciju kiseonika na Au(poly) u 0.1 M NaOH rastvoru koji sadrži  $\text{Rb}^+$ , gde potpuna  $4e^-$  redukcija ukazuje da reakcija najverovatnije ide direktnim putem, isključujući izmenu prvog elektrona kao stupanja koji određuje brzinu reakcije [147]. Na višim prenapetostima, dobijeni nagib od -117 mV po dekadi je

u saglasnosti sa vrednošću od -120 mV po dekadi dobijenoj za monokristale [53, 55] ili za polikristalnu elektrodu od zlata u baznoj sredini [78], što znači da je izmena prvog elektrona stupanj koji određuje brzinu reakcije u  $4e^-$  serijskom reakcionom putu.

### 3.2. Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi

#### 3.2.1. Karakterizacija Pd(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila

*Ex situ* karakterizacija Pd(poly) površine je izvršena mikroskopijom atomskih sila, odmah nakon pripreme elektrode elektrohemijskim poliranjem u bezvodnom rastvoru LiCl i  $Mg(ClO_4)_2$  soli, kao što je opisano u eksperimentalnom delu. Topografska i fazne AFM slike Pd(poly) površine, prikazane su na slici 3.10.



Slika 3.10. AFM slike ( $2 \mu m \times 2 \mu m$ ) Pd(poly) površine: a) topografska slika (amplituda 25 nm); b) odgovarajuća fazna slika (amplituda  $30^\circ$ ); c) slika dobijena nakon uklanjanja topografskog odziva koja prikazuje da je 51% površine paladijuma oksidovano.

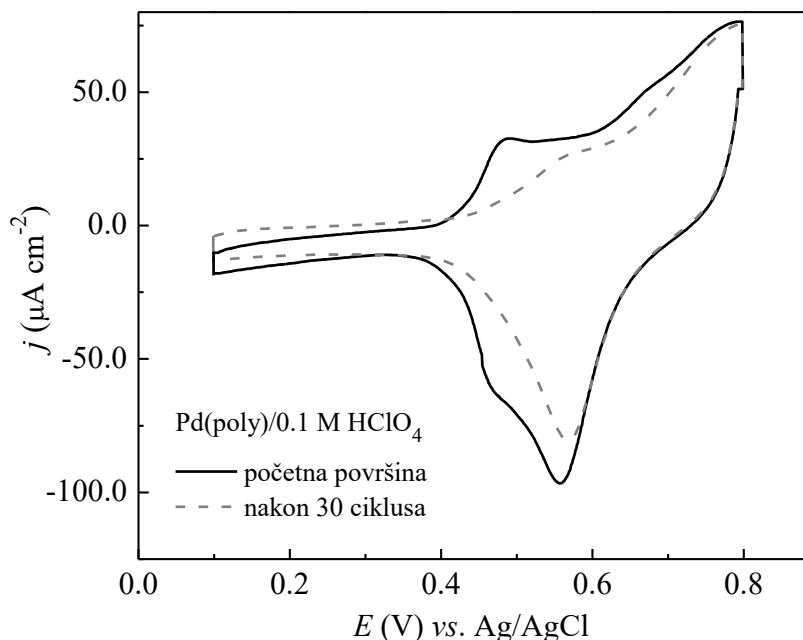
Topografija površine, slika 3.10a, prikazuje dosta grubu površinu koja se sastoji od brda i dolina kao i pojedinačnih ostrva. Hrapavost površine, tj. kvadratni koren hrapavosti (engl. *root mean square surface roughness* - RMS) koji je definisan kao srednja vrednost kvadratnog korena odstupanja visine profila od glavne linije, izračunata je korišćenjem Veeco potprograma i uzeta kao srednja vrednost sa 10 slika, veličina  $(2 \times 2) \mu m^2$  i  $(4 \times 4) \mu m^2$ , dobijenih sa različitih delova površine paladijuma.

Tako izračunata hrapavost površine Pd(poly) elektrode iznosi 3,5 nm. Fazna slika, koja je osjetljivija na hemijski sastav nego na topografiju površine, prikazana je na slici 3.10b. Opseg faznog odstupanja, koji se ogleda u različitim opsezima boja, ukazuje na prisustvo različitih materijala na Pd površini. Slika 3.10c se dobija kada se prag osjetljivosti postavi na fazno odstupanje od 0 stepeni, pri čemu se tada sve tamnije oblasti odstranjuju i dobija se podloga, tj. jedna faza predstavljena plavom bojom, dok svetlije oblasti predstavljaju druge hemijske faze koje čine 51% i za koje se pretpostavlja da su oksidi paladijuma.

### 3.2.2. Karakterizacija Pd(poly) elektrode cikličnom voltametrijom

#### 3.2.2.1. Ciklična voltametrija Pd(poly) elektrode u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru

Ciklični voltamogram početne površine Pd(poly) elektrode, kao i CV površine dobijene nakon 30 ciklusa, snimljeni su u deaerisanom 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru u oblasti potencijala od 0.1 do 0.8 V i prikazani na slici 3.11.



Slika 3.11. Ciklični voltamogrami početne površine Pd(poly) elektrode i površine nakon cikliziranja u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru, snimljeni pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

Formiranje oksida paladijuma u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru počinje na potencijalu od oko 0.4 V, sa pojavom prvog pika na 0.48 V i nastavlja se do izabrane gornje granice potencijala. U katodnom pravcu se glavni pik, koji potiče od redukcije oksida paladijuma, javlja na 0.56 V i očigledno se preklapa sa drugim pikom na nižim potencijalima, koji je jasno naznačen pojavom ramena na potencijalu od oko 0.47 V. Bliske vrednosti potencijala na kojima se javljaju rame i prvi pik vezan za formiranje oksida paladijuma, govore da su do tog potencijala, od oko 0.48 V, oksidacija i redukcija paladijuma reverzibilni procesi. Oksidacija paladijuma se nastavlja na višim potencijalima i pokazuje značajnu ireverzibilnost u odnosu na glavni redukcionni pik. Svi ovi karakteristični pikovi na cikličnom voltamogramu, vezani za formiranje i redukciju oksida paladijuma, u saglasnosti su sa literaturom [114, 148, 149].

Postoje suprotna mišljenja o tome koje se kiseonične vrste formiraju na početku oksidacije paladijuma u kiseloj sredini na nižim potencijalima, OH<sub>ads</sub> [114, 115, 121, 150] ili O<sub>ads</sub> [117, 151, 152]. Međutim, svi se slažu da se dalja oksidacija na višim potencijalima odvija preko formiranja PdO i nastavlja do formiranja viših oksida paladijuma. Takođe, oksidacija paladijuma je, pogotovo u kiseloj sredini, ometena istovremenim elektrohemijskim rastvaranjem paladijuma koje dodatno komplikuje tumačenje mehanizma [121–123]. Pretpostavlja se da elektrohemijsko rastvaranje paladijuma obuhvata prvo njegovu oksidaciju do PdO oksida koji se zatim rastvara kao Pd<sup>2+</sup> [153].

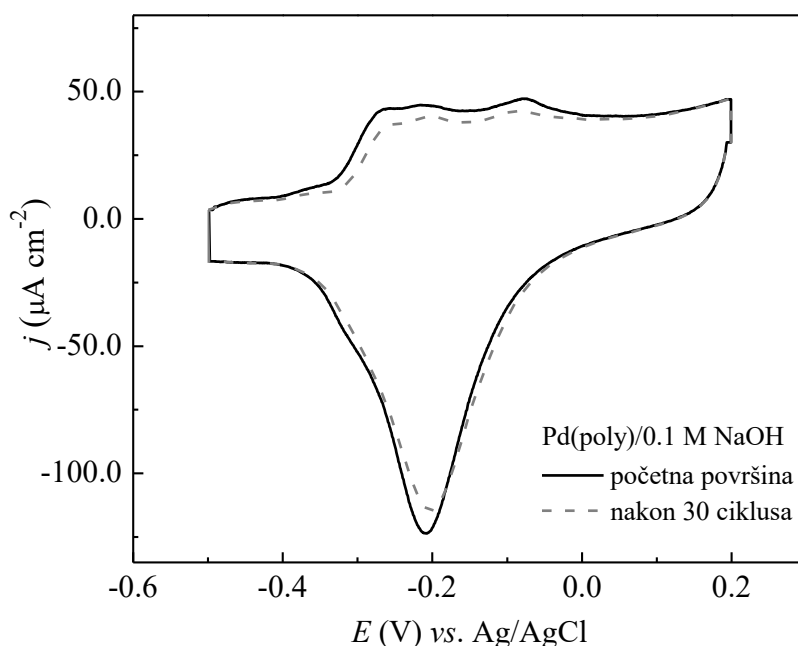
Prema rezultatima ovih istraživanja i na osnovu oblika cikličnog voltamograma, pretpostavlja se da na nižim potencijalima reverzibilnost oksidacionog/redukcionog pika na 0.48 V ukazuje na prisustvo adsorbovanog OH<sub>ads</sub>, dok superponiranje ireverzibilnog oksidnog pika paladijuma ukazuje na istovremeno prisustvo O<sub>ads</sub> vrsta. Sa porastom potencijala do 0.8 V, preovlađuje formiranje PdO oksida koje je najverovatnije praćeno Pd-O izmenom mesta [152] što dovodi do promena u strukturi površine. Ovo je vidljivo na cikličnom voltamogramu snimljenom nakon cikliziranja (isprekidana linija na slici 3.11), gde su prvi reverzibilni pikovi koji potiču od formiranja/redukcije PdOH prigušeni. Formiranje PdOH je najverovatnije omogućeno prisustvom pogodnih mesta za OH adsorpciju na površini paladijuma. Pd-O izmena mesta dovodi do narušavanja tih pogodnih mesta za OH adsorpciju, zbog čega dolazi do nestajanja reverzibilnih pikova nastalih usled formiranja/redukcije PdOH oksida. Kao



posledica, u celom opsegu potencijala formiranja/redukcije oksida paladijuma, samo PdO oksid je prisutan na površini, što se vidi na osnovu promena karakteristika cikličnog voltamograma snimljenog nakon 30 ciklusa.

### 3.2.2.2. Ciklična voltometrija Pd(poly) elektrode u 0.1 M NaOH rastvoru

Ciklični voltamogrami početne površine Pd(poly) elektrode i površine elektrode nakon 30 ciklusa, snimljeni su u deaerisanom 0.1 M NaOH rastvoru u oblasti potencijala od -0.5 do 0.2 V i prikazani na slici 3.12.



Slika 3.12. Ciklični voltamogrami početne površine Pd(poly) elektrode i površine nakon cikliziranja u 0.1 M NaOH rastvoru, snimljeni pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Formiranje oksida paladijuma u 0.1 M NaOH rastvoru počinje na -0.4 V, a prvi reverzibilni oksidacioni/redukcioni pik na oko -0.27 V, kao i mali predpik na -0.36 V, pripisuju se formiranju  $\text{PdOH}_{\text{ads}}$  (manje od monosloja) [154]. Oksidacija paladijuma se nastavlja na višim potencijalima do gornje granice potencijala. Glavni oksidacioni pik na -0.08 V i redukcioni pik na -0.2 V ukazuju na jaku ireverzibilnost procesa formiranja i redukcije oksida paladijuma na višim potencijalima. Ciklični voltamogram, snimljen

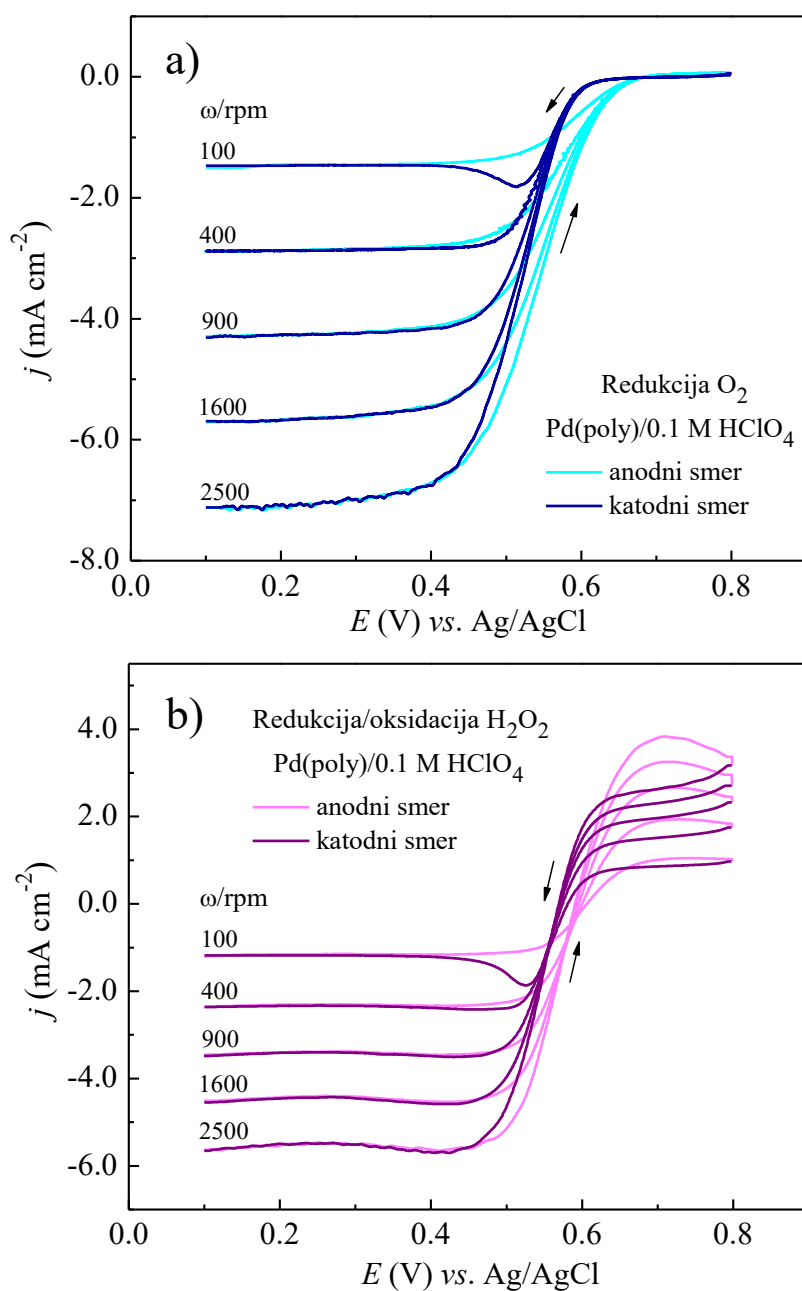
nakon 30 ciklusa (isprekidana linija na slici 3.12.), pokazuje da tokom cikliziranja dolazi do malog suzbijanja pikova formiranja/redukcije oksida paladijuma. Prisustvo viška  $\text{OH}^-$  anjona u baznim rastvorima treba da olakša formiranje PdOH na površini. Time je i omogućeno dobijanje mnogo stabilnijeg cikličnog voltamograma u baznom nego u kiselom elektrolitu.

### 3.2.3. Reakcija redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi

#### 3.2.3.1. Redukcija kiseonika i redukcija/oksidacija vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M $\text{HClO}_4$ rastvoru

Polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika i reakciju redukcije/oksidacije vodonik-peroksida snimljene su u anodnom i katodnom smeru na rotirajućoj Pd(poly) elektrodi za pet brzina rotiranja i prikazane su na slici 3.13. Početni potencijal za redukciju kiseonika na Pd(poly) elektrodi u rastvoru perhlorne kiseline, slika 3.13a, je 0.68 V u anodnom i 0.64 V u katodnom smeru. Aktivnost paladijuma za reakciju redukcije kiseonika je manja u katodnom nego u anodnom smeru zbog ireverzibilnosti procesa formiranja/redukcije oksida paladijuma. Početni potencijali za reakciju redukcije  $\text{H}_2\text{O}_2$  u anodnom i katodnom smeru, slika 3.13b, su 0.58 V i 0.55 V, redom.

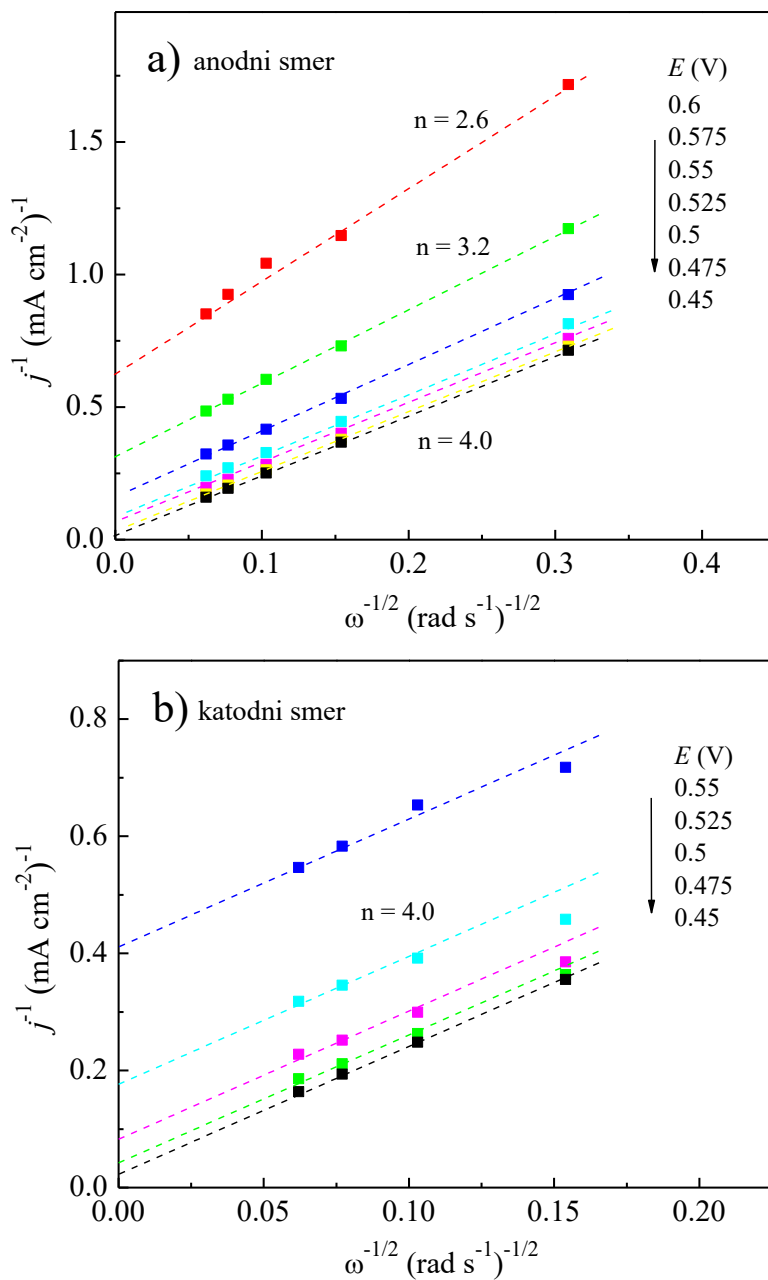
Razlika vrednosti difuzionih gustina struja za svake dve susedne polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika, kao i za reakciju redukcije vodonik-peroksida je ista, što ukazuje na to da se u toj oblasti potencijala reakcije odigravaju na površini paladijuma koja nije pokrivena oksidima. Sa druge strane, izraženo odstupanje polarizacionih krivih je dobijeno za reakciju oksidacije vodonik-peroksida, gde se može videti da se razlika vrednosti difuzionih gustina struja za susedne polarizacione krive smanjuje sa povećanjem brzine rotiranja, posebno u katodnom smeru. Ovo je u saglasnosti sa promenama udela PdOH i PdO oksida do kojih dolazi u tom opsegu potencijala tokom cikliziranja (videti poglavlje 3.2.2.1.).



Slika 3.13. Polarizacione krive za: a) redukciju  $O_2$  na rotirajućoj Pd(poly) elektrodi u 0.1 M  $HClO_4$  rastvoru zasićenom kiseonikom; b) redukciju/oksidaciju  $H_2O_2$  u deaerisanom 0.1 M  $HClO_4$  rastvoru koji sadrži 5 mM  $H_2O_2$ , dobijene za različite brzine rotiranja i pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Kutecki-Levič dijagrami, prikazani na slici 3.14, su uglavnom linearni, što ukazuje na kinetiku prvog reda u odnosu na molekularni kiseonik. K-L dijagrami dobijeni analizom polarizacionih krivih za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly)

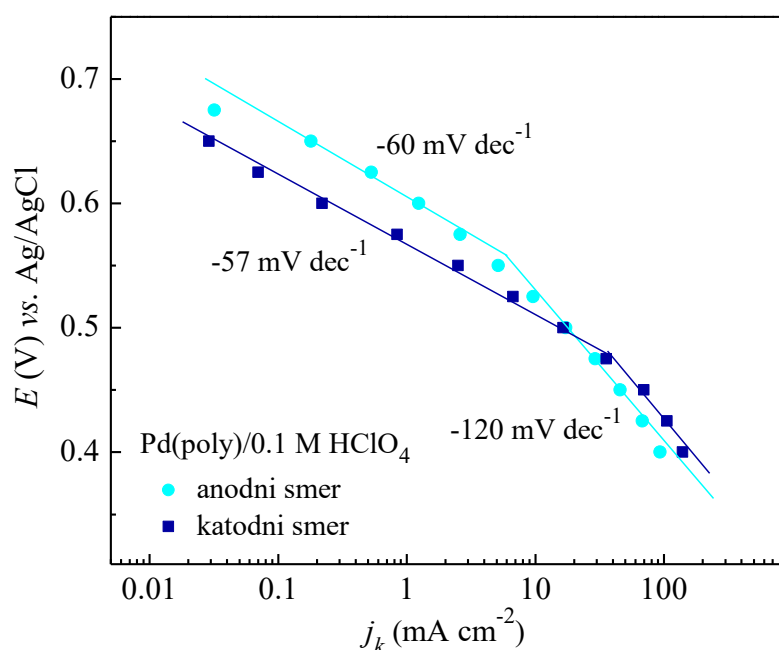
elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru snimljenih u anodnom smeru, slika 3.14a, nisu paralelni, dok su dijagrami dobijeni za katodni smer, slika 3.14b, paralelni.



Slika 3.14. Kutecki-Levič dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru, dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.13a: a) anodni smer; b) katodni smer.

Neparalelnost K-L dijagrama u anodnom smeru ukazuje na činjenicu da se broj razmenjenih elektrona menja sa potencijalom. Zaista,  $n$  se smanjuje sa  $4 e^-$  na nižim potencijalima, na  $3.2 e^-$  sa porastom potencijala do  $0.575 V$  i  $2.6 e^-$  sa daljim porastom potencijala do  $0.6 V$ , što znači da dolazi do promene kinetike reakcije iz  $4e^-$  redukcije u  $2e^-$  redukciju. Smanjenje broja razmenjenih elektrona sa povećanjem potencijala znači da reakcioni put najverovatnije obuhvata nastajanje  $H_2O_2$  u izvesnoj meri, što znači da se reakcija redukcije kiseonika delom odigrava kroz  $2e^-$  redukciju. Ovo može biti usled prelaza PdOH u PdO, koji se i odigrava na tim potencijalima prema pretpostavkama baziranim na CV-u sa slike 3.11. Sa druge strane, paralelnost K-L dijagrama, dobijenih za katodni smer, znači da se broj razmenjenih elektrona kao i reakcioni put ne menjaju sa potencijalom. S obzirom da je ukupan broj elektrona 4, reakcija redukcije kiseonika se odigrava  $4e^-$  reakcionim putem u celoj oblasti potencijala. U ranijim istraživanjima je takodje dobijena  $4e^-$  redukcija za reakciju redukcije kiseonika na raznim monokristalnim površinama paladijuma [107].

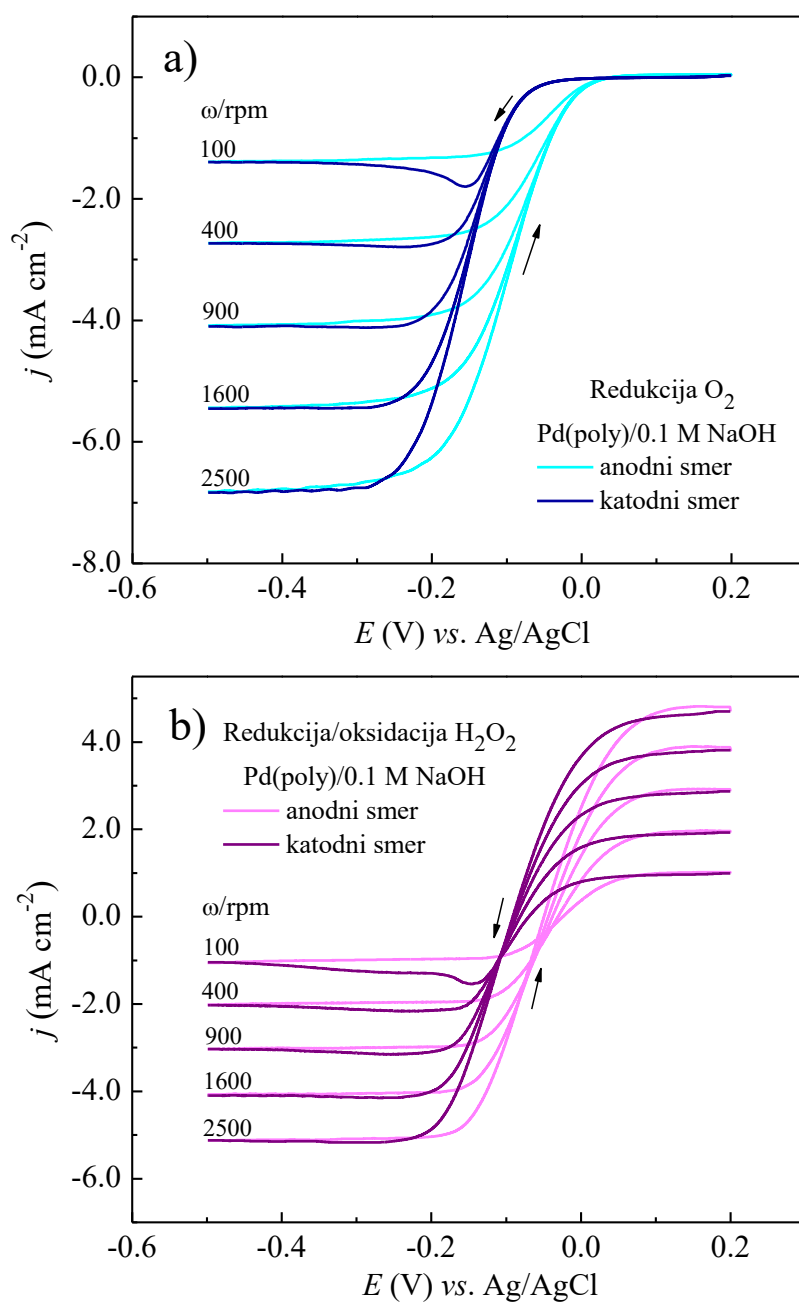
Tafelovi dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u kiseloj sredini, za anodni i katodni smer, prikazani su na slici 3.15. Dijagrami su dobijeni korišćenjem podataka iz odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.13a, za oba smera, gde je  $j_k$  uzeta kao srednja vrednost za pet brzina obrtaja. Tafelovi nagibi, izračunati na osnovu dijagrama za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u  $0.1 M HClO_4$ , su  $-60 mV$  po dekadi na višim potencijalima i  $-120 mV$  po dekadi na nižim potencijalima i za anodni i za katodni smer. Poredeći Tafelove dijagrame sa cikličnim voltamogramima sa slike 3.11, može se videti da se Tafelov nagib menja na potencijalu na kome PdOH prelazi u PdO (oko  $0.55 V$ ) u anodnom smeru i prelaza PdO u PdOH (oko  $0.48 V$ ) u katodnom smeru. Stoga, može se zaključiti da nagib od  $-120 mV$  po dekadi ukazuje na to da se reakcija redukcije kiseonika odigrava na PdOH površini, dok nagib od  $-60 mV$  po dekadi znači da se reakcija odigrava na PdO površini. Dve vrednosti Tafelovog nagiba su takodje dobijene na polikristalnom Pd-u [104, 106], kao i na nanočesticama Pd-a nanetim na ugljenik [155]. Dva nagiba se mogu pripisati razlikama u stanju površine, tj. u zavisnosti od potencijala različiti oksidi će se naći na površini. Takođe se može reći da nagib od  $-60 mV$  po dekadi ukazuje na to da je stupanj koji određuje brzinu reakcije izmena prvog elektrona, dok nagib od  $-120 mV$  po dekadi ukazuje da je stupanj koji određuje brzinu reakcije izmena drugog elektrona.



Slika 3.15. Tafelovi dijagrami dobijeni korišćenjem podataka iz odgovarajućih anodnih i katodnih polarizacionih krivih (slika 3.13a) za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru.

### 3.2.3.2. Redukcija kiseonika i redukcija/oksidacija vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru

Polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika i reakciju redukcije/oksidacije vodonik-peroksida na rotirajućoj Pd(poly) elektrodi snimljene su u anodnom i katodnom smeru za pet brzina rotiranja i prikazane na slici 3.16. Početni potencijal za redukciju kiseonika u 0.1 M NaOH rastvoru na Pd(poly) elektrodi je 0.04 V u anodnom i -0.015 V u katodnom smeru, što se može videti sa slike 3.16a. Aktivnost paladijuma za reakciju redukcije kiseonika je manja u katodnom nego u anodnom smeru, pri čemu je ta razlika u aktivnosti između dva smera veća nego u kiseljoj sredini zbog veće ireverzibilnosti procesa formiranja/redukcije oksida u baznom rastvoru. Na slici 3.16b se može videti da su početni potencijali za reakciju redukcije vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru -0.06 V u anodnom i -0.11 V u katodnom smeru.

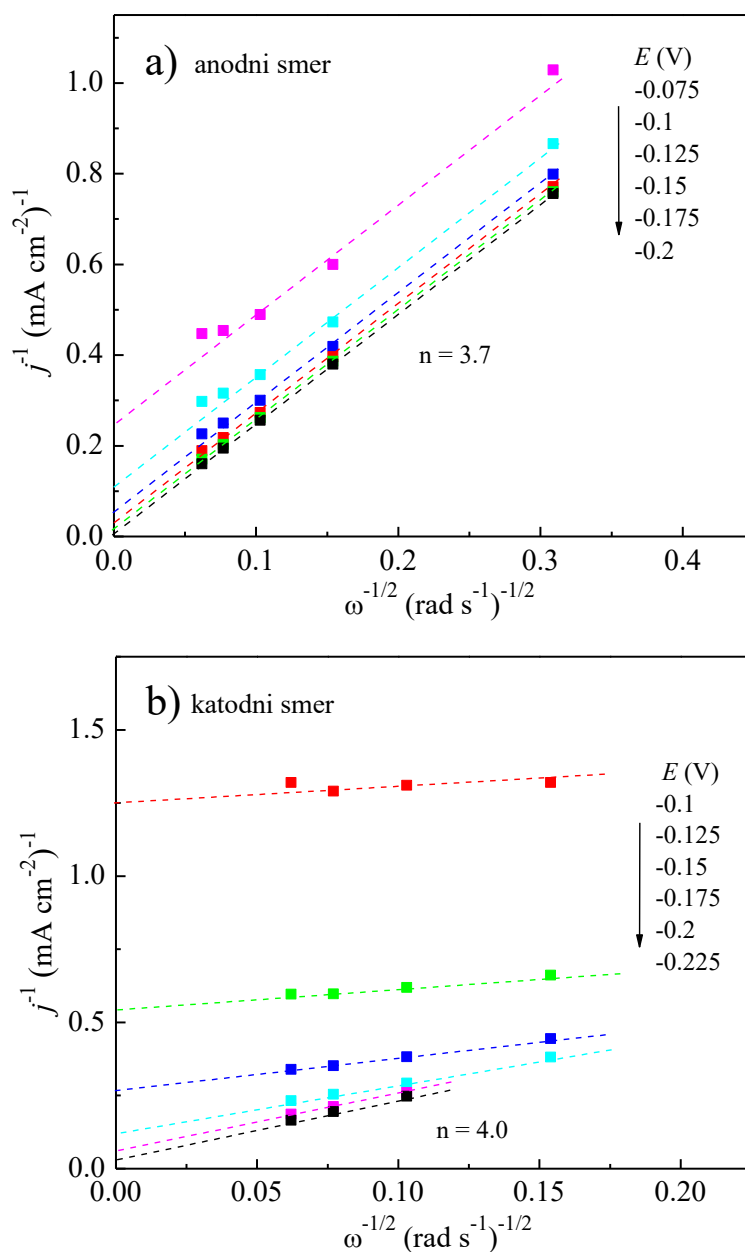


Slika 3.16. Polarizacione krive za: a) redukciju O<sub>2</sub> na rotirajućoj Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom; b) redukciju/oksidaciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u deaerisanom 0.1 M NaOH rastvoru koji sadrži 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dobijene za različite brzine rotiranja i pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

Kao i u kiseljoj sredini, razlika vrednosti difuzionih gustina struja za svake dve susedne polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika, kao i vodonik peroksida u alkalnoj sredini je ista, što znači da se u toj oblasti potencijala reakcije odigravaju na

površini paladijuma koja nije pokrivena oksidima. Za reakciju oksidacije vodonik-peroksida, takođe nema odstupanja kod polarizacionih krivih, jer je stanje površine paladijuma stabilnije nego u kiseljoj sredini (o čemu je bilo reči u poglavlju 3.2.2.2).

Linearnost K-L dijagrama, prikazanih na slici 3.17, ukazuje na kinetiku prvog reda u odnosu na molekularni kiseonik.

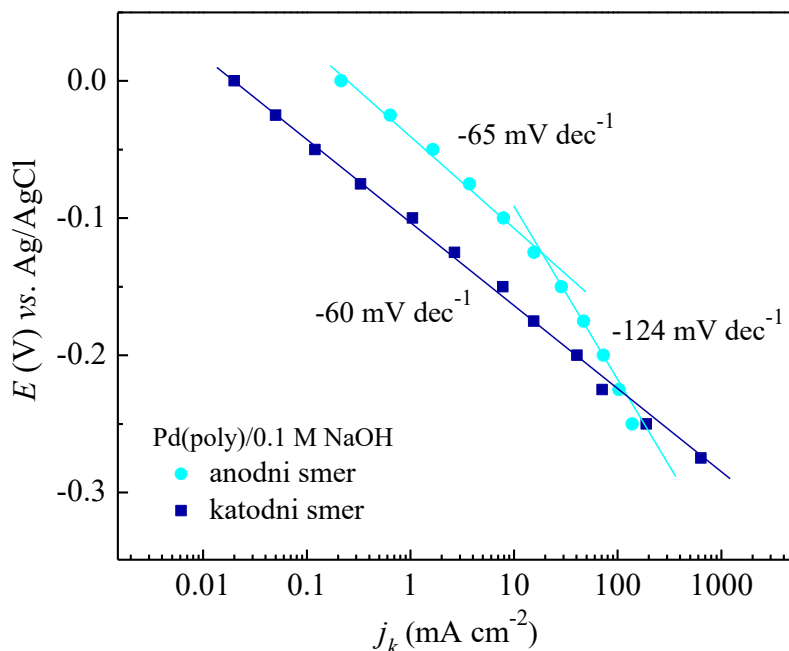


Slika 3.17. Kutecki-Levič dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru, dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.16a: a) anodni smer; b) katodni smer.



K-L dijagrami, dobijeni iz polarizacionih krivih za redukciju kiseonika na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru snimljenih u anodnom smeru, slika 3.17a, su paralelni i broj izmenjenih elektrona je 3.7. Sa druge strane, ukupan broj razmenjenih elektrona dobijen iz K-L dijagrami za reakciju redukcije kiseonika u katodnom smeru (slika 3.17b) je 4 samo na potencijalima -0.225 V i -0.2 V, dok je na pozitivnijim potencijalima taj broj veći. Ovo se može pripisati preklapanju redukcije kiseonika sa nekim drugim procesom koji uključuje izmenu elektrona, iako je razumno pretpostaviti da se  $4e^-$  redukcija odigrava u celoj oblasti potencijala. Ovo je u saglasnosti sa prisustvom PdOH u celoj oblasti potencijala redukcije kiseonika u alkalnoj sredini (videti sliku 3.12), što znači da prisustvo  $\text{OH}_{\text{ads}}$  na Pd površini katališe dalju redukciju vodonik-peroksida kao intermedijera, što će biti detaljnije diskutovano u daljem tekstu.  $4e^-$  reakcioni put za redukciju kiseonika u alkalnoj sredini je dobijen i na nanočesticama paladijuma nanetim na ugljenični nosač [156].

Tafelovi dijagrami, dobijeni korišćenjem podataka iz odgovarajućih anodnih i katodnih polarizacionih krivih za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru (slika 3.16a), prikazani su na slici 3.18.



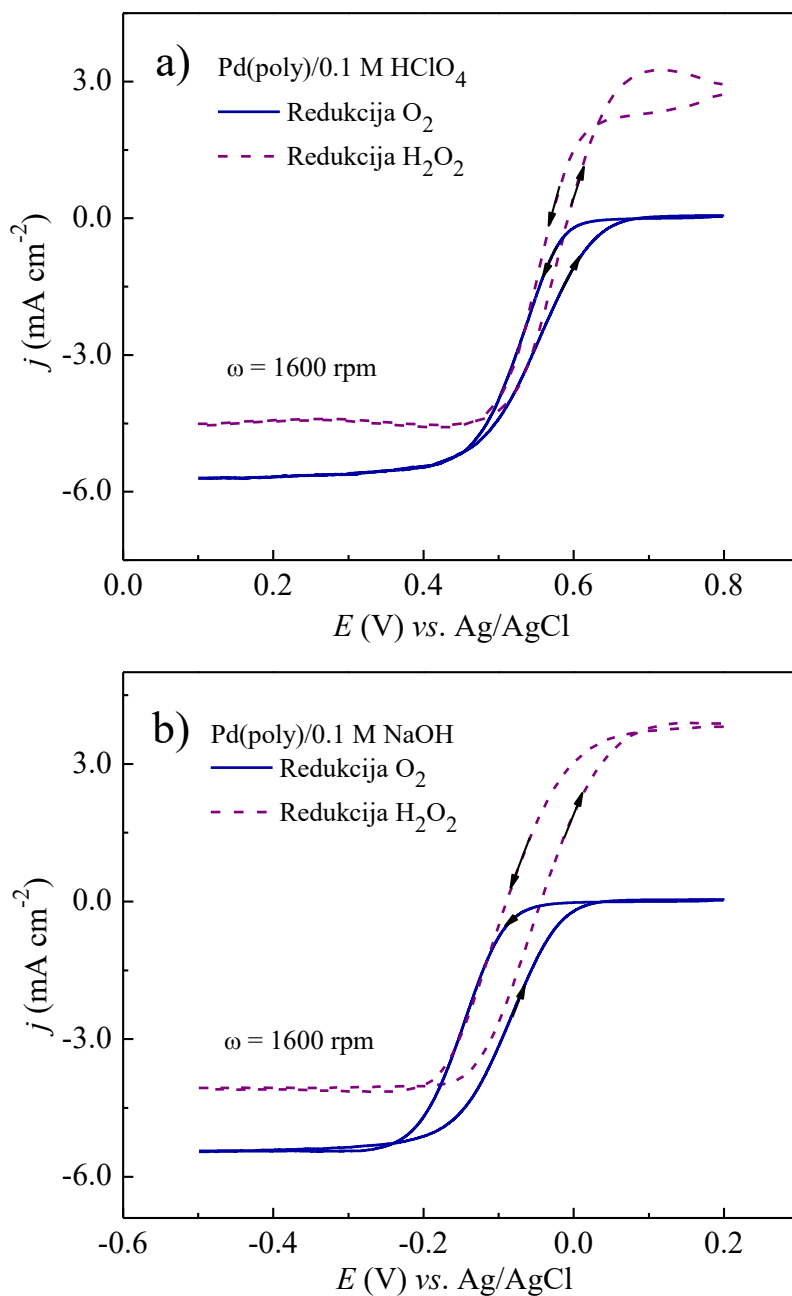
Slika 3.18. Tafelovi dijagrami dobijeni korišćenjem podataka iz odgovarajućih anodnih i katodnih polarizacionih krivih (slika 3.16a) za reakciju redukcije kiseonika na Pd(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru.

Dva Tafelova nagiba su dobijena iz anodne polarizacione krive: -65 mV po dekadi na višim potencijalima i -124 mV po dekadi na nižim potencijalima, sa tačkom promene nagiba na -0.13 V. Poredeći Tafelove nagibe sa cikličnim voltamogramom na slici 3.12, može se videti da su dva nagiba povezana sa prisustvom različitih oksida paladijuma, najverovatnije PdOH na nižim i PdO na višim potencijalima. Iz katodne polarizacione krive se dobija samo jedan Tafelov nagib od -60 mV po dekadi što je u saglasnosti sa vrednošću nagiba dobijenog za čistu elektrodu paladijuma [104, 110] i za prevlake od paladijuma na ugljeniku [110]. Očigledno je jedan tip oksida paladijuma prisutan na površini u oblasti potencijala Tafelovih analiza. To znači da se PdO, koji je formiran na višim potencijalima, u povratnom pravcu snimanja redukuje direktno do metalnog paladijuma.

### 3.2.3.3. Poređenje polarizacionih krivih za redukciju kiseonika i redukciju/oksidaciju vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u oba elektrolita

Poređenje anodnih i katodnih polarizacionih krivih za reakciju redukcije kiseonika i za reakciju redukcije/oksidacije vodonik-peroksida na Pd(poly) elektrodi u kiselj i baznoj sredini, snimljenih za istu brzinu rotiranja od 1600 obrtaja u minuti, prikazano je na slici 3.19. U kiselj sredini, slika 3.19a, oblast potencijala za redukciju vodonik-peroksida se uglavnom poklapa sa oblašću potencijala za redukciju kiseonika, što znači da se reakcija redukcije kiseonika pretežno odigrava kroz 4e-serijski put. Razlika od oko 100 mV u početnim potencijalima za reakciju redukcije kiseonika i vodonik-peroksida, gde se redukcija kiseonika poklapa sa oksidacijom vodonik-peroksida, ukazuje da se u toj oblasti potencijala reakcija redukcije kiseonika odigrava bar delimično 2e<sup>-</sup> reakcionim putem. Ovo je u saglasnosti sa ukupnim brojem razmenjenih elektrona koji su izračunati iz K-L dijagrama za anodni smer. Slično se dobija i za anodni smer u alkalnoj sredini, slika 3.19b. Sa druge strane, za katodni smer, prema K-L analizama, samo u oblasti potencijala gde je ukupni broj razmenjenih elektrona 4 se može utvrditi 4e<sup>-</sup> serijski reakcioni put za reakciju redukcije kiseonika. Pored toga, u oblasti potencijala gde se polarizacione krive za redukciju kiseonika i redukciju vodonik-peroksida preklapaju, takođe se može pretpostaviti 4e-serijski put iako je ukupnan broj razmenjenih elektrona veći od 4 zbog preklapanja sa redukcijom

oksida na površini. U oblasti potencijala gde se redukcija kiseonika poklapa sa oksidacijom vodonik-peroksida, analize reakcionog puta za redukciju kiseonika su nepouzdana. Histerezis između anodne i katodne polarizacione krive je veći nego u kiseloj sredini što je u saglasnosti sa više izraženim ireverzibilnim procesom formiranja i redukcije oksida u alkalnoj sredini.



Slika 3.19. Poređenje anodnih i katodnih polarizacionih krivih za reakciju redukcije kiseonika i oksidaciju/redukciju vodonik peroksida na rotirajućoj Pd(poly) elektrodi u:  
 a) 0.1 M HClO<sub>4</sub>; b) 0.1 M NaOH rastvoru.

Treba istaći da se prethodno navedene analize početnih potencijala, Kutecki-Levič i Tafelovih dijagrama odnose na aktivacionu i mešovitu oblast potencijala za reakciju redukcije kiseonika u oba elektrolita. Pored toga, K-L i Tafelovi dijagrami su dobijeni korišćenjem srednjih vrednosti podataka za pet brzina rotiranja. Budući da se, prema cikličnim voltamogramima sa slika 3.11 i 3.12, stepen oksidacije paladijuma na površini u tim oblastima potencijala menja sa cikliziranjem, to takodje znači da se površina paladijuma na sličan način menja i prilikom uzastopnog snimanja polarizacionih krivih za reakciju redukcije kiseonika pri različitim brzinama rotiranja. Pretpostavljamo da se udeo PdOH postepeno smanjuje tokom cikliziranja u odnosu na udeo PdO u oblasti potencijala koja se za reakciju redukcije kiseonika podudara sa aktivacionom i mešovitom kontrolom.

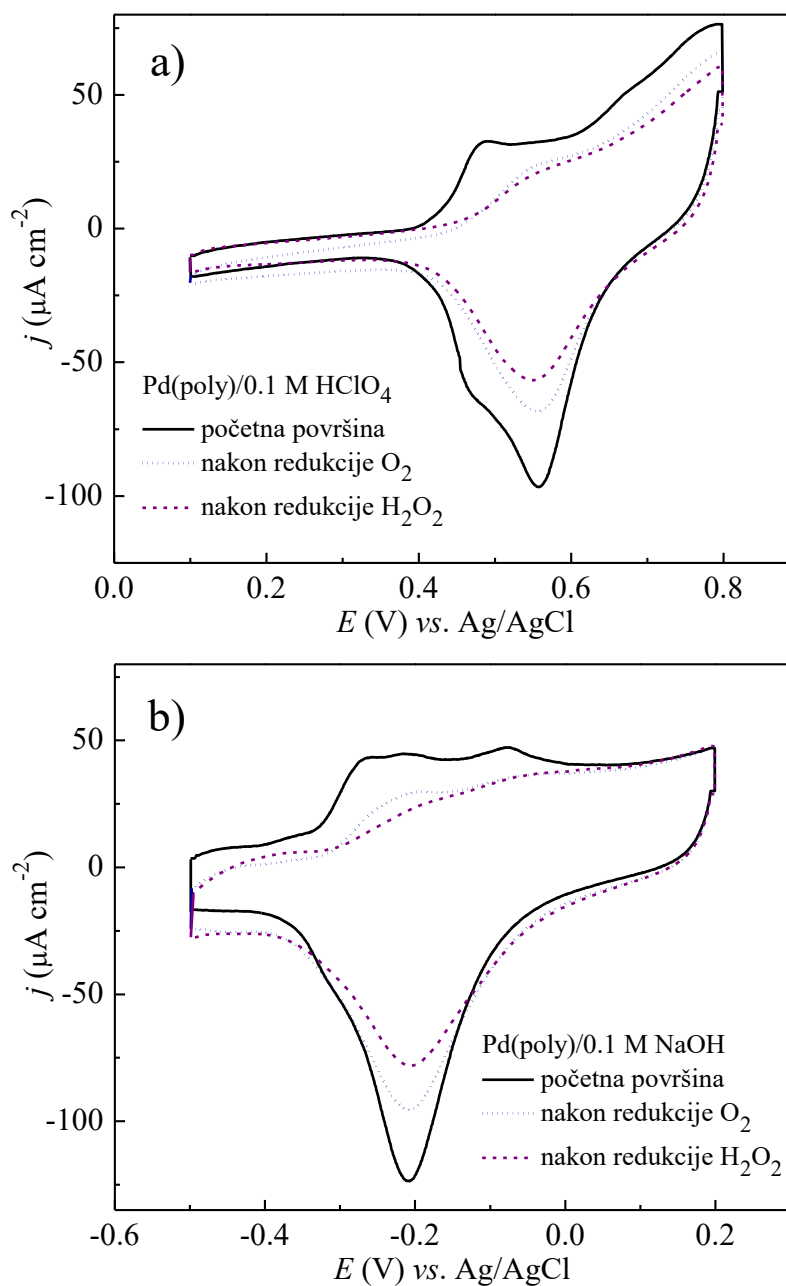
Kao što je već spomenuto, na potencijalima difuzione kontrole, razlika vrednosti difuzionih gustina struja za svake dve susedne polarizacione krive je ista (brzine rotiranja su izabrane tako da daju isti gradijent struje). Stoga, pretpostavljamo da su oksidi paladijuma potpuno redukovani na potencijalima nižim od 0.4 V u kiseloj i nižim od -0.3 V u baznoj sredini i da se reakcija redukcije kiseonika, u svim slučajevima, odigrava na površini paladijuma koja nije oksidovana, što se može videti na odgovarajućim cikličnim voltamogramima sa slika 3.11 i 3.12. Poređenjem početnih potencijala za reakciju redukcije kiseonika u kiseloj i alkalnoj sredini, posmatrano u odnosu na ravnotežne potencijale (1.23 V u kiselim i 0.40 V vs. SHE u baznim rastvorima [157]), može se zaključiti da je aktivnost Pd(poly) elektrode za reakciju redukcije kiseonika bolja u alkalnoj nego u kiseloj sredini. Isto je zaključeno i od strane drugih autora za prevlake od paladijuma [110] i za nanočestice paladijuma [112] koje su nanete na ugljenik.

### 3.2.4. Ispitivanje promena na Pd(poly) površini nakon merenja redukcije kiseonika

#### 3.2.4.1. Karakterizacija Pd(poly) elektrode cikličnom voltametrijom nakon merenja redukcije kiseonika i redukcije/oksidacije vodonik-peroksida

Da bi se dobio uvid u moguće promene na površini Pd(poly) elektrode nakon odigravanja reakcija redukcije kiseonika i redukcije/oksidacije vodonik-peroksida, ponovo su urađeni ciklični voltamogrami (odmah nakon ovih merenja) u radnim rastvorima koji ne sadrže ni kiseonik ni vodonik-peroksid i prikazani su na slici 3.20. I u kiseloj (slika 3.20a) i u baznoj (slika 3.20b) sredini, prvi reverzibilni pikovi formiranja/redukcije oksida paladijuma su suzbijeni, čak više nego u slučaju cikliziranja (videti slike 3.11 i 3.12). Pretpostavlja se da tokom interakcije površine paladijuma sa viškom  $O_2$  ili  $H_2O_2$  u rastvoru [158], dolazi do značajnog narušavanja strukture površine. Ovo uzrokuje nestajanje pogodnih mesta za adsorpciju OH na površini paladijuma, što se ogleda u suzbijanju pikova.

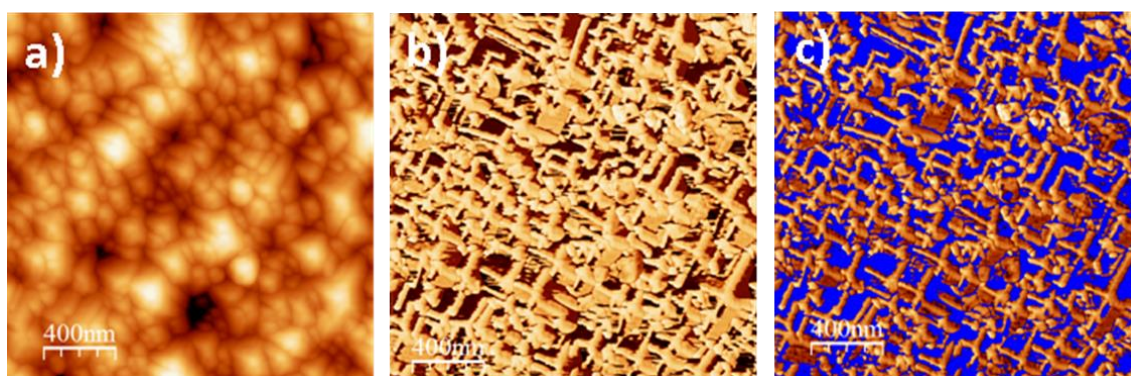
Iako su nakon merenja redukcije kiseonika i redukcije/oksidacije vodonik-peroksida karakteristični pikovi cikličnih voltamograma u obe sredine skoro u istoj meri smanjeni, treba imati na umu da su promene cikličnih voltamograma nakon cikliziranja u deaerisanim rastvorima mnogo više izražene u kiseloj nego u alkalnoj sredini (videti slike 3.11 i 3.12). Stoga, da bi se ispitalo kakav uticaj ima prisustvo viška kiseonika na strukturu površine paladijuma i do kakvih hemijskih promena dolazi tokom redukcije kiseonika, odlučeno je da se uradi *ex situ* mikroskopija atomskih sila na površini paladijuma nakon merenja redukcije kiseonika izvedenih samo u alkalnoj sredini.



Slika 3.20. Ciklični voltamogrami Pd(poly) elektrode, nakon merenja vezanih za redukciju O<sub>2</sub> i oksidaciju/redukciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, snimljeni u: a) 0.1 M HClO<sub>4</sub>; b) 0.1 M NaOH, pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

### 3.2.4.2. Karakterizacija Pd(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila nakon merenja redukcije kiseonika

Na Pd(poly) elektrodi, čija je početna površina okarakterisana AFM-om u poglavlju 3.2.1, izvedena su merenja redukcije kiseonika u 0.1 M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom, pri pet brzina rotiranja, kao što je i prikazano na slici 3.16a. Odmah nakon merenja, elektroda je montirana u mikroskop atomskih sila. Važno je naglasiti da cikliziranje u deaerisanom rastvoru 0.1 M NaOH dovodi samo do malih promena u obliku cikličnog voltamograma, slika 3.12. Stoga, promene u strukturi površine koje se javljaju nakon merenja, većinom mogu biti pripisane interakciji površine paladijuma sa kiseonikom iz rastvora. Topografska i fazne slike Pd(poly) elektrode nakon redukcije kiseonika u 0.1 M NaOH, koje opisuju strukturu i hemijski sastav površine, prikazane su na slici 3.21.



Slika 3.21. AFM slike ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ) Pd(poly) površine nakon merenja redukcije kiseonika u 0.1 M NaOH: a) topografska slika (amplituda 40 nm); b) odgovarajuća fazna slika (amplituda  $120^\circ$ ); c) slika dobijena nakon uklanjanja topografskog odziva koja prikazuje da je 67% površine paladijuma oksidovano.

Topografija površine, prikazana na slici 3.21a, pokazuje očigledno drugačiju zrnastu strukturu u odnosu na početnu površinu paladijuma sa prosečnom hrapavošću od 5.4 nm. Fazna slika 3.21b, jasno pokazuje drugačije boje za dve različite hemijske faze. Na slici 3.21c, koja se dobija kada se fazno odstupanje postavi na 0 stepeni (kao i

kod karakterizacije početne površine paladijuma, slika 3.10c) se može videti da je udeo druge faze, za koju se pretpostavlja da je oksid paladijuma, 67%.

Može se zaključiti da stepen oksidovanosti površine paladijuma raste nakon merenja vezanih za redukciju kiseonika ili vodonik-peroksida, najverovatnije zbog interakcije kiseonika ili vodonik peroksida iz rastvora sa površinom paladijuma.

### 3.3. Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) elektrodama

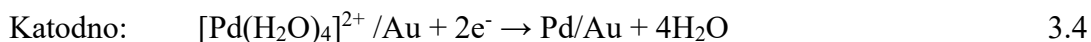
#### 3.3.1. Spontana depozicija paladijuma na Au(poly) elektrodu

Pd/Au bimetalne elektrode, koje su sačinjene od monokristala ili polikristala zlata kao podloge i paladijuma kao depozita debljine manje od monosloja do nekoliko slojeva, pripremane su različitim metodama depozicije: neparavanjem u vakuumu [66, 67], elektrohemijском depozicijom iz rastvora PdCl<sub>2</sub> [64, 65, 127, 159] ili PdSO<sub>4</sub> [126, 160] i spontanom depozicijom, takođe iz PdCl<sub>2</sub> [161,162] ili PdSO<sub>4</sub> [161,162] rastvora. Kada je PdCl<sub>2</sub> so rastvorena u sumpornoj kiselini, koja tada postaje obogaćena hloridnim jonima, u rastvoru za deponovanje prevladava [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> kompleks [159]. U slučaju kada je PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O so rastvorena u sumpornoj kiselini, ona u potpunosti disosuje na Pd<sup>2+</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jone, pri čemu se joni paladijuma hidratišu i daju [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, glavni jon u deponujućem rastvoru [163]. Mehanizam spontane depozicije paladijuma na elektrodu od polikristala zlata, koja je uronjena u rastvor PdSO<sub>4</sub> + 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pretpostavlja ili ireverzibilnu adsorpciju [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> kompleksa ili hemijsku depoziciju (engl. electroless deposition) u kojoj bi deponovani kompleksi paladijuma bili redukovani atomima zlata kao podloge koja bi se oksidovala. Ove pretpostavke će biti razmatrane uzimajući u obzir promene u potencijalu otvorenog kola tokom uranjanja, posmatrane morfologije depozita i oksidacionog stanja tako pripremljenih Pd/Au(poly) površina u odnosu i na paladijum kao depozit i zlato kao supstrat.

Potencijal otvorenog kola Au(111) elektrode u 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rastvoru je 0.65 V i naglo se povećava do 0.72 V nakon uranjanja elektrode u isti rastvor koji sadrži rastvorenu PdSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O so [161]. Uspostavljena vrednost potencijala otvorenog kola odgovara početku formiranja oksida na čistom paladijumu [164], što ukazuje na to da su joni paladijuma delom deponovani kao oksid paladijuma, a delom kao metalni Pd.



O pokretačkoj sili za spontanu depoziciju paladijuma na Au(111) iz istog rastvora je detaljno diskutovano u referenci [161], pri čemu su uzete u obzir razlike u elektrohemijским potencijalima između elektrode zlata i rastvorenih Pd<sup>2+</sup> jona. Ova razmatranja navode na to da se adsorpcija [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> jona na elektrodu zlata odigrava spontano i da je praćena spontanom anodnom i katodnom reakcijom:



što dovodi do povećanja mešovitog potencijala, kao potencijala otvorenog kola. Deponovani paladijum na zlatu može podleći daljoj oksidaciji u prisustvu rastvorenog kiseonika (ili OH<sub>ads</sub>):

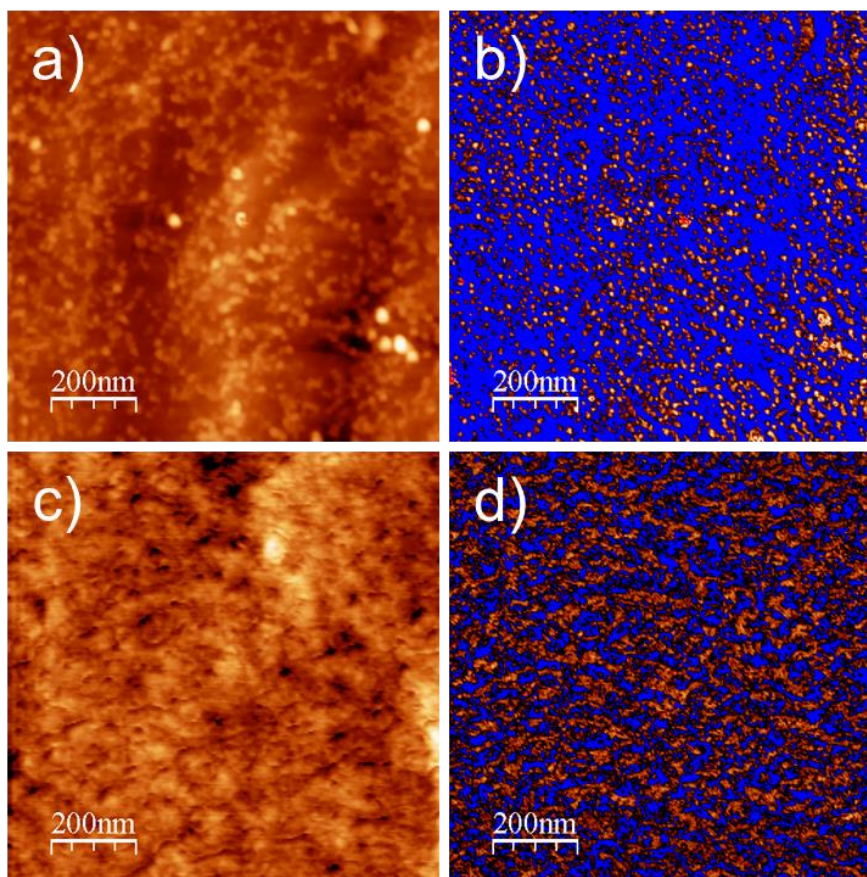


U ovom pretpostavljenom mehanizmu depozicije, deponovani paladijum se javlja u dva oksidaciona stanja: kao metal, Pd<sup>0</sup>, i kao oksid, Pd<sup>2+</sup>, dok podloga od zlata deluje samo kao katalizator i ne menja svoje metalno stanje.

### 3.3.2. Karakterizacija Pd/Au(poly) elektroda mikroskopijom atomskih sila

AFM slike su snimljene odmah nakon spontane depozicije paladijuma na zlatu. Za sva vremena depozicije su dobijena ostrva paladijuma, čiji se broj i veličina povećavaju sa produžavanjem vremena deponovanja. Na slici 3.22 su, kao najreprezentativnije, prikazane topografske i fazne AFM slike (1 μm × 1 μm) Pd/Au(poly) površina dobijenih nakon 3 i 30 minuta depozicije. Sa slike 3.22a se može videti da su nakon 3 min depozicije dobijena nasumično raspoređena ostrva paladijuma. Iako dobijena ostrva nisu jednaka po veličini, analiza je pokazala da je najveći broj ostrva paladijuma 10-30 nm širine i 0.5-2 nm visine. Usled poboljšanja kontrasta na odgovarajućoj faznoj AFM slici, deponovana ostrva paladijuma se jasno razlikuju od zlatne podloge, slika 3.22b. Zahvaljujući osetljivosti na hemijski sastav površine, fazne

slike se mogu koristiti za precizno određivanje pokrivenosti, koja se izražava u procentima površine zlata koja je pokrivena deponovanim ostrvima paladijuma.



Slika 3.22. AFM slike Pd/Au(poly) površina: a) topografija površine nakon 3 min depozicije (amplituda 13.2 nm); b) odgovarajuća fazna slika (amplituda 3.2°); c) topografija površine nakon 30 min depozicije (amplituda 5.1 nm); d) odgovarajuća fazna slika (amplituda 5.5°).

Pokrivenost dobijena nakon 3 minuta depozicije paladijuma iznosi 24.4 %. Nakon 30 minuta depozicije je dobijena značajna promena u topografiji površine, slika 3.22c. Zlatna podloga je gotovo potpuno pokrivena relativno razgranatim depozitom. Na odgovarajućoj faznoj slici se podloga i depozit mnogo bolje razlikuju, slika 3.22d. Iako je veličina pojedinačnih ostrva slična kao i nakon 3 minuta depozicije, ukupan broj, kao i broj većih ostrva se značajno povećao. Za 30 minuta depozicije je izraženo srastanje ostrva, pri čemu je određena pokrivenost od 55.9 %. Analiza AFM slika dobijenih

nakon 1 i 120 minuta depozicije paladijuma na zlatu, pokazala je da pokrivenosti iznose 14.5 % i 77.7 % redom.

Za razliku od elektrohemijske depozicije paladijuma na Au(111) površinu iz sulfatnih rastvora koji sadrže rastvorenu PdSO<sub>4</sub> so, gde paladijum formira dva pseudomorfna sloja na Au(111) i gde se primećuje izražen todimenzioni rast paladijuma na vrhu drugog monosloja [160], u slučaju spontane depozicije paladijuma iz sličnog rastvora za deponovanje, primećuje se samo rast ostrva. Treba takođe naglasiti da prema literaturnim podacima u vezi depozicije paladijuma na Au(111) površini, Pd može delimično difundovati u zlatnu podlogu, što znači da se na površini formira mešavina ostrva zlata i paladijuma [67, 165-167]. I pored delimičnog legiranja zlata i paladijuma, određivanje pokrivenosti i veličine ostrva paladijuma iz faznih AFM slika bi trebalo da je dovoljno pouzdano usled jasno izraženog hemijskog kontrasta. Pored toga, snimanje nekoliko uzoraka koji su držani na potencijalu od -0.05 V nije pokazalo očigledne promene u strukturi depozita u poređenju sa AFM slikama dobijenim pri sobnim uslovima gde je verovatnije da je na površini prisutan PdO nego metalni Pd [164]. Ipak, u cilju dobijanja što pouzdanijih podataka, potrebno je odrediti pokrivenost na neki drugi način. Umesto ukupne pokrivenosti, iz ciklične voltometrije je određivana aktivna površina, što će biti pokazano u daljem tekstu.

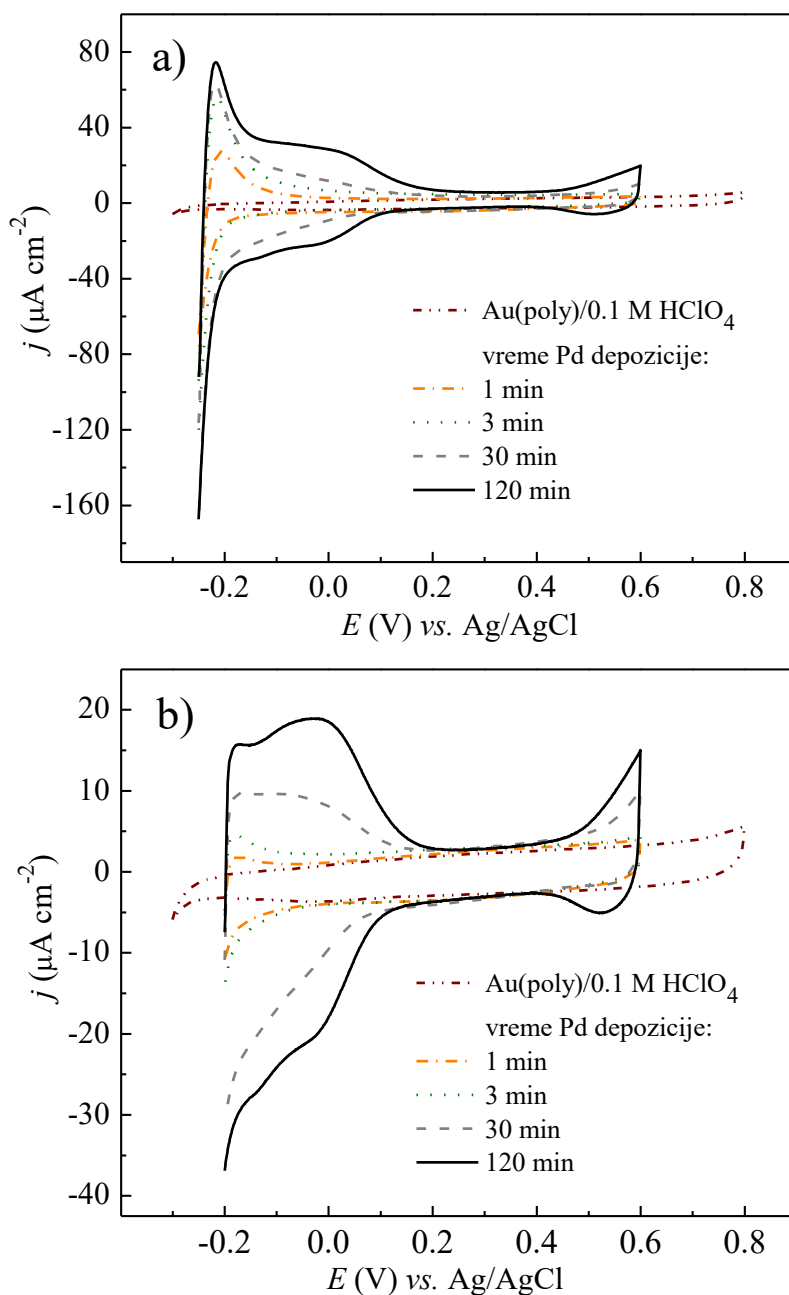
Da bi se faznim AFM-om detektovale varijacije u hemijskom sastavu bilo koje bimetalne površine, potrebno je da postoji određena razlika u tvrdoći i elastičnosti između dva metala. Što je razlika veća, lakše ih je izdvojiti i time tačnije izračunati pokrivenosti površine. Tvrdoća po Brinelu, (engl. *Brinell hardness* - HB), definisana kao tvrdoća utiskivanja materijala na skali prodiranja utiskivača, je za niz materijala data na Brinelovoj skali [168]. HB/10<sup>7</sup> Pa za Au iznosi 18,9 i dovoljno je drugačija od one za Pd koja iznosi 31. Pošto je tvrdoća povezana sa elastičnim svojstvima elemenata, postoji takođe dovoljna razlika i u modulu elastičnosti, E/10<sup>10</sup>, koji iznosi 8.06 za Au i 11.3 za Pd [168]. Treba napomenuti da se ove vrednosti odnose na čvrste metale i da, u sličaju ostrva paladijuma koja su deponovana na čvrstu zlatnu podlogu, postoji razlika u tvrdoći između čvrstog paladijuma i ostrva paladijuma koji je deponovan na zlatu pri pokrivenostima manjim od monosloja. Tvrdoća deponovanih ostrva se i dalje dovoljno razlikuje od površine zlata koja nije pokrivena ostrvima, što je diskutovano u radu u kome je urađena detaljna analiza faznog pomeraja određenog iz faznih AFM slika za

čistu Au(111) površinu i različite Pd/Au(111) bimetalne površine dobijene spontanom depozicijom paladijuma iz različitih Pd soli [162].

### 3.3.3. Karakterizacija Pd/Au(poly) elektroda cikličnom voltametrijom

#### 3.3.3.1. Ciklična voltometrija Pd/Au(poly) elektroda u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru

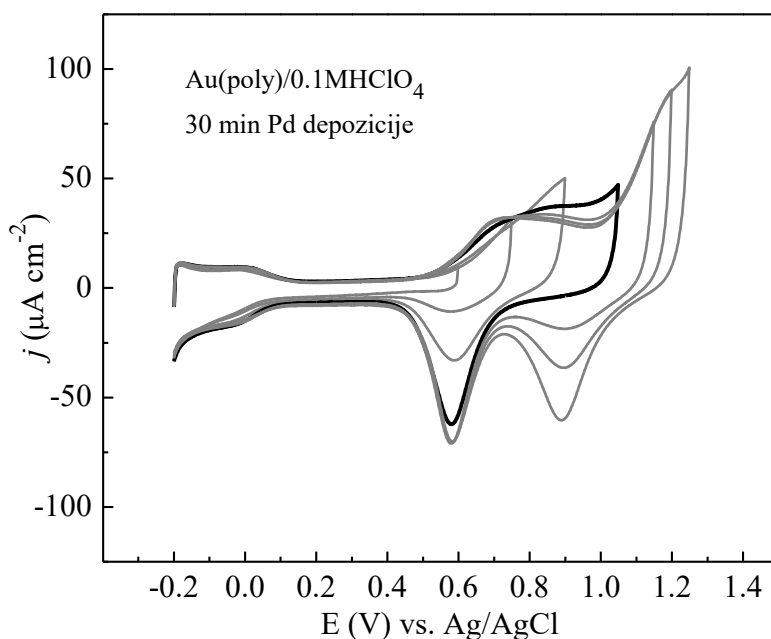
Kao što je opisano u eksperimentalnom delu, spontana depozicija paladijuma na Au(poly) elektrodu je vršena iz sulfatnih rastvora koji sadrže Pd tokom različitih vremena depozicije. Ciklični voltamogrami bimetalnih Pd/Au(poly) elektroda dobijenih nakon 1, 3, 30 i 120 minuta depozicije, snimljeni su u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru u oblasti potencijala između 0.6 V i početka reakcije izdvajanja vodonika i prikazani na slici 3.23. Radi upoređivanja, dat je i ciklični voltamogram osnovne Au(poly) površine. Na slici 3.23a se može videti da u katodnom pravcu na modifikovanim površinama reakcija izdvajanja vodonika počinje na pozitivnijim potencijalima nego na čistom zlatu, dok se u anodnom pravcu odigrava oksidacija molekulskog, adsorbovanog i apsorbovanog vodonika. Sa povećanjem vremena depozicije, početak izdvajanja vodonika na Pd/Au(poly) površinama se pomera ka pozitivnijim potencijalima. Na slici 3.23b su prikazani ciklični voltamogrami skraćeni do negativne granice od -0.2 V na kojoj je adsorpcija/desorpcija vodonika na deponovanom paladijumu jasnije vidljiva, s obzirom da oblast potencijala u kojoj se odigrava reakcija izdvajanja vodonika nije od interesa za redukciju kiseonika. Oksidacija paladijuma počinje na oko 0.4 V i nastavlja se dalje na višim potencijalima. Na pozitivnoj granici potencijala od 0.6 V, koja je korišćena i za merenja redukcije kiseonika, samo se delimično odigrava oksidacija/redukcija paladijuma.



Slika 3.23. Ciklični voltamogrami osnovne Au(poly) i modificovanih Pd/Au(poly) površina, snimljeni u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>: a) sa nižom negativnom granicom potencijala na kojoj je izraženo izdvajanje vodonika; b) sa negativnom granicom potencijala od -0.2 V.

Otvaranjem pozitivne granice potencijala je ispitano formiranje i redukcija oksida paladijuma. Ciklični voltamogrami Pd/Au(poly) elektrode dobijene nakon 30

minuta depozicije, na kojima je dato otvaranje pozitivne granice potencijala do 1.25 V, prikazani su na slici 3.24.

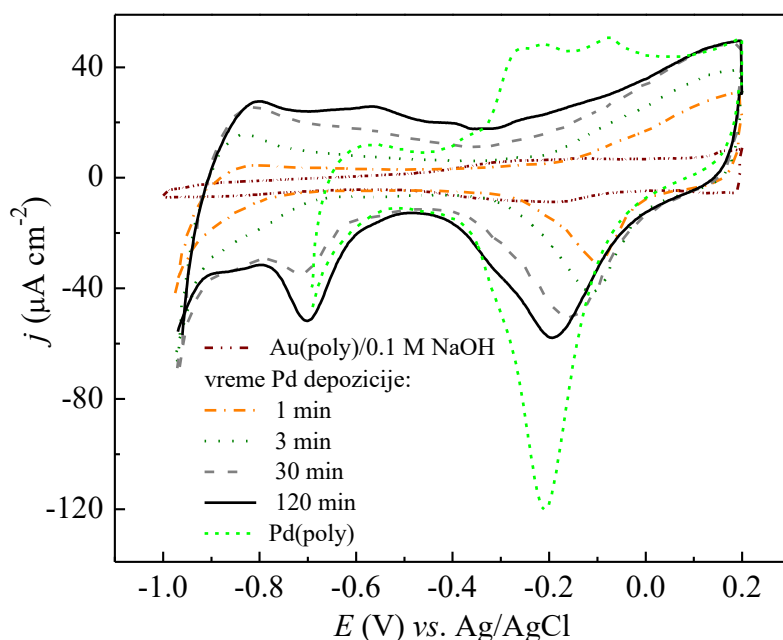


Slika 3.24. Ciklični voltamogrami na kojima je prikazana oksidacija i redukcija oksida na površini Pd/Au(poly) elektrode dobijene nakon 30 min depozicije, sa otvaranjem gornje granice potencijala do 1.25 V, snimljeni u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

Na slici 3.24 se uočavaju dva redukciona pika od kojih prvi pik na 0.6 V potiče od redukcije oksida paladijuma, dok drugi pik na 0.9 V odgovara redukciji oksida zlata, što se može videti na slici 3.2 (poglavlje 3.1.2.1). Pokrivenost elektrode zlata deponovanim paladijumom, tj. aktivna površina deponovanog paladijuma, je određena poređenjem količine naelektrisanja koja odgovara redukciji oksida paladijuma sa vrednošću količine naelektrisanja od 424  $\mu\text{C cm}^{-2}$  koja odgovara redukciji jednog monosloja PdO oksida [164]. Da bi se izbegao uticaj oksidacije/redukcije površine zlata, količina naelektrisanja koja odgovara redukciji oksida paladijuma na modifikovanim površinama dobijenim tokom različitih vremena depozicije, računata je iz cikličnih voltamograma sa gornjom granicom potencijala do 1.05 V. Dobijene su pokrivenosti od 0.18 monosloja (MS), 0.23 MS, 0.57 MS i 0.79 MS, tj. 18, 23, 57 i 79 % pokrivenosti podloge depozitom za različita vremena depozicije od 1, 3, 30 i 120 min, redom.

### 3.3.3.2. Ciklična voltometrija Au/Pd(poly) elektroda u 0.1 M NaOH rastvoru

Ciklični voltamogrami Pd/Au(poly) površina sa različitim pokrivenostima paladijumom su prikazani na slici 3.25. Sve CV krive su snimane u deaerisanom 0.1 M NaOH rastvoru, u istom opsegu potencijala od -1.0 do 0.2 V. Radi poređenja, takođe su prikazani ciklični viltamogrami čistog zlata, Au(poly), kao i čistog paladijuma, Pd(poly). Ciklični voltamogram Au(poly) površine, koji je prikazan u istim granicama potencijala kao i Pd/Au(poly) površine, pokazuje da površina zlata nije oksidovana (oksidacija/redukcija se odigrava na višim potencijalima), ali se odigrava adsorpcija/desorpcija OH<sup>-</sup> jona što uzrokuje širenje dvojnog sloja (videti poglavlje 3.1.2.2.).



Slika 3.25. Ciklični voltamogrami osnovnih Au(poly) i Pd(poly) elektroda i modifikovanih Pd/Au(poly) površina snimljenih od -1.0 do 0.2 V u 0.1 M NaOH rastvoru pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Sa druge strane, donja granica potencijala na cikličnom voltamogramu za čistu Pd(poly) površinu je -0.7 V, zbog reakcije izdvajanja vodonika koja se odigrava na potencijalima manjim od -0.5 V (videti niže u tekstu da je i za merenja redukcije kiseonika na čistom Pd(poly) takođe podešena drugačija donja granica potencijala, do

-0.5 V, da bi se izbeglo izdvajanje vodonika). Oksidacija/redukcija monosloja paladijuma se odigrava počevši od -0.45 V pa sve do izabrane gornje granice potencijala od 0.2 V.

Na nižim potencijalima, prisustvo depozita paladijuma na Au(poly) površinama je potvrđeno postojanjem adsorpcije/desorpcije vodonika, do koje ne dolazi na čistom zlatu. Takođe, može se uočiti da reakcija izdvajanja vodonika počinje na mnogo pozitivnijim potencijalima nego na čistom zlatu. Sve karakteristike koje uključuju vodonik postaju sve izraženije sa porastom pokrivenosti paladijumom. Oksidacija paladijuma počinje na oko -0.34 V i nastavlja se dalje na višim potencijalima, što postaje sve očiglednije, kako pokrivenost deponovanim paladijumom raste. Redukcioni pikovi Pd/Au(poly) površina se pomeraju od -0.1 V, za vreme depozicije od 1 min, ka negativnijim potencijalima sa produženjem vremena depozicije, približavajući se vrednosti od oko -0.2 V koja se dobija za čistu Pd(poly) elektrodu u baznom rastvoru. Pokrivenost supstrata zlata deponovanim paladijumom je izračunata, kao i u prethodnom poglavlju, uz pomoć količine naelektrisanja koja se razmeni tokom redukcije oksida paladijuma i ta vrednost se подели sa  $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , odnosno ukupnom količinom naelektrisanja koja se razmeni tokom redukcije monosloja PdO oksida [164]. U baznom rastvoru, pokrivenost izračunata iz redukcionih pikova je 18, 30, 53 i 78 %, za 1, 3, 30 and 120 min depozicije, redom, što je u saglasnosti sa pokrivenostima dobijenim sa AFM slika (poglavlje 3.3.2.) i iz redukcionih pikova sa cikličnih voltamograma snimljenih u perhlornoj kiselini (poglavlje 3.3.3.1.).

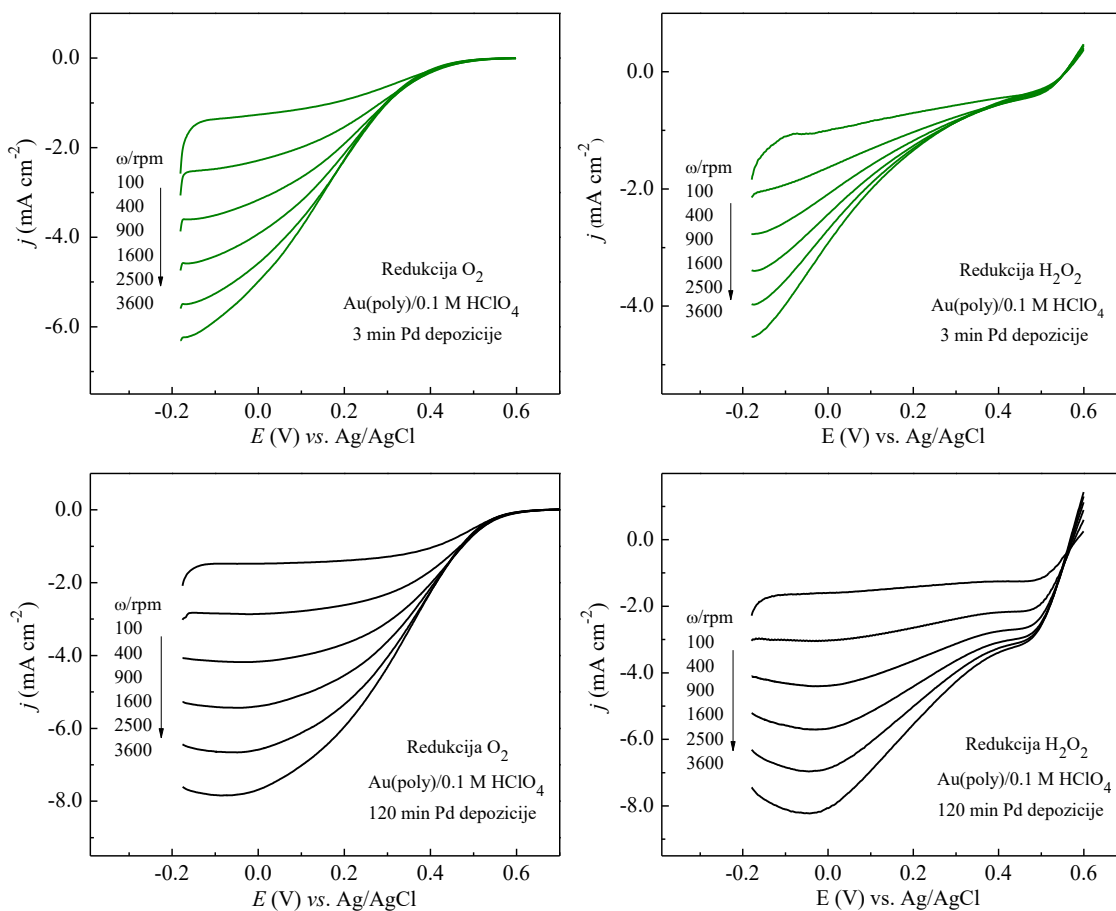
### 3.3.4. Reakcija redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) elektrodama

#### 3.3.4.1. Redukcija kiseonika i vodonik-peroksida na Pd/Au(poly) elektrodama u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru

Za dobijanje zavisnosti struje od potencijala, odnosno za određivanje nekih kinetičkih parametara i za sticanje uvida u promene kinetike reakcije sa promenom količine deponovanog paladijuma, korišćena je RDE metoda. Linearni voltamogrami za reakciju redukcije kiseonika i vodonik-peroksida na Pd/Au(poly) površinama dobijenim



nakon 3 i 120 minuta depozicije, snimljeni su u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru u katodnom smeru za šest brzina rotiranja i prikazani na slici 3.26.

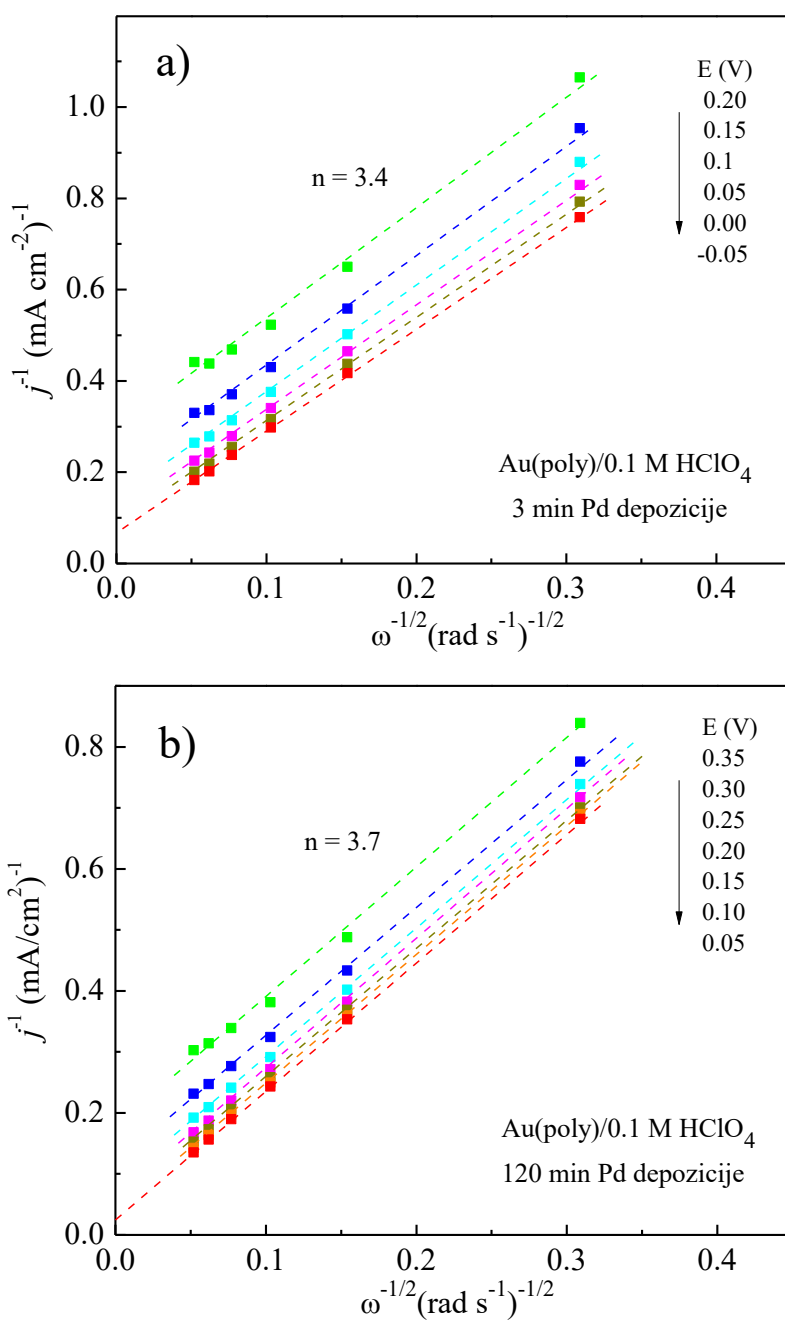


Slika 3.26. Polarizacione krive za redukciju O<sub>2</sub> na rotirajućoj Pd/Au(poly) elektrodi u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru zasićenom kiseonikom (leva kolona) i za redukciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u deaerisanom 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru koji sadrži 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (desna kolona), snimljene pri različitim brzinama rotiranja i pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.

Sa polarizacionih krivih za redukciju kiseonika, prikazanih u levoj koloni slike 3.26, jasno se može videti da je reakcija redukcije kiseonika jako katalizovana deponovanim paladijumom u odnosu na čistu Au(poly) elektrodu na kojoj je početni potencijal za redukciju kiseonika oko 0.21 V (videti sliku 3.4a, poglavlje 3.1.3.1). Sa povećanjem pokrivenosti paladijumom, početni potencijal za redukciju kiseonika se

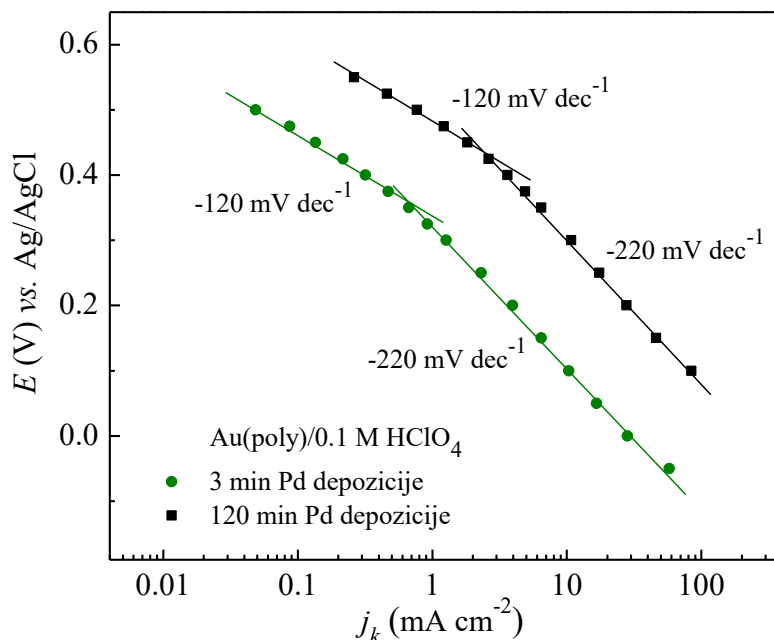
pomera ka pozitivnijim vrednostima i gustina struje se povećava. Za 3 minuta depozicije, redukcija kiseonika počinje na oko 0.40 V, dok za depoziciju od 120 minuta počinje na oko 0.55 V. Redukcija vodonik-peroksida, prikazana na polarizacionim krivama u desnoj koloni slike 3.26, takođe je značajno katalizovana deponovanim ostrvima paladijuma, što se ogleda u pomeranju početnog potencijala ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na vrednost početnog potencijala za čistu Au(poly) površinu koji iznosi oko 0.2 V (videti sliku 3.4b, poglavlje 3.1.3.1). U slučaju depozicije od 3 minuta, redukcija vodonik-peroksida počinje na 0.55 V, dok je za depoziciju od 120 minuta početni potencijal 0.58 V. Polarizacione krive su manje razdvojene za veće brzine rotiranja. Takođe, ne dolazi do uspostavljanja prave difuzione kontrole, osim za najveću pokrivenost paladijumom, što znači da je u ovom slučaju difuzija vodonik-peroksida ometena. Najverovatnije objašnjenje je da je površinska difuzija velikih molekula H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> otežana usled prisustva ostrva paladijuma, što postaje sve izraženije sa povećanjem pokrivenosti i visine ostrva.

Odgovarajući Kutecki-Levič dijagrami za Pd/Au(poly) površine dobijene nakon 3 i 120 minuta depozicije predstavljeni su na slici 3.27. Linearnost K-L dijagrama, dobijena za 3 minuta depozicije, slika 3.27a i za 120 minuta depozicije, slika 3.27b ukazuje na kinetiku prvog reda u odnosu na molekulski kiseonik. Ukupan broj razmenjenih elektrona se može izračunati iz nagiba Kutecki-Levič dijagrama,  $1/B$ . Tokom odigravanja reakcije redukcije kiseonika na modifikovanim Pd/Au(poly) površinama dobijenim nakon 3 i 120 minuta depozicije, ukupno se razmeni 3.4 i 3.7 elektrona, redom. Broj razmenjenih elektrona se ne menja sa potencijalom, što se može zaključiti iz paralelnosti K-L dijagrama. Povećanje broja razmenjenih elektrona sa povećanjem količine deponovanog paladijuma znači da se dalje odigrava reakcija redukcije vodonik-peroksida na deponovanim ostrvima paladijuma, odnosno da se redukcija kiseonika delimično odigrava kroz 4e<sup>-</sup> serijski mehanizam.



Slika 3.27. Kutecki-Levič dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) elektrodama dobijenim nakon : a) 3 minuta depozicije i b) 120 minuta depozicije. Dijagrami su dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.26 (leva kolona) snimljenih u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru.

Tafelov dijagram, kao što je već pomenuto, dobija se crtanjem zavisnosti  $E$  u funkciji od  $\log j_k$ , gde je  $j_k$  uzeta kao srednja vrednost za šest brzina rotiranja. Na slici 3.28 su prikazani Tafelovi dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) površinama dobijenim nakon 3 i 120 minuta depozicije.

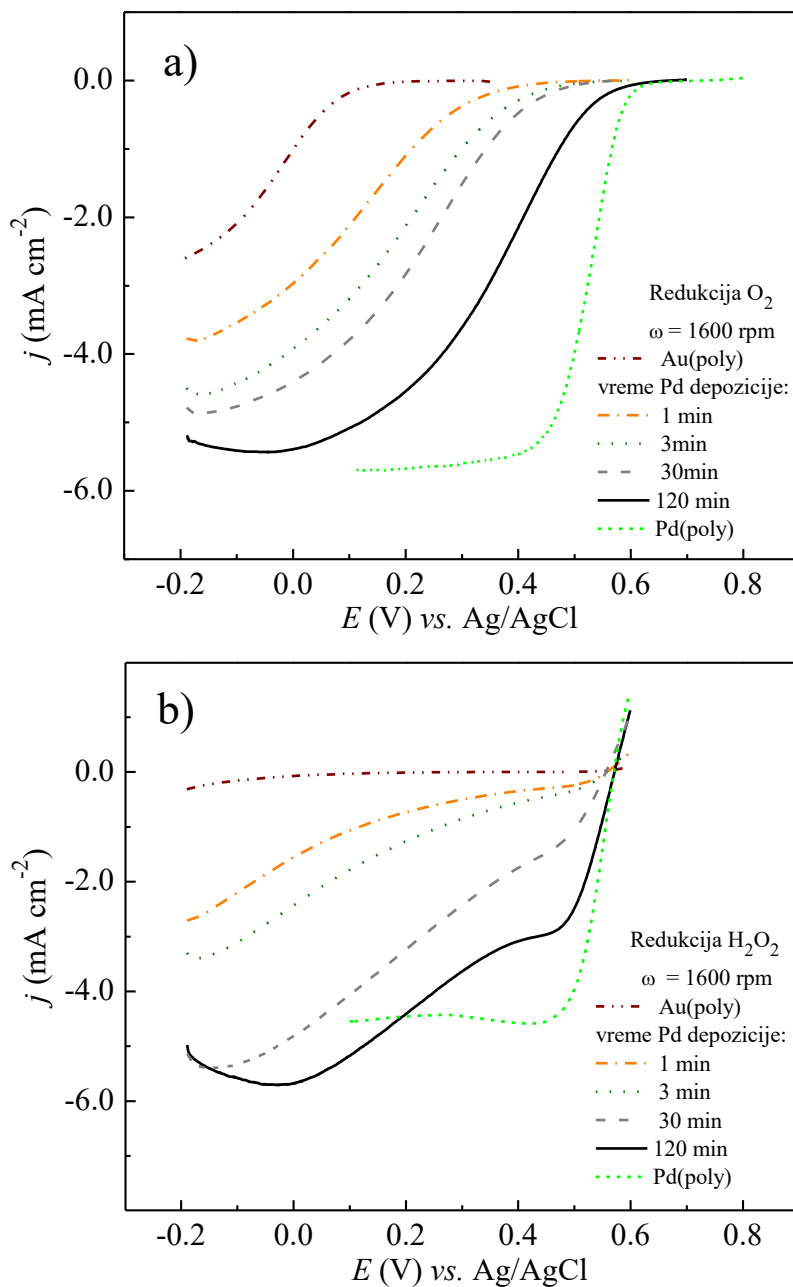


Slika 3.28. Tafelovi dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) elektrodama dobijenim nakon 3 i 120 min depozicije. Dijagrami su dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.26 (leva kolona) snimljenih u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru, pri čemu je uzimana srednja vrednost  $j_k$  za šest brzina rotiranja.

Vrednosti Tafelovog nagiba od -120 mV po dekadi za Pd/Au(poly) površine na nižim prenapetostima, ukazuju na to da je stupanj koji određuje brzinu reakcije izmena prvog elektrona. Promena Tafelovog nagiba na -220 mV po dekadi ukazuje na promenu kinetike reakcije na višim prenapetostima. Vrednost Tafelovog nagiba od -120 mV po dekadi nije u skladu sa vrednostima od -60 mV po dekadi dobijenim za redukciju kiseonika u slučaju kada je Pd deponovan na zlatu u vidu oksida paladijuma [66]. Zbog razlike u vrednostima Tafelovih nagiba, pretpostavljamo da se redukcija kiseonika odigrava na modifikovanim površinama na kojima nema oksida paladijuma.

Da bi se dobio bolji uvid u katalitičku aktivnost Pd/Au(poly) površina u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru, na slici 3.29 je izvršeno poređenje polarizacionih krivih za reakciju

redukcije kiseonika i vodonik-peroksida na osnovnim Au(poly), Pd(poly) i modifikovanim Pd/Au(poly) površinama dobijenim nakon 1, 3, 30 i 120 min depozicije, snimljenih pri istoj brzini rotiranja od 1600 obrtaja u minuti.



Slika 3.29. Poređenje katalitičke aktivnosti Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) površina za reakciju redukcije: a) kiseonika; b) vodonik-peroksida u 0.1 M HClO<sub>4</sub> rastvoru.

Početni potencijal za redukciju kiseonika na osnovnoj Au(poly) površini iznosi oko 0.21 V i pomera se ka pozitivnijim vrednostima na Pd/Au(poly) površinama, slika 3.29a. Sa porastom pokrivenosti zlata paladijumom, početni potencijal se pomera sa 0.30 V na 0.40 V, 0.43 V i 0.55 V, za 1, 3, 30 i 120 min depozicije, redom. Najveći pomeraj početnog potencijala na Pd/Au(poly) površini, dobijenoj nakon 120 min depozicije, u odnosu na Au(poly), je i dalje dosta daleko od vrednosti 0.64 V dobijenoj za osnovnu Pd(poly) površinu. Poređenje početnih potencijala za redukciju kiseonika sa cikličnim voltamogramima datim na slici 3.23 pokazuje da se potencijali, pri kojima se struja redukcije kiseonika na modifikovanim površinama približava nuli, poklapaju sa potencijalima na kojima počinje formiranje oksida paladijuma. To znači da se redukcija kiseonika odigrava na površinama koje nisu prekrivene oksidom, što objašnjava dobijenu vrednost Tafelovog nagiba od -120 mV po dekadi. Ovo je u saglasnosti sa prethodno objavljenim istraživanjem gde se potencijali na kojima katodna struja redukcije kiseonika počinje da raste, poklapaju sa potencijalima na kojima se oksid ultra tankih slojeva paladijuma redukuje [64].

Poređenje katalitičkih aktivnosti modifikovanih Pd/Au(poly) površina za reakciju redukcije vodonik-peroksida u perhlornoj kiselini je prikazano na slici 3.29b. Redukcija vodonik-peroksida na modifikovanim elektrodama je katalizovana u oblasti potencijala u kojoj se mehanizam redukcije kiseonika menja iz  $2e^-$  u  $4e^-$  redukciju. Može se zaključiti da se redukcija kiseonika na modifikovanim površinama delimično odigrava kroz  $4e^-$  serijski reakcioni put u kome dolazi do stvaranja, a zatim redukcije vodonik-peroksida. Pokrivenost zlatne podloge deponovanim ostrvima paladijuma određuje koliki će udeo  $4e^-$  mehanizam imati u reakciji redukcije kiseonika.

Neki parametri, kao što su ukupan broj razmenjenih elektrona tokom odigravanja reakcije redukcije kiseonika ( $n$ ), potencijali polutalasa ( $E_{1/2}$ ) i gustine struja ( $j_k$ ) na potencijalima polutalasa, koji su važni za poređenje katalitičkih aktivnosti Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) površina za reakcije redukcije kiseonika i vodonik-peroksida u perhlornoj kiselini, dati su u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Poređenje katalitičke aktivnosti Au(poly), Pd(poly) i bimetalnih Pd/Au(poly) površina za redukciju kiseonika i vodonik-peroksida u 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

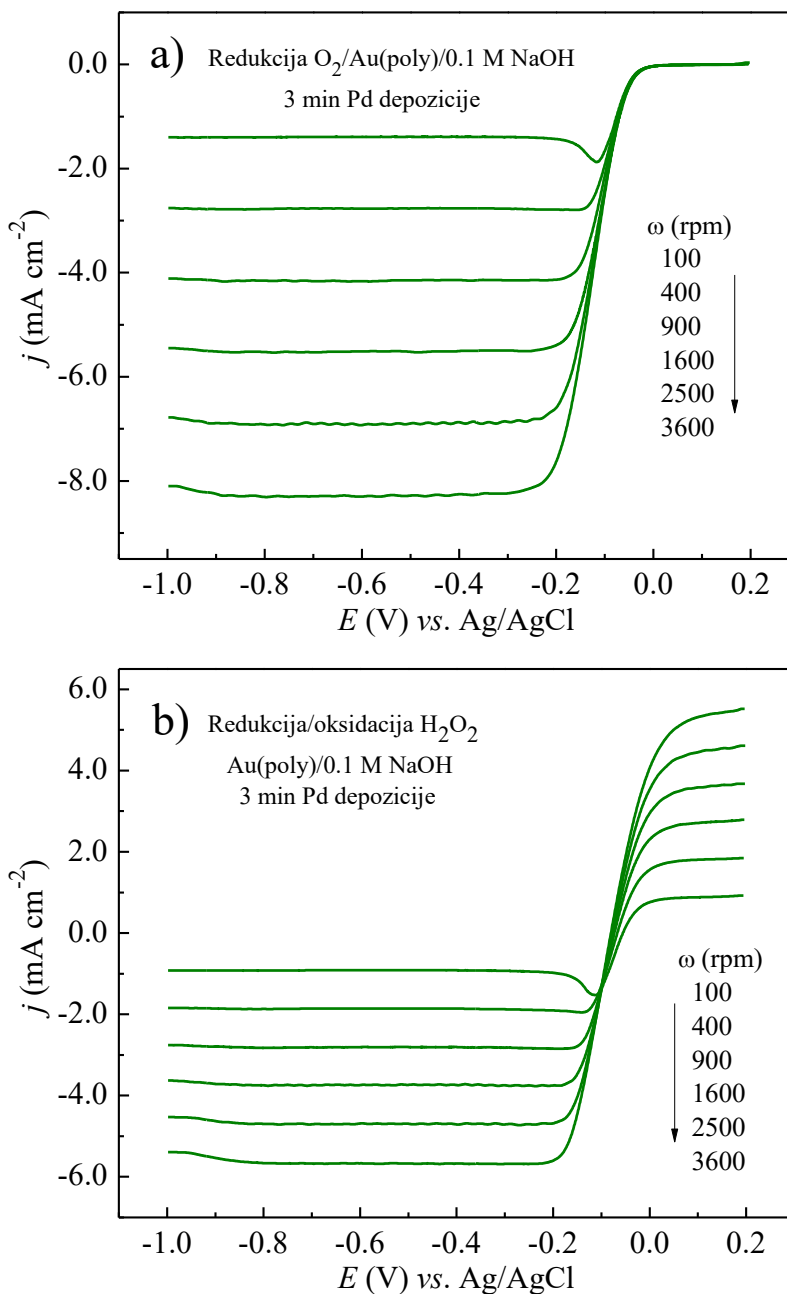
Površine	<i>n</i>	Reakcija redukcije O <sub>2</sub> <i>E</i> <sub>1/2</sub> (mV)	Reakcija redukcije O <sub>2</sub> <i>j<sub>k</sub></i> na <i>E</i> <sub>1/2</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	Reakcija redukcije H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>E</i> <sub>1/2</sub> (mV)	Reakcija redukcije H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <i>j<sub>k</sub></i> na <i>E</i> <sub>1/2</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )
Au(poly)	2	-13	-1.18	-	-
18% Pd/Au(poly)	3.1	129	-1.82	268	-0,61
23% Pd/Au(poly)	3.4	212	-2.13	270	-0.96
57% Pd/Au(poly)	3.5	229	-2.46	276	-2.71
79% Pd/Au(poly)	3.7	335	-2.88	281	-3.87
Pd(poly)	4	525	-2.83	537	-2.30

Na čistom zlatu se redukcija kiseonika odigrava kao 2e<sup>-</sup> proces, na ostrvima paladijuma se dalje odigrava uz redukciju vodonik-peroksida, a na čistom paladijumu se reakcija odigrava kao 4e<sup>-</sup> proces. Postepeni pomeraj početnog potencijala ka pozitivnijim vrednostima ukazuje na elektronsku modifikaciju zlatne podloge, koja biva sve izraženija sa povećanjem pokrivenosti paladijumom. Sa druge strane, početni potencijali za redukciju peroksida su približno isti na svim modifikovanim površinama, što znači da se ova reakcija odigrava samo na ostrvima paladijuma, dok je uticaj zlatne podloge mali. U prilog tome ide i činjenica da gustina struje redukcije peroksida značajno raste sa povećanjem pokrivenosti.

#### 3.3.4.2. Redukcija kiseonika i redukcija vodonik-peroksida na Pd/Au(poly) elektrodama u 0.1 M NaOH rastvoru

Elektrohemijska redukcija kiseonika, kao i redukcija i oksidacija vodonik-peroksida na različitim Pd/Au(poly) elektrodama, ispitane su linearnom voltametrijom, pomoću RDE metode, kako bi se dobio uvid u to kakve će efekte imati deponovanje različitih količina paladijuma na kinetiku reakcije redukcije kiseonika u baznom

rastvoru. S obzirom da su se za sve Pd/Au(poly) površine dobile slične polarizacione krive, osim što postoji razlika u vrednostima početnih potencijala (što će biti prikazano u daljem tekstu), na slici 3.30 su prikazane samo najaktivnije LV krive snimljene za Pd/Au(poly) površinu dobijenu nakon 3 minuta depozicije paladijuma.

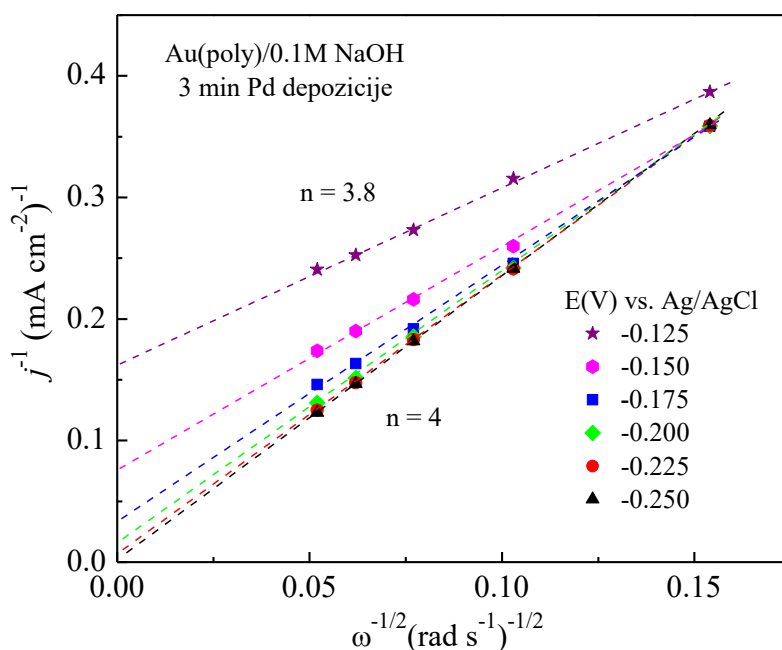


Slika 3.30. Polarizacione krive za: a) redukciju O<sub>2</sub> na rotirajućoj Pd/Au(poly) elektrodi u 0.1 M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom; b) redukciju/oksidaciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u deaerisanom 0.1 M NaOH rastvoru koji sadrži 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Polarizacione krive su dobijene za šest brzina rotiranja i pri brzini promene potencijala od 50 mV s<sup>-1</sup>.



Početni potencijal za redukciju kiseonika iznosi oko -0.006 V, slika 3.30a, dok je za redukciju vodonik-peroksida oko -0.1 V, slika 3.30b. Pošto je elektroda neaktivna za redukciju vodonik-peroksida u oblasti potencijala od -0.006 V do -0.1 V, znači da se redukcija kiseonika odigrava ili  $2e^-$  putem do vodonik-peroksida kao krajnjeg proizvoda, ili  $4e^-$  direktnim reakcionim putem bez formiranja vodonik-peroksida kao intermedijera. Kako se potencijal pomera ka negativnijim vrednostima, elektroda postaje aktivna za vodonik-peroksid, što znači da reakcija redukcije kiseonika nastavlja da se odigrava, bar delimično,  $4e^-$  serijskim reakcionim putem. Na potencijalima nižim od -0.3 V se uspostavlja prava difuziona kontrola i za reakciju redukcije kiseonika i za reakciju redukcije vodonik-peroksida, što znači da reakcija redukcije kiseonika nastavlja da se odigrava kao difuziono kontrolisana  $4e^-$  redukcija, pri čemu je pokretačka sila visoka prenapetost.

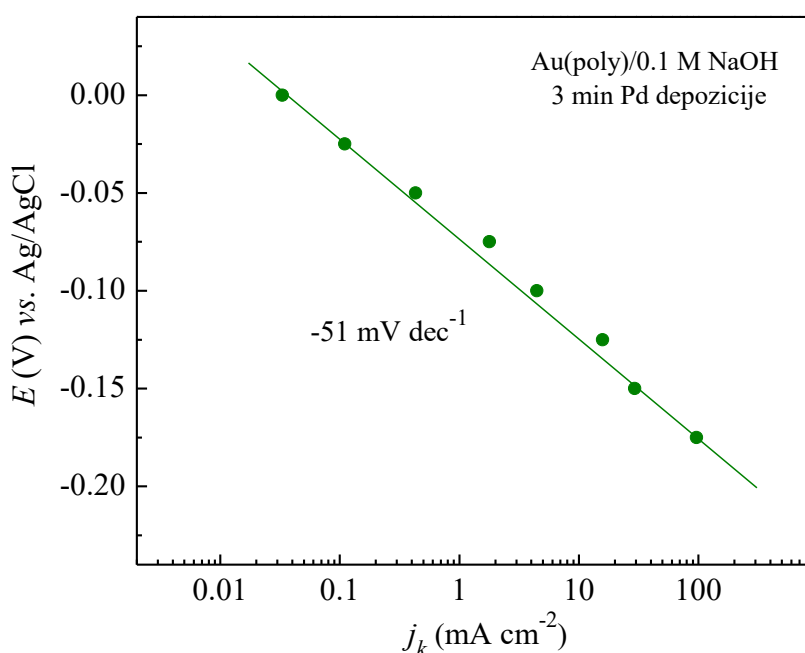
Za oblast mešovite kontrole, gde polarizacione krive počinju da se razdvajaju sa promenom brzine rotiranja, analizirani su RDE podaci sa odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.30a. i konstruisani Kutecki-Levič dijagrami koji su prikazani na slici 3.31.



Slika 3.31. Kutecki-Levič dijagrami za reakciju redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) površini dobijenoj nakon 3 minuta depozicije. Dijagrami su dobijeni analizom odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.30a snimljenih u 0.1 M NaOH rastvoru.

Ukupan broj razmenjenih elektrona,  $n$ , ide od 3.8 do 4, što je izračunato korišćenjem eksperimentalnih vrednosti nagiba  $1/B$ . Linearnost K-L dijagrama ukazuje na kinetiku prvog reda u odnosu na molekularni kiseonik. Isto je dobijeno i za ostale Pd/Au(poly) površine, što znači da je razumno pretpostaviti da preovlađuje  $4e^-$  serijska redukcija kiseonika koja je najverovatnije olakšana prisustvom PdOH i lakom redukcijom intermedijera  $H_2O_2$  u toj oblasti potencijala na svim ispitivanim elektrodama. Promena nagiba na nižim prenapetostima, koji daju ukupan broj razmenjenih elektrona manji od 4, najverovatnije je uzrokovana promenom mehanizma reakcije od samo  $4e^-$  serijskog na višim prenapetostima do delimično  $4e^-$  direktnog na nižim prenapetostima. Poslednje spomenuti mehanizam se odigrava na ograničenom broju aktivnih mesta na površini, kao što su stepenice na zlatu i deponovana ostrva paladijuma, što uzrokuje smanjenje ukupnog broja razmenjenih elektrona.

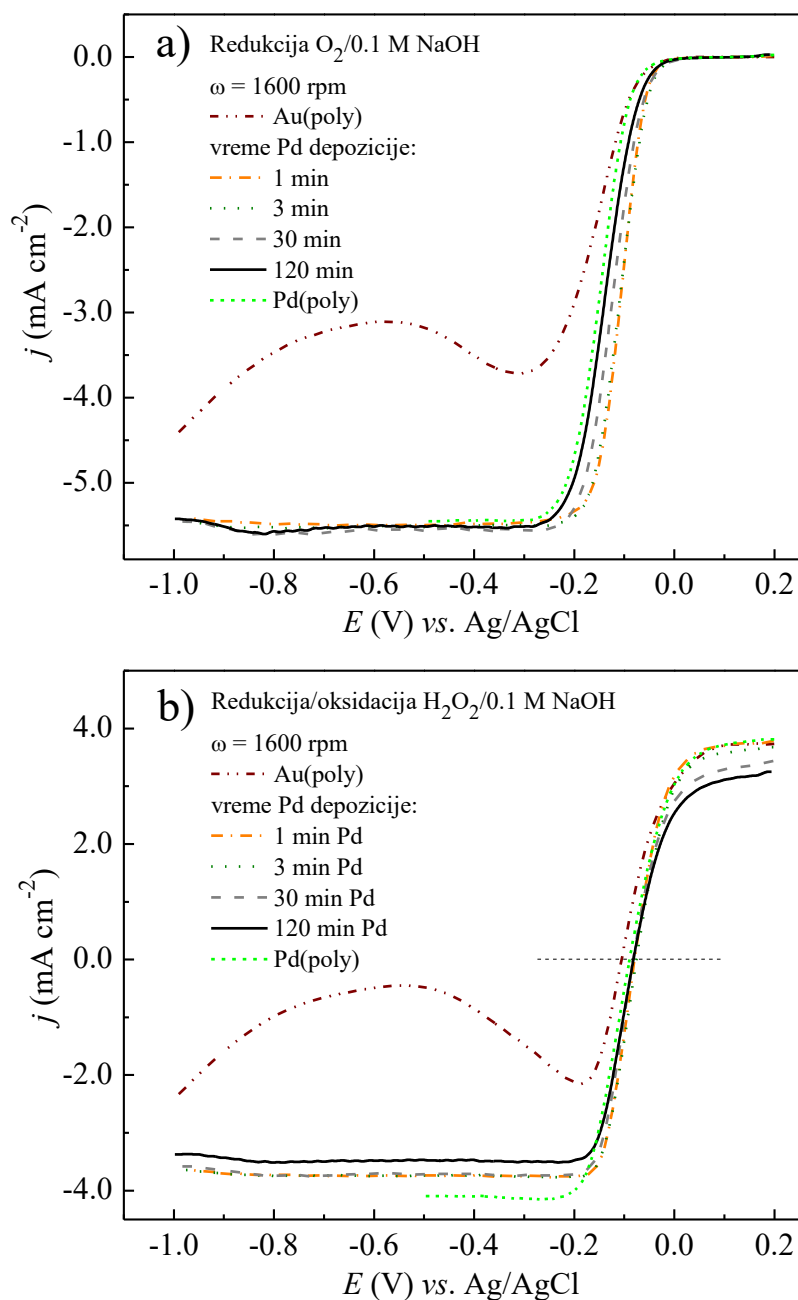
Tafelov dijagram, konstruisan uz pomoć podataka sa odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.30a za reakciju redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) površini dobijenoj nakon 3 minuta depozicije, prikazan je na slici 3.32.



Slika 3.32. Tafelov dijagram za reakciju redukcije kiseonika na Pd/Au(poly) površini dobijenoj nakon 3 minuta depozicije. Dijagram je dobijen analizom podataka iz odgovarajućih polarizacionih krivih sa slike 3.30a u 0.1 M NaOH rastvoru, pri čemu je uzimana srednja vrednost  $j_k$  za šest brzina rotiranja.

Tafelov nagib za redukciju kiseonika na Pd/Au(poly) površini dobijenoj nakon 3 minuta depozicije iznosi -51 mV po dekadi. Slične vrednosti Tafelovih nagiba od -43, -52 i -60 mV po dekadi su dobijene i za površine zlata nakon 1, 30 i 120 minuta depozicije paladijuma, redom. Ovi nagibi su blizu vrednosti od -63 mV po dekadi, dobijenoj za redukciju kiseonika na čistom polikristalu zlata, koje je u ovom slučaju korišćeno kao supstrat (videti sliku 3.9). Vrednost od -60 mV po dekadi je takođe dobijena za redukciju kiseonika na Pd(poly) elektrodi, snimano u katodnom smeru u baznoj sredini (videti sliku 3.18). Ovaj nagib odgovara pseudo  $2e^-$  reakciji koja predstavlja stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije [37], pri čemu se pretpostavlja da prvo dolazi do disocijativne adsorpcije molekula kiseonika na stepenicama zlata i ostrvima paladijuma, kao aktivnim mestima na površini. Zatim sledi direktna redukcija adsorbovanog atoma kiseonika do  $\text{OH}^-$  koja obuhvata izmenu dva elektrona i izmenu četiri elektrona po adsorbovanom molekulu kiseonika u  $4e^-$  direktnom redukcionom putu bez formiranja peroksida kao intermedijera.

Radi poređenja katalitičkog efekta za redukciju kiseonika na različitim Pd/Au(poly) površinama, na slici 3.33 su date polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika i redukcije/oksidacije vodonik-peroksida na Au(poly), Pd(poly) i različitim Pd/Au(poly) površinama u 0.1 M NaOH rastvoru, snimljene pri istoj brzini rotiranja od 1600 obrtaja u minuti. Au(poly) elektroda koja je korišćena za merenja reakcije redukcije kiseonika u alkalnoj sredini je veoma aktivna, pri čemu se delimično odigrava  $4e^-$  redukcija. Kao što je već spomenuto u poglavlju 3.1.3.2, poreklo takve aktivnosti se pripisuje prisustvu većeg broja  $(111) \times (100)$  stepenica pogodnih za disocijativnu adsorpciju kiseonika, čime je olakšana  $4e^-$  direktna redukcija. Početni potencijal za redukciju kiseonika na takvoj Au(poly) elektrodi je oko 0.0 V, što je čak malo pozitivnije i od početnog potencijala za čistu Pd(poly) površinu koji iznosi oko -0.015 V. Kombinacija ova dva metala, kao rezultat spontane depozicije paladijuma na zlatu, daje bimetalnu elektrodu čija aktivnost za redukciju kiseonika u baznom rastvoru prevazilazi aktivnost oba metala od kojih je sačinjena, slika 3.33a. Najveći pomeraj početnog potencijala za redukciju kiseonika, u pozitivnom smeru, od oko 60 mV je dobijen za 3 min Pd/Au(poly) depoziciju. Za Pd/Au(poly) površine dobijene nakon 1, 30 i 120 min depozicije, pomeraji početnog potencijala redom iznose 30, 15 i 10 mV.



Slika 3.33. Poređenje katalitičkih aktivnosti Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) elektroda za: a) reakciju redukcije kiseonika i b) reakciju redukcije/oksidacije vodonik-peroksida u 0.1 M NaOH rastvoru.

S obzirom da su polarizacione krive dosta zbijene u oblasti početnih potencijala za redukciju kiseonika, tačnije vrednosti se mogu očitati na potencijalima polutalasa ( $E_{1/2}$ ). Te vrednosti potencijala, odgovarajuće gustine struje ( $j_k$ ) na potencijalu

polutalasa, kao i ukupan broj razmenjenih elektrona ( $n$ ), koje predstavljaju važne parametre za poređenje katalitičke aktivnosti Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) površina za reakciju redukcije kiseonika, sumirane su u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Poređenje katalitičke aktivnosti osnovne Au(poly), Pd(poly) i modifikovanih Pd/Au(poly) površina za reakciju redukcije kiseonika u 0.1 M NaOH.

Površine	$n$	$E_{1/2}$ (mV)	$j_k$ na $E_{1/2}$ (mA cm <sup>-2</sup> )
Au(poly)	2 - 4	-154	-1.85
18% Pd/Au(poly)	3.7 - 4	-110	-2.75
30% Pd/Au(poly)	3.7 - 4	-110	-2.75
55% Pd/Au(poly)	3.7 - 4	-122	-2.75
77% Pd/Au(poly)	3.7 - 4	-136	-2.75
Pd(poly)	4	-148	-2.72

Poredeći vrednosti potencijala polutalasa, može se videti da sve površine zlata koje su modifikovane paladijumom premašuju aktivnost i Au(poly) i Pd(poly), i da je anodni pomeraj potencijala za redukciju kiseonika najveći za Pd/Au(poly) površine dobijene nakon 1 i 3 min depozicije paladijuma. Slično tome, u slučaju polarizacionih krivih za reakciju redukcije/oksidacije vodonik-peroksida datih na slici 3.33b, početni potencijali za redukciju vodonik-peroksida na Pd/Au(poly) površinama su veoma blizu jedni drugima, ali se ipak može videti da je na Pd/Au(poly) površini za 3 minuta depozicije dobijena najbolja kataliza. Generalno, aktivnost svih Pd/Au(poly) površina za redukciju vodonik-peroksida je bolja za 30 i 20 mV nego kod Au(poly) i Pd(poly) elektroda, redom. To dovodi do pretpostavke da prisustvo paladijuma podstiče i 4e<sup>-</sup> direktni i 4e<sup>-</sup> serijski redukcionu put. Direktni reakcionu put na nižim prenapetostima je

omogućen time što Pd doprinosi disocijativnoj adsorpciji kiseonika, a serijski reakcioni put je omogućen time što prisustvo paladijuma olakšava redukciju vodonik-peroksida kao intermedijera, zbog prisustva PdOH. Takođe, pošto reakcija redukcije kiseonika na svim ispitivanim Pd/Au(poly) površinama počinje mnogo ranije nego na Au(poly) elektrodi, može se pretpostaviti da se u oblasti potencijala kinetičke kontrole redukcija kiseonika odvija samo na ostrvima paladijuma.

#### 4. ZAKLJUČAK

Ova doktorska disertacija je za cilj imala ispitivanje reakcije redukcije kiseonika u kiseloj i alkalnoj sredini na dobro pripremljenim Au(poly), Pd(poly) i Pd/Au(poly) elektrodama. Prema predstavljenim rezultatima mogu se doneti sledeći zaključci:

1. Na Au(poly) elektrodi se reakcija redukcije kiseonika u kiseloj sredini odigrava uz imenu  $2e^-$  do vodonik-peroksida kao krajnjeg proizvoda. U baznoj sredini je mehanizam drugačiji, pogotovo pošto je Au(poly) površina postala aktivnija za reakciju redukcije kiseonika. Iz cikličnog voltamograma i polarizacionih krivih je zaključeno da je Au(poly) površina obogaćena (111) x (100) stepenicama na kojima dolazi do specifične adsorpciju  $OH^-$  anjona koji olakšavaju  $4e^-$  redukciju koja preovladava na Au(poly) elektrodi u baznoj sredini. Zapravo, gledano od oblasti potencijala aktivacione kontrole, preko mešovite, pa do difuzione kontrole, mehanizam reakcije redukcije kiseonika se redom menja iz  $4e^-$  direktne, preko pretežno  $4e^-$  serijske, do  $2e^-$  redukcije.

2. Na osnovu rezultata dobijenih na Pd(poly) elektrodi za reakciju redukcije kiseonika u kiseloj i alkalnoj sredini i prema rezultatima vezanim za promene na površini nastale tokom odigravanja reakcije, zaključeno je sledeće:

- Pd(poly) površina, pripremljena u bezvodnom rastvoru, obezbeđuje zadovoljavajuću reproduktivnost u pogledu topografije, hrapavosti i čistoće površine.

- Analiza RDE rezultata, dobijenih za reakciju redukcije kiseonika i redukciju/oksidaciju vodonik-peroksida, pokazuje da se redukcija kiseonika u obe sredine uglavnom odigrava  $4e^-$  serijskim reakcionim putem, u oblasti potencijala gde površina paladijuma nije pokrivena oksidima ili je delimično oksidovana do PdOH. Na površini koja je oksidovana do PdO, redukcija kiseonika se odigrava delimično  $2e^-$  reakcionim putem.

- Rezultati ciklične voltametrije i mikroskopije atomskih sila, dobijeni pre i posle merenja vezanih za redukciju kiseonika, potvrđuju da se i morfologija i hemijski sastav Pd(poly) površine menja tokom RDE merenja.

- Hrapavost Pd(poly) površine, kao i stepen oksidovanosti površine raste tokom merenja vezanih za reakciju redukcije kiseonika.

3. Spontanom depozicijom paladijuma na Au(poly) elektrodu iz rastvora 1 mM  $PdSO_4 \cdot 2H_2O$  + 0.05 M  $H_2SO_4$  nastaju nasumično raspoređena nanoostrva paladijuma

na zlatnoj podlozi, pri čemu je pokrivenost manja od monosloja, što je pokazano na AFM slikama i cikličnim voltamogramima i u kiseloj i u baznoj sredini. Sa povećanjem vremena depozicije od 1 min do 120 min, pokrivenost paladijumom se povećala od 18 % do 80 %.

- *Kisela sredina:* Za reakciju redukcije kiseonika u rastvoru 0.1 M HClO<sub>4</sub>, dobijene Pd/Au(poly) površine su pokazale značajnu katalitičku aktivnost koja je sve izraženija sa povećanjem pokrivenosti. Početni potencijal za redukciju kiseonika pomen je ka pozitivnijim vrednostima, a mehanizam reakcije se promenio iz 2e<sup>-</sup> redukcije na čistom zlatu do 4e<sup>-</sup> redukcije na modifikovanim površinama. Pd/Au(poly) površine pokazale su značajnu aktivnost za reakciju redukcije vodonik-peroksida, koja se ne odigrava na čistom zlatu. To znači da se redukcija kiseonika na modifikovanim površinama odigrava delom i kroz 4e<sup>-</sup> serijski reakcioni put čiji se udeo u ukupnom mehanizmu povećava sa porastom pokrivenosti paladijumom. Bimetalna Pd/Au(poly) elektroda dobijena nakon 120 min depozicije je pokazala najveću aktivnost za reakciju redukcije kiseonika u kiseloj sredini, koja znatno premašuje aktivnost Au(poly), ali ne i Pd(poly) elektrode.

- *Bazna sredina:* Različite Pd/Au(poly) elektrode su pokazale povećanu katalitičku aktivnost za reakciju redukcije kiseonika u 0.1 M NaOH rastvoru u odnosu na aktivnosti oba metala od kojih su sačinjene. Reakcija redukcije kiseonika na čistom polikristalu zlata se delimično odigrava direktnim 4e<sup>-</sup> putem, dok u prisustvu ostrva paladijuma u potpunosti prelazi u 4e<sup>-</sup> redukciju. Na nižim prenapetostima prisustvo povećanog broja stepenica na zlatnom supstratu, kao i prisustvo ostrva paladijuma olakšavaju disocijativnu adsorpciju kiseonika čime se pospešuje 4e<sup>-</sup> direktan reakcioni put. Na višim prenapetostima prisustvo PdOH na površini olakšava izmenu prvog elektrona, stupnja koji ograničava brzinu reakcije, kao i redukciju intermedijera vodonik-peroksida čime se podstiče 4e<sup>-</sup> serijski put. Bimetalna Pd/Au(poly) elektroda dobijena nakon 3 min depozicije paladijuma je pokazala najveću aktivnost za reakciju redukcije kiseonika u baznoj sredini.



## LITERATURA

1. S. Štrbac, R. Adžić, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell (Eds.), Springer, New York, (2014) 417.
2. B. N. Grgur, *Elektrohemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2018.
3. M. Ciobanu, J.P. Wilburn, M.L. Krim, D.E. Cliffel, in *Handbook of electrochemistry*, C.G. Zoski (ed.), Elsevier, 2007, p.3.
4. P. Sabatier, Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse, *Ber.Dtsch.Chem.Ges.*, 44 (1911) 1984.
5. M.R. Tarasevich, A. Sadkowsky, E. Yeager, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), Ch. 6., Plenum Press, New York, 7 (1983) 301.
6. A. Damjanović, A.M. Genshaw, J.O'M. Bockris, Distinction between intermediates produced in main and side electrodic reactions, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4057.
7. J.O'M. Bockris, S. Srinivasan, Electrode kinetic aspects of electrochemical energy conversion, *J. Electroanal. Chem.*, 11 (1966) 350.
8. M.R. Tarasevich, *Electrokhimiya*, 4 (1968) 210.
9. V.S. Bagockii, V.Yo. Filinovskii, N.A. Schumilova, *Electrokhimiya*, 4 (1968) 1247.
10. M.R. Tarasevich, *Electrokhimiya*, 5 (1969) 713.
11. V.S. Bagockii, M.R. Tarasevich, V.Yo. Filinovskii, *Electrokhimiya*, 8 (1972) 84.
12. H.S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan, G. Razumney, Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 195.
13. N.A. Anastasijević, V. Vesović, R.R. Adžić, Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 305.
14. H.A. Hansen, V. Viswanathan, J.K. Nørskov, Unifying kinetic and thermodynamic analysis of  $2e^-$  and  $4e^-$  reduction of oxygen on metal surfaces, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 6706.
15. I.S. Flyagina, K.J. Hughes, M. Pourkashanian, D.B. Ingham, DFT study of the oxygen reduction reaction on iron, cobalt and manganese macrocycle active sites, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 21538.

16. T. Bligaard, J.K. Nørskov, S. Dahl, J. Matthiesen, C.H. Christensen, J. Sehested, The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis, *J. Catal.*, 224 (2004) 206.
17. J. Cheng, P. Hu, Utilization of the three-dimensional volcano surface to understand the chemistry of multiphase systems in heterogeneous catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 10868.
18. J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17886.
19. D.W. Goodman, Chemistry on monolayer metallic films, *Ultramicroscopy*, 34 (1990) 1.
20. J.A. Rodriguez, R.A. Campbell, D.W. Goodman, The nature of metal-metal bonding at bimetallic interfaces, *Surf. Sci.*, 307-309 (1994) 377.
21. J.A. Rodriguez, Physical and chemical properties of bimetallic surfaces, *Surf. Sci. Reports*, 24 (1996) 223.
22. J.A. Rodriguez, Electronic and chemical properties of Pt, Pd and Ni in bimetallic surfaces, *Surf. Sci.*, 345 (1996) 347.
23. A. Groß, Reactivity of bimetallic systems studied from first principles, *Top. Catal.*, 37 (2006) 29.
24. J. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov, Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 2819.
25. 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, *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004) 156801-1.
26. P. Liu, J.K. Nørskov, Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 3814.
27. 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, *Phys. Rev. Lett.*, 87 (2001) 036103-1.
28. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 115 (1997) 421.

29. 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, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 10240.
30. T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, Enhancement of the electrocatalytic O<sub>2</sub> reduction on Pt–Fe alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 460 (1999) 258.
31. N.M. Marković, T.J. Schmidt, V. Stamenković, P.N. Ross, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review, *Fuel Cells*, 1 (2001) 105.
32. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C.J.H. Jacobsen, Universality in heterogeneous catalysis, *J. Catal.*, 209 (2002) 275.
33. R.R. Adžić, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, in *Electrocatalysis*, J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), Wiley-VCH, New York, (1998) 197.
34. B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 152 (2005) 1.
35. A.A. Gewirth, M.S. Thorum, Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 3557.
36. N. Ramaswamy, S. Mukerjee, Fundamental mechanistic understanding of electrocatalysis of oxygen reduction on Pt and non-Pt surfaces: Acid versus alkaline media, *Adv. Phys. Chem.*, 2012 (2012) 1.
37. X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643.
38. H. Lv, D. Li, D. Strmčnik, A.P. Paulikas, N.M. Marković, V.R. Stamenković, Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 29 (2016) 149.
39. M. Shao, Q. Chang, J. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.*, 116 (2016) 3594.
40. M. Watanabe, D.A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida, Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 84 (2012) 187.
41. J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 69 (2017) 401.

42. M. Escudero-Escribano, K.D. Jensen, A.W. Jensen, Recent advances in bimetallic electrocatalysts for oxygen reduction: design principles, structure-function relations and active phase elucidation, *Curr. Opin. Electrochem.*, 8 (2018) 135.
43. M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A.V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 7431.
44. Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong, S. Sun, Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions, *Catalysts*, 5 (2015) 1574.
45. J. Liu, E. Li, M. Ruan, P. Song, W. Xu, Recent progress on Fe/N/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in fuel cells. *Catalysts*, 5 (2015) 1167.
46. F. El Kadiri, R. Faure, R. Durand, Electrochemical reduction of molecular oxygen on platinum single crystals, *J. Electroanal. Chem.*, 301 (1991) 177.
47. N. Marković, H. Gasteiger, P.N. Ross, Kinetics of oxygen reduction on Pt(hkl) electrodes: Implications for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1591.
48. J.X. Wang, N.M. Marković, R.R. Adžić, Kinetic analysis of oxygen reduction on Pt(111) in acid solutions: Intrinsic kinetic parameters and anion adsorption effects, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4127.
49. P.N. Ross Jr., Oxygen reduction reaction on smooth single crystal electrodes, in *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), Ch. 31, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, 2 (2003) 465.
50. M.D. Macia, J.M. Campina, E. Herrero, J.M. Feliu, On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, 564 (2004) 141.
51. R.R. Adžić, N.M. Marković, V.B. Vešović, Structural effect in electrocatalysis, Oxygen reduction on the Au(100) single crystal electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 165 (1984) 105.
52. N.M. Marković, R.R. Adžić, V.B. Vešović, Structural effect in electrocatalysis, Oxygen reduction on the gold single crystal electrodes with (110) and (111) orientations, *J. Electroanal. Chem.*, 165 (1984) 121.

53. N.A. Anastasijević, S. Štrbac, R.R. Adžić, Oxygen reduction on the Au(311) electrode surface in alkaline electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 240 (1988) 239.
54. R.R. Adžić, S. Štrbac, N. Anastasijević, Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, *Mater. Chem. Phys.*, 22 (1989) 349.
55. S. Štrbac, N.A. Anastasijević, R.R. Adžić, Oxygen reduction on Au(100) and vicinal Au(910) and Au(11,1,1) faces in alkaline solution, A rotating disc-ring study, *J. Electroanal. Chem.*, 323 (1992) 179.
56. S. Štrbac, R.R. Adžić, The influence of pH on reaction pathways for O<sub>2</sub> reduction on the Au(100) face, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 2903.
57. V. Viswanathan, H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, Unifying the 2e<sup>-</sup> and 4e<sup>-</sup> reduction of oxygen on metal surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 (2012) 2948.
58. D.C. Ford, A.U. Nilekar, Y. Xu, M. Mavrikakis, Partial and Complete Reduction of O<sub>2</sub> by Hydrogen on Transition Metal Surfaces, *Surf. Sci.*, 604 (2010) 1565.
59. J.A. Keith, G. Jerkiewicz, T. Jacob, Theoretical investigations of the oxygen reduction reaction on Pt(111), *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2779.
60. S. Štrbac, A. Wieckowski, Noble metal nanoislands decoration of Au(111) and Pt(111) single crystal surfaces, in *Modern Aspects of Electrochemistry (Electrodeposition)*, S. Đokić (Eds.), Springer, New York, 48 (2010) 71.
61. J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Noble metal decoration of single crystal platinum surfaces to create well-defined bimetallic electrocatalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6 (2004) 5094.
62. A. Sarapuu, S. Kallip, A. Kasikov, L. Matisen, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on gold-supported thin Pt films in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 624 (2008) 144.
63. Y. Iijima, Y. Takahashi, K. Matsumoto, T. Hayashi, N. Todoroki, T. Wadayama, Oxygen reduction reaction activities of Pt/Au(111) surfaces prepared by molecular beam epitaxy, *J. Electroanal. Chem.*, 685 (2012) 79.
64. H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction at epitaxially grown Pd thin layers of various thickness on Au(111) and Au(100), *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3305.

65. H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, M. Marand, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Electrocatalysis of oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on gold, *J. Electroanal. Chem.*, 691 (2013) 35.
66. A. Sarapuu, A. Kasikov, N. Wong, C. A. Lucas, G. Sedghi, R. J. Nichols, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on gold-supported nanostructured palladium films in acid solutions, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6768.
67. T.J. Schmidt, V. Stamenković, M. Arenz, N.M. Marković, P.N. Ross, Jr., Oxygen electrocatalysis in alkaline electrolyte: Pt(hkl), Au(hkl) and the effect of Pd modification, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3765.
68. S. Štrbac, I. Srejić, M. Smiljanić, Z. Rakočević, The effect of rhodium nanoislands on the electrocatalytic activity of gold for oxygen reduction in perchloric acid solution, *J. Electroanal. Chem.*, 704 (2013) 24.
69. N. Todoroki, Y. Bando, H. Watanabe, Y. Tani, T. Wadayama, ORR activity and electrochemical stability for well-defined topmost and interface structures of the Pt/Pd(111) bimetallic system, *Electrochim. Acta*, 212 (2016) 822.
70. M.B. Vukmirović, J. Zhang, K. Sasaki, A.U. Nilekar, F. Uribe, M. Mavrikakis, R.R. Adžić, Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2257.
71. M.H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirović, R.R. Adžić, Palladium monolayer and palladium alloy electrocatalysts for oxygen reduction, *Langmuir*, 22 (2006) 10409.
72. R. Adžić, A. Tripković, and R. Atanasoski, Oxygen reduction of electrode surfaces modified by foreign metal adatoms, *J. Electroanal. Chem.*, 94 (1978) 231.
73. N. Anastasijević, Z.M. Dimitrijević, R.R. Adžić, Oxygen reduction on a modified ruthenium electrode, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 457.
74. D.S. Gnanamuthu, J.V. Petrocelli, A generalized expression for the tafel slope and the kinetics of oxygen reduction on noble metals and alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1036.
75. M.L.B. Rao, A. Damjanović, J.O'M. Bockris, Oxygen adsorption related to the unpaired d-electrons in transition metals, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2508.
76. R. Zurilla, E. Yeager, *Oxygen Electrode Kinetics on Gold*, Technical Report, ONR Contract N 0014-67-C-0389, Case Western Reserve University, (1969)

77. J.D.E. McIntyre, W.F. Peck in *The Chemistry and Physics of Electrocatalysis*, J.D.E. McIntyre, M.J. Weaver, E. Yeager (Eds.), The Electrochemical Soc., Pennington, N. J. (1984), 102.
78. R. W. Zurilla, R. K. Sen, E. Yeager, The kinetics of the oxygen reduction reaction on gold in alkaline solution, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1103.
79. M.A. Genshaw, A. Damjanović, J.O'M. Bockris, Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes: I. Acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 15 (1967) 163.
80. A. Damjanović, M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris, Hydrogen peroxide formation in oxygen reduction at gold electrodes: II. Alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 15 (1967) 173.
81. V.M. Andoralov, M.R. Tarasevich, O.V. Tripachev, Oxygen reduction reaction on polycrystalline gold. Pathways of hydrogen peroxide transformation in the acidic medium, *Russ. J. Electrochem.*, 47 (2011) 1327.
82. S. Štrbac, R.R. Adžić, Oxygen reduction on single crystal gold electrodes in acid solution, *J. Serb. Chem. Soc.*, 57 (1992) 835.
83. S. Štrbac, R.R. Adžić, The influence of OH-chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 403 (1996) 169.
84. C. Paliteiro, A. Hamnett, J.B. Goodenough, The electroreduction of dioxygen on thin films of gold in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 193.
85. C. Paliteiro, (100)-Type behaviour of polycrystalline gold towards O<sub>2</sub> reduction, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1633.
86. M. S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Size and crystallographic orientation controls of gold nanoparticles electrodeposited on GC electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C1.
87. M.R. Miah, T. Ohsaka, Quasi-reversible two-electron reduction of oxygen at iodine submonolayer-coated gold electrode in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.* 633 (2009) 71.
88. M.I. Awad, T. Ohsaka, An electrocatalytic oxygen reduction by copper nanoparticles-modified Au(100)-rich polycrystalline gold electrode in 0.5 M KOH, *J. Power Sources*, 226 (2013) 306.

89. J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, Gold nanoparticles synthesized in a water-in-oil microemulsion: electrochemical characterization and effect of the surface structure on the oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 574 (2004) 185.
90. J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, Characterization of the Surface Structure of Gold Nanoparticles and Nanorods Using Structure Sensitive Reactions, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 12651.
91. A.I. Gopalan, K.-P. Lee, K.M. Manesh, P. Santhosh, J.H. Kim, Gold nanoparticles dispersed into poly(aminothiophenol) as a novel electrocatalyst—Fabrication of modified electrode and evaluation of electrocatalytic activities for dioxygen reduction, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 256 (2006) 335.
92. M. S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, Electrochemical reduction of oxygen on gold nanoparticle-electrodeposited glassy carbon electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A851.
93. M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au(100)-like gold nanoparticles, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 29.
94. F. Gao, M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, Electrochemical preparation of a Au crystal with peculiar morphology and unique growth orientation and its catalysis for oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1226.
95. M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Oxygen reduction at Au nanoparticles electrodeposited on different carbon substrates, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1792.
96. Y. Zhang, V. Suryanarayanan, I. Nakazawa, S. Yoshihara, T. Shirakashi, Electrochemical behavior of Au nanoparticle deposited on as-grown and O-terminated diamond electrodes for oxygen reduction in alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 5235.
97. Y. Zhang, S. Asahina, S. Yoshihara, T. Shirakashi, Oxygen reduction on Au nanoparticle deposited boron-doped diamond films, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 741.
98. I. Yagi, T. Ishida, K. Uosaki, Electrocatalytic reduction of oxygen to water at Au nanoclusters vacuum-evaporated on boron-doped diamond in acidic solution, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 773.
99. N. Alexeyeva, T. Laaksonen, K. Kontturi, F. Mirkhalaf, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Oxygen reduction on gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotubes



modified glassy carbon electrodes in acid solution, *Electrochem. Commun.*, 8 (2006) 1475.

100. A. Sarapuu, K. Tammeveski, T.T. Tenno, V. Sammelselg, K. Kontturi, D.J. Schiffrin, Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Au electrodes in acid solution, *Electrochem. Commun.*, 3 (2001) 446.

101. A. Sarapuu, M. Nurmik, H. Mandar, A. Rosental, T. Laaksonen, K. Kontturi, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen on nanostructured gold electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 612 (2008) 78.

102. B. Du, Y.Y. Tong, A coverage-dependent study of Pt spontaneously deposited onto Au and Ru surfaces: Direct experimental evidence of the ensemble effect for methanol electro-oxidation on Pt, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 17775.

103. H. Erikson, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, K. Tammeveski, Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts, *J. Electroanal. Chem.*, 780 (2016) 327.

104. L.M. Vračar, D.B. Šepa, A. Damjanović, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions – reduction of oxygen in the activation-controlled region, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1835.

105. L.M. Vračar, D.B. Šepa, A. Damjanović, Palladium electrode in oxygen-saturated aqueous-solutions – potential dependent adsorption of oxygen containing species and their effect on oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1973.

106. M.R. Tarasevich, Investigation of the parallel and consecutive steps in the reactions of oxygen and hydrogen peroxide. IX. The mechanism of oxygen electroreduction on the platinum metals, *Elektrokhimiya*, 9 (1973) 599.

107. S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, Active sites for the oxygen reduction reaction on the low and high index planes of palladium, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 12625.

108. N.M. Marković, R.R. Adžić, B.D. Cahan, E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: Oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 377 (1994) 249.

109. G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M. Senthil Kumar, K. Scott, Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011) 925.

110. H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, J. Kozlova, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon, *Electrochim. Acta*, 88 (2013) 513.
111. L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Oxygen reduction reaction on carbon supported Pt and Pd in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B370.
112. H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 59 (2012) 329.
113. J. Zhang, Y. Mo, M.B. Vukmirović, R. Klie, K. Sasaki, R.R. Adžić, Platinum monolayer electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction: Pt monolayer on Pd(111) and on carbon-supported Pd nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 10955.
114. T. Chierchie, C. Mayer, W.J. Lorenz, Structural changes of surface oxide layers on palladium, *J. Electroanal. Chem.*, 135 (1982) 211.
115. L.D. Burke, M.B.C. Roche, An electrochemical investigation of monolayer and multilayer oxide films on palladium in aqueous media, *J. Electroanal. Chem.*, 186 (1985) 139.
116. A.E. Bolzan, Phenomenological aspects related to the electrochemical behavior of smooth palladium electrodes in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 380 (1995) 127.
117. A. Hickling, G.G. Vrosek, Anodic oxidation of palladium, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1961) 123.
118. T. Solomun, Initial stages of electrooxidation of Pd(100) surfaces in sulfuric acid solution: An XPS study, *J. Electroanal. Chem.*, 217 (1987) 435.
119. A. Cuesta, L.A. Kibler, D.M. Kolb, A method to prepare single crystal electrodes of reactive metals: application to Pd(hkl), *J. Electroanal. Chem.*, 466 (1999) 165.
120. J. Horkans, The hydrogen region of the cyclic voltammetry of Pd: The effect of pH and anion, *J. Electroanal. Chem.*, 209 (1986) 371.
121. A.E. Bolzan, M.E. Martins, A.J. Arvia, The electrodisolution of base palladium in relation to the oxygen electroadsorption and electrodesorption in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.*, 172 (1984) 221.

122. D.A.J. Rand, R. Woods, A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1M sulfuric acid by cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 35 (1972) 209.
123. T. Solomun, The role of the electrolyte anion in anodic dissolution of the Pd(100) surface, *J. Electroanal. Chem.*, 302 (1991) 31.
124. T. Schober, V. Sorajić, A. Meisenberg, On electropolishing palladium for transmission electron microscopy (TEM), *Metallography*, 8 (1975) 359.
125. H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, Enhanced electrocatalytic activity of cubic Pd nanoparticles towards the oxygen reduction reaction in acid media, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 734.
126. Z. Dursun, S. Ulubay, B. Gelmez, F.N. Ertas, Electrocatalytic reduction of oxygen on a Pd ad-layer modified Au(111) electrode in alkaline solution, *Catal. Lett.*, 132 (2009) 127.
127. M. Harada, H. Noguchi, N. Zanetakis, S. Takakusagi, W. Song, K. Uosaki, Construction of multilayers of bare and Pd modified gold nanoclusters and their electrocatalytic properties for oxygen reduction, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 12 (2011), 044606/1.
128. E. Santos, P. Quaino, W. Schmickler, On the electrocatalysis of nanostructures: Monolayers of a foreign atom (Pd) on different substrates M(111), *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4346.
129. A. Damjanović, V. Brusić, Oxygen reduction at Pt-Au and Pd-Au alloy electrodes in acid solution, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 1171.
130. J.S. Jirkovsky, I. Panas, E. Ahlberg, M. Halasa, S. Romani, D.J. Schiffrin, Single atom hot-spots at Au-Pd nanoalloys for electrocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 19432.
131. J.S. Jirkovsky, I. Panas, S. Romani, E. Ahlberg, D.J. Schiffrin, Potential-dependent structural memory effects in Au-Pd nanoalloys, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 (2012) 315.
132. C. Koenigsmann, E. Sutter, R.R. Adžić, S.S. Wong, Size- and composition-dependent enhancement of electrocatalytic oxygen reduction performance in ultrathin palladium-gold (Pd<sub>1-x</sub>Au<sub>x</sub>) nanowires, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 15297.
133. L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H.D. Abruna, Activating Pd by morphology tailoring for oxygen reduction, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 602.

134. *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, R.J. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, H.E.Gaub, A.A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl, B. Parkinson (Eds.), John Wiley and Sons, 1998, p.625.
135. G.K. Bining, C.F. Quate, and C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1986) 930.
136. D.Y. Abramovitch, S.B. Andersson, L.Y. Pao, G. Schitter, A tutorial on the mechanisms, dynamics, and control of atomic force microscopes. Proceedings of the 2007 American Control Conference, (2007) pp 3488–3502.
137. MultiMode SPM Instruction Manual, Veeco Instruments Inc. (2004)
138. A.J. Bard, L.R. Faulkner, in *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.), Wiley, 2000.
139. 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, *Rev. Sci. Instrum.*, 78 (2007) art. No. 013705.
140. N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, Temperature-dependence of oxygen reduction activity at a platinum electrode in an acidic electrolyte solution investigated with a channel flow double electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 574 (2005) 339.
141. J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, Mechanistic study of O<sub>2</sub> reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1506–1517.
142. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au-I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1051.
143. D. Dias, U. Hasse, K. Fricke, P. Cícero do Nascimento, F. Scholz, The interaction of a polycrystalline gold electrode with ethanethiol in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 690 (2013) 121.
144. C. Paliteiro, A. Hamnett, J. B. Goodenough, The electroreduction of dioxygen on thin films of gold in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 193.

145. H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process, *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 417.
146. I. Srejić, M. Smiljanić, Z. Rakočević, S. Štrbac, Oxygen reduction on Au(100)-like polycrystalline gold electrode in alkaline solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 10436.
147. K. Kajii, T. Ohsaka, F. Kitamura, Crucial effect of rubidium cation on catalytic activity of a polycrystalline gold electrode toward oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 970.
148. M. Tian, B.E. Conway, Phenomenology of oscillatory electro-oxidation of formic acid at Pd: role of surface oxide films studied by voltammetry, impedance spectroscopy and nanogravimetry, *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 176.
149. T. Solomun, Electro-oxidation of the Pd(100) surface. Potential dependence of oxygen incorporation into the substrate, *J. Electroanal. Chem.*, 255 (1988) 163.
150. C.C. Hu, T.C. Wen, Voltammetric investigation of palladium oxides III: Effects of hydration and pH on the electrocatalytic properties of Pd(IV)/Pd(II) and the reduction behaviour of palladous oxide, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1505.
151. K. Gossner, E. Misera, The anodic behavior of Pd electrodes in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 347.
152. L.-H. Dall'Antonia, G. Tremiliosi-Filho, G. Jerkiewicz, Influence of temperature on the growth of surface oxides on palladium electrodes, *J. Electroanal. Anal. Chem.*, 502 (2001) 72.
153. F. Hernandez, H. Baltruschat, Electrochemical characterization of gold stepped surfaces modified with Pd, *Langmuir*, 22 (2006) 4877.
154. C.C. Hu, T.C. Wen, Voltammetric investigation of palladium oxides-I: Their formation/reduction in NaOH, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 495.
155. S.M.S. Kumar, J.S. Herrero, S. Irusta, K. Scott, The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte, *J. Electroanal. Chem.*, 647 (2010) 211.

156. L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Size-dependent activity of palladium nanoparticles for oxygen electroreduction in alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B643.
157. J.P. Hoare, in *The Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, A.J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2 (1974) 220.
158. J.P. Hoare, The Effect of Metal Dissolution on the Rest Potential in the Palladium-Oxygen-Acid System, *J. Electrochem.Soc.* 111 (1964) 610.
159. L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D.M. Kolb, Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) part I: Pd on Au(111), *Surf. Sci.*, 443 (1999) 19.
160. J. Tang, M. Petri, L.A. Kibler, D.M. Kolb, Pd deposition onto Au(111) electrodes from sulphuric acid solution, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 125.
161. M. Smiljanić, I. Srejić, B. Grgur, Z. Rakočević, S. Štrbac, Catalysis of hydrogen evolution on different Pd/Au(111) nanostructures in alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 88 (2013) 589.
162. M. Smiljanić, Z. Rakočević, S. Štrbac, Ethanol oxidation on Pd/Au(111) bimetallic surfaces in alkaline solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 4941.
163. C.F. Baes, R.S. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York, (1976) 246.
164. M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 7583.
165. F. Maroun, F. Ozanam, O. M. Magnussen, R. J. Behm, The Role of Atomic Ensembles in the Reactivity of Bimetallic Electrocatalysts, *Science*, 293 (2001) 1811.
166. A.E. Baber, H.L. Tierney, E.C.H. Sykes, Atomic-Scale Geometry and Electronic Structure of Catalytically Important Pd/Au Alloys, *ACS Nano*, 4 (2010) 1637.
167. P.J. Schafer, L.A. Kibler, Incorporation of Pd into Au(111): Enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15225.
168. W. Benenson, J.W. Harris, H. Stocker, H. Lutz, *Handbook of Physics*, Springer, New York, (2002) 239–240.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Irina Lj. Srejić je rođena 10.05.1982. u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i Petu beogradsku gimnaziju. Osnovne studije je završila 2009. godine na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Doktorske studije je upisala na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemija, školske 2010/2011 godine pod rukovodstvom mentora dr Branimira Grgura, red. profesora na Tehnološko-metalurškom fakultetu i dr Svetlane Štrbac, naučnog savetnika Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.

Od 2010. godine je zaposlena kao istraživač u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za atomsku fiziku, na projektu III 45005 – Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali, pod rukovodstvom dr Svetlane Štrbac, naučnog savetnika IHTM-a i dr Zlatka Rakočevića, naučnog savetnika INN “Vinča”.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Ирина Срејић

Број индекса 4024/2010

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“

- 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, 13.05.2019.

---



## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ирина Срејић

Број индекса 4024/2010

Студијски програм Хемија

Наслов рада „Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата,  
паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“

Ментор др Бранимир Гргур и др Светлана Штрбац

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, 13.05.2019.

---

## Изјава о коришћењу

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

„Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума“

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, 13.05.2019.

---

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.

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације **„Редукција кисеоника на поликристалним електродама злата, паладијума и злата модификованог „острвима“ паладијума”**, аутора **Ирине Срејић, дипл. инж. технологије**, констатујемо да утврђено подударарење текста износи **14%**. Овај степен подударности последица је **претежно употребљених назива електрохемијских и физичких вештина и неких бројних вредности у тексту и дијаграмима, хемијских формула, назива коришћених техника, личних имена и библиографских података о коришћеној литератури**, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

06.05.2019. године

Ментори

---

Др Бранимир Гргур, редовни професор  
Универзитет у Београду, Технолошко-  
металуршки факултет

---

Др Светлана Штрбац, научни саветник  
Универзитет у Београду, Институт за хемију,  
технологију и металургију