

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Aleksandar D. Maksi

**Elektrokataliza oksidacije malih  
organskih molekula na elektrodama  
platine i paladijuma modifikovanim  
nanoostrvima paladijuma, rodijuma i  
rutenijuma – značaj za primenu u  
gorivnim ćelijama**

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Aleksandar D. Maksi

**Electrocatalysis of small organic  
molecules oxidation on platinum and  
palladium electrodes modified by  
palladium, rhodium and ruthenium  
nanoislands-importance for fuel cells  
application**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2018.

### **Mentori:**

Dr Šepan Miljani , redovni profesor (u penziji) Univerziteta u Beogradu-Fakulteta za fizi ku hemiju

Dr Svetlana Štrbac, nau ni savetnik Univerziteta u Beogradu-Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (Centar za elektrohemiju)

### **lanovi komisije:**

1. Dr Šepan Miljani , redovni profesor (u penziji) Univerziteta u Beogradu-Fakulteta za fizi ku hemiju
2. Dr Svetlana Štrbac, nau ni savetnik Univerziteta u Beogradu-Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (Centar za elektrohemiju)
3. Dr Biljana Šljuki Paunkovi , docent Univerziteta u Beogradu – Fakulteta za fizi ku hemiju u Beogradu
4. Dr Ivana Stojkovi Simatovi , docent Univerziteta u Beogradu - Fakulteta za fizi ku hemiju u Beogradu

Datum odbrane:

Beograd, \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Ova doktorska disertacija je urađena u Centru za elektrohemiju-Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju i u Laboratoriji za atomsku fiziku-Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ pod neposrednim rukovodstvom dr Svetlane Štrbac, naučnog savetnika Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju.*

*Ovom prilikom se naročito zahvaljujem dr Svetlani Štrbac na učestvovanju i pruženoj pomoći pri izradi ove disertacije. Posebno bih istakao izrazitu zahvalnost na motivaciji i ukazanoj prilici za rad, kao i na dobijenim savetima tokom izrade eksperimentalnog dela i prilikom obrade i publikacije dobijenih rezultata.*

*Posebno sam zahvalan dr Zlatku Rakojeviću, naučnom savetniku INN „Vinča“, na podršci i naročitom zalaganju za obezbeđivanje uslova i sredstava za rad potrebnih za izradu ove teze.*

*Na kraju, zahvaljujem se i dr Šepanu Miljaniću, redovnom profesoru Fakulteta za fiziku hemiju-Univerziteta u Beogradu, na saradnji, pruženim savetima i sugestijama, koje su doprinele konačnom izgledu disertacije, kao i dr Biljani Šljuki Paunković i dr Ivani Stojković Simatović, docentima Fakulteta za fiziku hemiju-Univerziteta u Beogradu, na učestvovanju u odbrani ove teze.*

## Izvod

Kao odgovor rastu im energetske potrebe modernog društva i potrebi za rešavanjem ekoloških problema, nauka i tehnološka istraživanja su fokusirana na pronalaznju istih i efikasnih izvora energije u cilju smanjenja emisije CO<sub>2</sub> koje potiče od sagorevanja fosilnih goriva i izbegavanju eventualne energetske krize. Shodno tome, javlja se sve veće interesovanje za razvoju novih, jeftinijih i ekoloških sistema za konverziju i skladištenje energije. Od svih sistema za konverziju energije najviše obećavaju gorivne ćelije koje kao gorivo koriste male organske molekule kao što su vodonik, metanol i etanol u kojima se prilično efikasno vrši direktna konverzija hemijske u električnu energiju uz vrlo nisku emisiju zagađivača.

Gorivne ćelije koje koriste alkohol kao gorivo (DAFCs – Direct Alcohol Fuel Cells) kao izvor energije su naročito pogodne za korišćenje, kako u prevoznim sredstvima, tako i u malim elektronskim uređajima, zbog njihovog relativno brzog starta i niske radne temperature. Uprkos obimnim istraživanjima, široka upotreba alkoholnih gorivnih ćelija još uvek je ograničena zbog njihove cene, relativno niske energije kao i nezadovoljavajuće gustine snage. U cilju rešavanja ovih problema, istraživanja su usmerena na boljem razumevanju mehanizama elektrohemijskih reakcija koje se dešavaju u gorivnim ćelijama i razvoju visoko aktivnih elektrodnih katalizatora da bi se postigla bolja efikasnost, a samim tim i smanjenje cene.

U ovom proučavanju, ispitivane su reakcije elektrooksidacije metanola i etanola u alkalnoj sredini na bimetalnim elektrodama, dobijenim spontanom deponovanjem nanostruktura paladijuma, rodijuma i rutenijuma uz pokrivenost manju od monosloja na površinama polikristalnih elektroda platine i paladijuma. Ex-situ karakterizacija dobijenih Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly) i Ru/Pd(poly) nanostrukture je vršena mikroskopijom atomskih sila (AFM), elipsometrijskom spektroskopijom i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). In-situ karakterizacija dobijenih elektroda kao i proučavanje reakcije elektrooksidacije metanola i etanola vršene su cikličnom voltametrijom u 0,1 M KOH-u. Bimetalne površine modifikovanih elektroda su pokazale bolju katalitičku aktivnost za reakcije oksidacije metanola i etanola u alkalnoj sredini.

Površina polikristalne platinske elektrode sa 35-procentnom pokrivenoš u paladijumom je pokazala izrazito ve u aktivnost za reakciju oksidacije metanola u odnosu na iste polikristalne elektrode i platine i paladijuma, dok je u slučaju elektrooksidacije etanola najve u aktivnost pokazala površina platinske elektrode sa 50-procentnom pokrivenoš u paladijumom. Kataliza reakcija je rezultat postignutog sinergetskog i elektronskog efekta.

Polikristalna paladijumaska elektroda sa 50-procentnom pokrivenoš u rodijumom je pokazala najve u kataliti ku aktivnost u reakciji elektrooksidacije etanola u alkalnoj sredini. Pобоljšanje katalize na Rh/Pd(poly) površini u odnosu na istu polikristalnu paladijumsku elektrodu objašnjena je elektronskim efektom.

Cikli na voltometrija i hronoamperometrija su potvrdile bolju aktivnost Pd(poly) površine sa 30-procentnom pokrivenosti rutenijumom za reakcije oksidacije metanola i etanola u odnosu na nemodifikovanu paladijumsku elektrodu. Poreklo postignutog kataliti kog efekta je objašnjeno elektronskim efektom ostvarenim između atoma paladijumske osnove i atoma deponovanog rutenijuma.

U cilju odre ivanja mogućeg mehanizma reakcije elektrooksidacije metanola i etanola ispitivane su i aktivnosti pripremljenih elektroda za reakcije oksidacije ugljenmonoksida, formaldehida i acetaldehida.

**Ključne reči:** Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly), Ru/Pd(poly), spontana depozicija, mikroskopija atomskih sila, rendgenska fotoelektronska spektroskopija, cikli na voltometrija, elektrooksidacija malih organskih molekula.

Nau na oblast: Fizi ka hemija

Uža nau na oblast: Elektrohemi ja, konverzija energije

UDK broj:

## Abstract

In response to the energy needs of modern society and emerging ecological concerns, scientific and technological researches have focused on the development of clean, efficient power sources to diminish CO<sub>2</sub> emission coming from combustion of fuels and to avoid energy crisis. Consequently, development of novel, low-cost, and environment friendly energy conversion and storage systems has raised significant interest. Among various energy conversion and storage systems, one of the most encouraging is fuel cells using small organic molecules such as methanol and ethanol since they convert chemical energy directly into electrical energy with high efficiency and low pollutant emissions.

Direct alcohol fuel cells (DAFCs) are an ideal fuel cell system for applications in electric vehicles and electronic portable devices due to their relatively quick start-up and low operating temperature. Despite extensive research, the wide commercial use of DAFCs is hampered by their high cost, relatively low energy and power densities. In order to address these problems, researches are focused to better understanding of the mechanism of electrochemical reactions taking place in fuel cells and development of highly active electrode catalysts to attain high efficiency of DAFCs, and subsequently lowering the cost.

In this study, bimetallic electrodes prepared by Pd, Rh and Ru nanoislands spontaneously deposited on polycrystalline platinum, Pt(poly), and polycrystalline palladium, Pd(poly), at submonolayer coverage were explored for methanol and ethanol oxidation in alkaline media.

Characterization of obtained Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly) and Ru/Pd(poly) nanostructures was performed ex situ by AFM imaging, spectroscopic ellipsometry and by X-ray photoelectron spectroscopy. In situ characterization of the obtained electrodes and subsequent methanol and ethanol oxidation measurements were performed by cyclic voltammetry in 0,1 M KOH. Bimetallic surfaces of modified electrodes exhibited the highest catalytic activity for methanol and ethanol oxidation in alkaline media.

Platinum surface with 35% Pd coverage exhibited the highest catalytic activity for methanol oxidation in alkaline media, exceeding those of bare Pt and Pd, whereas in

the case of ethanol electrooxidation 50% Pd/Pt(poly) shows the best activity. Both synergistic and electronic effects are responsible for such enhanced catalysis.

Polycrystalline palladium electrode with 50% Rh coverage showed the highest catalytic activity for ethanol oxidation in alkaline media. The origin of the enhanced catalysis of Rh/Pd(poly) surfaces with respect to bare Pd was explained by the electronic effect.

Cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments revealed better activity toward methanol and ethanol electrooxidation of 30% Ru/Pd(poly) electrode with respect to bare Pd(poly) electrode. The origin of the obtained catalytic effect was explained by the electronic effect between atoms of palladium substrate and deposited ruthenium.

In order to determine the possible mechanism of methanol and ethanol electrooxidation reaction, activities of prepared electrode toward intermediates CO, formaldehyde and acetaldehyde were also evaluated.

**Keywords:** Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly), Ru/Pd(poly), spontaneous deposition, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry, electrooxidation of small organic molecules.

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Electrochemistry, Energy conversion

UDC number:



# Sadržaj

<b>1. Uvod</b> .....	1
<b>1.1. Predmet i cilj istraživanja</b> .....	3
<b>1.2. Gorivne elije</b> .....	4
1.2.1. Kratak istorijat .....	4
1.2.2. Osnovni principi, tipovi i efikasnost gorivnih elija .....	5
1.2.3. Direktno alkoholne alkalne gorivne elije (DAAFC).....	7
1.2.3.1. Direktno metanolska alkalna gorivna elija (DMAFC) .....	9
1.2.3.2. Direktno etanolska alkalna gorivna elija (DEAFC).....	10
1.2.4. Upotreba gorivnih elija, prednosti i nedostaci .....	11
<b>1.3. Elektrokataliza</b> .....	12
1.3.1. Kataliza reakcija oksidacije malih organskih molekula .....	17
1.3.2. Spontana depozicija .....	18
<b>1.4. Specifi na adsorpcija organskih molekula</b> .....	19
<b>1.5. Oksidacija malih organskih molekula</b> .....	19
1.5.1. Elektrooksidacija metanola .....	19
1.5.2. Elektrooksidacija etanola.....	22
<b>2. Eksperimentalne tehnike</b> .....	25
<b>2.1. Priprema elektroda</b> .....	25
2.1.1. Priprema Pd/Pt(poly) .....	26
2.1.2. Priprema Rh/Pd(poly).....	26
2.1.3. Priprema Ru/Pd(poly).....	26
<b>2.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)</b> .....	27
<b>2.3. Elipsometrijska spektroskopija</b> .....	29
<b>2.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)</b> .....	31
<b>2.5. Ciklična voltometrija</b> .....	33
<b>2.6. Hronoamperometrija</b> .....	34
<b>2.7. Korišćene hemikalije</b> .....	34
<b>3. Rezultati i diskusija</b> .....	36
<b>3.1. Elektrooksidacija metanola i etanola na Pd/Pt(poly)</b> .....	36
3.1.1. Ex-situ karakterizacija osnovne Pt(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila.....	36
3.1.2. Karakterizacija Pd/Pt (poly) bimetalnih elektroda .....	37
3.1.2.1. Ex-situ karakterizacija Pd/Pt (poly) površina mikroskopijom atomskih sila (AFM).....	37

3.1.2.2. Ex-situ karakterizacija Pd/Pt(poly) površina elipsometrijskom spektroskopijom .....	39
3.1.2.3. XPS analiza Pd/Pt(poly) nanostruktura .....	41
3.1.2.4. Karakterizacija Pd/Pt(poly) površina cikličnom voltametrijom u 0,1 M kalijum-hidroksidu .....	43
3.1.3. Aktivnost Pd/Pt(poly) površina za oksidaciju mogućih reakcionih intermedijera .....	45
3.1.3.1. CO stripping-voltometrija na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u .....	45
3.1.3.2. Oksidacija formaldehida na Pd/Pt(poly) u 0,1 M KOH-u .....	48
3.1.3.3. Oksidacija acetaldehida na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u .....	50
3.1.4. Oksidacija metanola na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u .....	51
3.1.4.1. Hronoamperometrija .....	56
3.1.5. Oksidacija etanola na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u .....	59
3.1.5.1. Hronoamperometrija .....	63
<b>3.2. Elektrooksidacija metanola i etanola na Rh/Pd(poly)</b> .....	<b>65</b>
3.2.1. AFM karakterizacija površine Pd(poly) elektrode .....	65
3.2.2. Karakterizacija površine Rh/Pd(poly) elektrode .....	65
3.2.2.1. AFM karakterizacija površine Rh/Pd(poly) elektrode .....	65
3.2.2.2. XPS spektar bimetalne površine Rh/Pd(poly) elektrode .....	68
3.2.2.3. Ciklična voltometrija Rh/Pd(poly) elektrode u 0,1 M KOH-u .....	71
3.2.3. Aktivnost Rh/Pd(poly) površina za oksidaciju mogućih reakcionih intermedijera .....	73
3.2.3.1. CO stripping-voltometrija na Rh/Pd(poly) elektrodama u 0,1 M KOH-u .....	73
3.2.3.2. Oksidacija formaldehida na Rh/Pd(poly) elektrodama .....	75
3.2.3.3. Oksidacija acetaldehida na Rh/Pd(poly) elektrodama .....	76
3.2.4. Oksidacija metanola na Rh/Pd(poly) elektrodama .....	78
3.2.4.1. Hronoamperometrija .....	81
3.2.5. Oksidacija etanola na Rh/Pd(poly) elektrodama .....	83
3.2.5.1. Hronoamperometrija .....	89
<b>3.3. Elektrooksidacija metanola i etanola na Ru/Pd(poly)</b> .....	<b>91</b>
3.3.1. Karakterizacija površine Ru/Pd(poly) bimetalnih elektroda .....	91
3.3.1.1. Ex-situ karakterizacija Ru/Pd(poly) površina mikroskopijom atomskih sila (AFM) .....	91
3.3.1.2. XPS analiza Ru/Pd(poly) nanostruktura .....	93
3.3.1.3. Karakterizacija Ru/Pd(poly) površina cikličnom voltametrijom .....	96
3.3.2. Aktivnost Ru/Pd(poly) površina za oksidaciju mogućih reakcionih intermedijera .....	98

3.3.2.1. CO stripping-voltametrijia na Ru/Pd(poly) elektrodama u 0,1 M KOH-u...	98
3.3.2.2. Oksidacija formaldehida na Ru/Pd(poly) u 0,1 M KOH-u.....	100
3.3.2.3. Oksidacija acetaldehida na Ru/Pd(poly) elektrodama.....	101
3.3.3. Oksidacija metanola na Ru/Pd(poly).....	103
3.3.3.1. Hronoamperometrija.....	107
3.3.4. Oksidacija etanola na Ru/Pd(poly) elektrodama .....	108
3.3.4.1. Hronoamperometrija.....	112
<b>4. Zaklju ak.....</b>	<b>114</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>117</b>
<b>6. BIOGRAFIJA AUTORA.....</b>	<b>125</b>
<b>Prilog 1.....</b>	<b>126</b>
<b>Prilog 2.....</b>	<b>127</b>
<b>Prilog 3.....</b>	<b>128</b>

## 1. Uvod

Poslednjih decenija sa ubrzanim razvojem ekonomije i porastom svetske populacije, raste i potreba za energijom. U svetu se trenutno iz fosilnih goriva dobija oko 80% energije. Medjutim i pored toga što je porast potrošnje energije praćen porastom energetske efikasnosti, rezerve fosilnih goriva su ograničene i neće moći da zadovolje energetske potrebe ove anstava. Rešenje leži u korišćenju alternativnih, obnovljivih izvora energije. Alternativni izvori energije predstavljaju resurse koji se mogu nadoknadivati prirodnim procesima i praktično koristiti neograničeno dugo. Njihovine obnovljivi izvori energije kao što su solarna energija, hidroenergija, energija pokretanja morske vode, geotermalna energija, energija biomase i energija vetra. Obnovljivi izvori energije, daju oko 13% ukupno potrebne energije, dok nuklearna fisija doprinosi trenutno sa oko 6%. Taj udeo u budućnosti treba znatno povećati jer neobnovljivih izvora energije ima sve manje, a i njihov štetni uticaj po životnu sredinu je sve izraženiji. Krajem ovog veka udeo obnovljivih izvora će porasti na 35 do 40%, nuklearne energije oko 25%, a ugljen će zadržati takođe 25%. Potreba za rešavanjem ovog problema dovela je do naglog razvoja širokog spektra tehnologija za proizvodnju energije, kao što su solarne ćelije, vetrenjače, različiti tipovi baterija, bio-goriva, gorivne ćelije i slično [1-4].

Jedan od načina dobijanja energije, na prvom mestu električne, jeste korišćenje alternativnih izvora energije tj. različitih goriva (vodonika, alkohola ili drugih organskih molekula) u gorivnim ćelijama. Gorivne ćelije spadaju u elektrohemijske izvore energije koji direktno prevode hemijsku energiju goriva u električnu energiju. Za razliku od baterija, koje su prvenstveno uređaji za skladištenje energije, gorivne ćelije proizvode električnu energiju kontinualno sve dok im se dovode reaktanti. Širok spektar primenljivih goriva i visoka efikasnost konverzije hemijske energije goriva u električnu, uz znatno umanjenu emisiju štetnih produkata, čini gorivne ćelije najozbiljnijim kandidatom za snabdevanje električnom energijom u budućnosti. Upotreba gorivnih ćelija u tu svrhu moguće je kako kod stacionarnih tako i kod transportnih aplikacija.

Tip gorivnih ćelija koji koriste alkohole kao gorivo, direktno alkoholne gorivne ćelije (DAFC) se posebno izdvajaju zbog prednosti, kao što su dobijanje alkohola relativno jednostavnim procesima iz skoro nepresušivih izvora sirovina zastupljenih u

prirodi, lakog skladištenja, jednostavnog rukovanje i visoke vrednosti gustine energije. U gorivim elijama ovog tipa alkoholi se na anodi direktno oksiduju do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  a kao gorivo se mogu koristiti metanol, etanol, 2-propanol, etilen glikol, glicerol itd. Od posebnog značaja su upravo metanol i etanol zbog njihove jednostavne i jeftine proizvodnje iz velikog broja neograničenih i obnovljivih resursa. Takođe, oni spadaju u goriva niske toksičnosti, pri čemu se metanol izdvaja zbog jednostavne građe molekula, što ga čini još i interesatnim za proučavanje same reakcije oksidacije, dok etanol odlikuje vrlo visoka gustina energije.

Reakcija oksidacije metanola se odvija karbonatnim ili formatnim putem, uključujući i veliki broj adsorbovanih intermedijera i neželjenih produkata nastalih tokom samog procesa elektrooksidacije. Karbonatnim putem nastaje karbonatni jon ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) i voda uz oslobađanje 6 elektrona, dok se kod formatnog puta javlja formatni jon ( $\text{HCOO}^-$ ) i voda a oslobodi se 4 elektrona. Mnogi autori su pokazali da se reakcija može odvijati i na oba načina paralelno što će biti detaljno opisano u daljem tekstu.

Etanol, u gorivnim elijama, se na anodi direktno oksiduje do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  i taj proces podrazumeva razmenu 12 elektrona po jednom molekulu etanola uz nastanak velikog broja intermedijera i sporednih produkata. U tekstu niže pokazano je da je mehanizam reakcije elektrooksidacije etanola u alkalnoj sredini na platinskoj elektrodi kao i na paladijumu vrlo složen i odvija se preko nekoliko stupnjeva. Postoje dva različita reakciona puta (mehanizma) nazvana C1 i C2 put. Odvijanje reakcije oksidacije etanola preko C1 mehanizma podrazumeva nastanak velikog broja jako adsorbovanih vrsta kao što su CO i različiti karbohidratni  $\text{CH}_x$  fragmenti. U slučaju C2 reakcionog puta, zbog visoke energije kidanja C-C veze, nastaje velika količina delimično oksidovanih produkata kao što su acetaldehid, acetatna kiselina ili acetat.

Efikasnost konverzije hemijske energije ova dva alkohola u električnu energiju u gorivim elijama još uvek nije na zadovoljavajućem nivou, pa se poslednjih decenija veoma intenzivno radi na povećanju te efikasnosti. Jedan od načina jeste poboljšanje elektrokatalitičkih osobina materijala za izradu elektroda tj. anodnog materijala u slučaju reakcije elektrooksidacije. Tako npr. aktivnost platine ili nekog drugog metala, za odgovarajuću reakciju elektrooksidacije, može se povećati dodavanjem jednog ili više drugih metala. Drugi način povećanja efikasnosti bi bio upotreba odgovarajućeg elektrolita pa je tako prelaskom na alkalne elektrolite postignuto izvesno poboljšanje.

Prelaskom na upotrebu alkalnih elektrolita otvorena je i mogućnost korišćenja većeg broja materijala za izradu elektroda jer je većina njih postojanija u baznoj nego u kiselj sredini, a mnogi od njih pokazuju mnogo bolju aktivnost, za datu reakciju, u baznim nego u kiselim elektrolitima.

Elektrohemijski procesi igraju veoma važnu ulogu u velikom broju različitih tehnoloških oblasti. Stoga i elektrohemija ima veoma široku primenu u oblastima kao što su: elektroanalitika hemija, industrijska elektroliza, elektrohemijsko mašinstvo itd. Rad različitih uređaja kao što su baterije, senzori, solarne ćelije, gorivne ćelije i procesi poput sinteze, adhezije, korozije i katalize su zasnovani na osnovnim principima elektrohemije. U okviru elektrohemije, elektrokataliza oksidacije malih organskih molekula zauzima veoma važno mesto u elektrohemijskim istraživanjima, na prvom mestu zbog njihove mogućnosti upotrebe kao goriva u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama. Sve veću potrebu i težnju za primenom novih tehnologija zasnovanih na elektrohemijskim principima zahteva bolje razumevanje osnovnih faktora koji kontrolišu te elektrohemijske procese. Zato elektrohemija ima sve veću i uticaj na razvoj budućih tehnologija a naročito na razvoj i poboljšanje efikasnosti gorivnih ćelija.

### **1.1. Predmet i cilj istraživanja**

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je kataliza reakcije elektrooksidacije malih organskih molekula tj. alkohola, metanola i etanola, na površinama polikristalne platinske, Pt(poly) i paladijumske, Pd(poly) elektrode, modifikovanim spontanom depozicijom drugih metala iz odgovarajućih rastvora. Spontanom depozicijom su pripremljene bimetalne elektrode Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly), Ru/Pd(poly) a njihova aktivnost je ispitivana u alkalnoj sredini. Tako je, vršena su i elektrohemijska ispitivanja aktivnosti elektroda za reakciju oksidacije mogućih intermedijera: CO i formaldehida u slučaju metanola i CO i acetaldehida za slučaj etanola, a u cilju sticanja što boljeg uvida u mogućnosti i mehanizme ispitivanih reakcija. Ex-situ karakterizacija dobijenih nanostrukture je vršena mikroskopom atomskih sila (AFM), elipsometrijskom spektroskopijom i rendgenskom fotoelektronskom spektrometrijom (XPS). Same reakcije oksidacije su ispitivane elektrohemijskim tehnikama, cikličnom voltametrijom i hronoamperometrijom.

Osnovni cilj istraživanja odnosi se na postizanje i objašnjenje dobijenog elektrokatalitičkog efekta, sa posebnim osvrtom na uticaj i značaj prisustva deponovanog metala na supstratu. Poznato je da je platina najbolji katalizator za reakcije oksidacije gotovo svih malih organskih molekula, pa se u ovom radu težilo ka postizanju još boljih katalitičkih svojstava ovog metala. U svrhu postizanja tog cilja, kao metoda modifikacije površine platinske elektrode izabrana je spontana depozicija drugog metala, odnosno u ovom slučaju paladijuma. Na taj način dobijena bimetalna elektroda pokazala je znatno unapređen elektrokatalitički efekat, naročito u reakciji elektrooksidacije metanola. Na slici 1.1, deponovanjem rodijuma i rutenijuma, povećana je i aktivnost paladijuma, posebno kada se radi o reakciji oksidacije etanola.

Tako je izvršena je korelacija između u strukturno-morfoloških rezultata i elektrohemijskih merenja, čime je obezbeđena jasnija slika o ponašanju bimetalnih elektroda u procesu elektrooksidacije. Jedan od ciljeva je i da se utvrdi optimalan odnos sastava bimetalne površine, odnosno odnos između u metalnih komponenti elektrodne površine. Ova informacija je bitna za dizajniranje nano-estrih bimetalnih katalizatora sa što manjim sadržajem plemenitih metala, odnosno dobijanje jeftinijih katalizatora za primenu u gorivnim ćelijama. Razumevanje samog mehanizma reakcije oksidacije je takođe od velikog značaja i pruža potrebne informacije za dalje usavršavanje gorivnih ćelija naročito u pogledu povećanja efikasnosti.

## **1.2. Gorivne ćelije**

### **1.2.1. Kratak istorijat**

Princip po kom rade gorivne ćelije prvi put je otkriven još 1839. godine od strane grupe nemačkih naučnika koji su objavili rad, u kome je prvi put opisan način dobijanja struje hemijskom reakcijom između u kiseonika i vodonika. Na osnovu tog rada, engleski sudija i naučnik, Sir William Grove je 1839. godine izradio prvu gorivnu ćeliju. Nešto kasnije, odnosno 1845. godine on je konstruisao i prvi generator elektriciteta struje sastavljen od 10 serijski vezanih gorivnih ćelija koje su kao gorivo koristile vodonik dobijen rastvaranjem cinka u kiselini.

Rad na razvijanju gorivnih elija nastavili su Vilhelm Ostwald i Volter H. Nerst koji su 1905. godine objavili i generalnu teoriju gorivnih elija [5]. Međutim zbog lake dostupnosti velike količine nafte i pronalaska motora sa unutrašnjim sagorevanjem u to vreme, rad na razvoju gorivnih elija skoro da je obustavljen.

Ozbiljnije interesovanje za razvojem gorivnih elija pošlo je šezdesetih godina dvadesetog veka, kada se u okviru američkog svemirskog programa tehnologija gorivnih elija pokazala boljom od rizikone nuklearne i skupesolarne energije. Prva naftna kriza 1973. godine dovela je do ekspanzije interesovanja za visokotemperaturnim gorivnim elijama koje bi bile upotrebljivane u velikim generatorima električne energije. Istovremeno je počeo i rad na pronalaženju načina upotrebe gorivnih elija u autoindustriji, što je dovelo do konstruisanja prvog motrocikla kao i automobila sa alkalnim gorivnim elijama od strane Karla Kordeša i njegovih saradnika.

Takođe, poslednjih dve do tri decenije poklanja se velika pažnja problemu očuvanja životne sredine i prelasku na neke čistije izvore energije što pruža značajnu šansu gorivnim elijama u smislu njihovog daljeg razvoja za širu upotrebu [5-7].

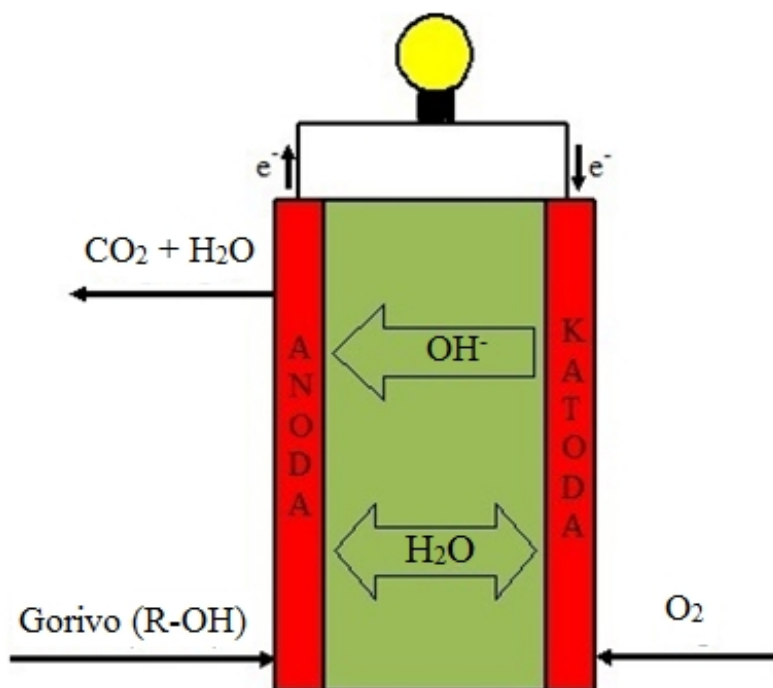
### **1.2.2. Osnovni principi, tipovi i efikasnost gorivnih elija**

Gorivne elije generišu električnu energiju putem procesa suprotnog elektrolizi. Naime, u gorivnim elijama se, umesto sagorevanjem, elektrohemijskim procesom, iz goriva kao što su npr. metanol, etanol i drugi, proizvodi električna energija. Gorivne elije imaju malo pokretnih delova i proizvode veoma malu količinu otpadnih gasova i male gubitke toplote. Sa konstrukcionog aspekta gorivna elija se sastoji od nekoliko ključnih komponenti: anode (pozitivna strana), na koju se dovodi gorivo, katode (negativna strana), na koju se dovodi oksidujuća supstanca (npr. kiseonik), polupropusne membrane, katalizatora i elektrolita koji omogućavaju protok jona između anode i katode, ali ne i elektrona i reaktanata. Na slici 1.1 predstavljena je šema jedne od mogućih konstrukcija gorivne elije.

Hemijska reakcija koja se odigrava u gorivnoj eliji ekvivalentna je procesu sagorevanja, ali kako su reaktanti prostorno razdvojeni, protok elektrona koji spontano teže da se kreću od goriva ka oksidacionoj supstanci (kiseoniku) je zaustavljen i skrenut ka spoljašnjem kolu. Gorivo i primenjeni oksidansi su integralni delovi gorivne elije,



ve se njihovo snabdevanje odvija po potrebi, dok se otpadni proizvodi neprekidno uklanjaju. Tokom rada gorivne elije, pored nastalog elektriciteta i osloba anja relativno male koli ine toplote, kao produkt nastaje voda u slu aju vodoni ne gorivne elije, a u slu aju koriš enja alkohola kao goriva nastaje još i CO<sub>2</sub> i u malim koli inama se može javiti i azotdioksid ili neki drugi nusprodukt.



Slika 1.1. Šematski prikaz osnovnog principa rada gorivne elije

Pošto jedna gorivna elija proizvodi napon do oko 1V, u cilju dobijanja ve ih napona elije se vezuju redno, a toplota koja se osloba a u toku procesa može da se koristi za razli ite procese, što gorivnim elijama daje mogućnost kombinovanja sa generatorima struje i toplotne energije u industriji ili stambenim objektima.

Postoji više razli itih vrsta gorivnih elija koje se razlikuju po konstrukciji, energetskeim efektima, stepenu iskoriš enja ili radnoj temperaturi, ali je njihova osnovna razlika u materijalu elektrolita a donekle i u katalizatorima [8]. Stoga se osnovna klasifikacija gorivnih elija uglavnom vrši na osnovu vrste elektrolita koji se koristi.

U tabeli 1.1 su predstavljeni različiti tipovi gorivnih ćelija sa svojim osnovnim karakteristikama.

**Tabela 1.1.** Tabela pregled karakteristika osnovnih tipova gorivnih ćelija

Gorivna ćelija	Gorivo	Elektrolit	Radna temperatura	Snaga tipičnog paketa (steka)	Efikasnost
Polimerno-elektrolitska membranska gorivna ćelija (PEMFC)	H <sub>2</sub>	Proton (H <sup>+</sup> ) provodna membrana	50-100 °C	0,1 -250 kW	35-60%
Direktno alkoholna gorivna ćelija (DAFC)	Alkohol (CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, ...)	Proton (H <sup>+</sup> ) ili jon (OH <sup>-</sup> ) provodna membrana	60-90 °C	1-250 W	20-30%
Alkalna gorivna ćelija (AFC)	H <sub>2</sub>	Vodeni rastvor KOH-a	90-100 °C	10-100 kW	60%
Fosforno kiselinska gorivna ćelija (PAFC)	H <sub>2</sub>	Koncentrovana H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	150-200 °C	100-400 kW	40%
Rastopljeno karbonatna gorivna ćelija (MCFC)	Prirodni gas, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO, H <sub>2</sub>	Rastopljeni karbonati Li, Na i/ili K	600-700 °C	0,3 -3 MW	50-60%
vrsto oksidna gorivna ćelija (SOFC)	Prirodni gas, CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	vrsti provodnik O <sup>2-</sup> jona	600-1000 °C	0,001 -2 MW	50-60%

### 1.2.3. Direktne alkoholne alkalne gorivne ćelije (DAAFC)

Lako skladištenje, jednostavno rukovanje, visoke vrednosti gustine energije i raspoloživost u velikim količinama etilne alkohole veoma atraktivnim gorivom za upotrebu u alternativnim izvorima energije. Proučavanje reakcije elektrooksidacije alkohola, na prvom mestu metanola kao najprostijeg molekula, na platini, ali i na drugim metalima kao što je npr. paladijum, vršena su najpre u kiselim elektrolitima. Prva istraživanja u vezi korišćenja metanola u gorivnim ćelijama izveo je Palve 1954. godine, koji je demonstrirao ponašanje metanola kao goriva u tečnoj elektrolitu [9]. Od pronalaska perfluorne katjonski provodne membrane, Nafion®(DuPont), dominiralo je korišćenje protonski provodnih membrana (PEM) kao elektrolita u gorivnim ćelijama. Istovremeno se intenziviraju i istraživanja reakcija elektrooksidacije alkohola kao što su metanol, etanol, 2-propanol, etilen glikol, glicerol [9-24]. Zbog činjenice da se mnoge

reakcije elektrooksidacije brže odvijaju u alkalnoj nego u kiselj sredini krenula su i prou avanja ovih reakcija u bazama. Tako su 1955. godine Justi and Winsel konstruisali prvu alkalnu DMFC eliju sa anodom od poroznog nikla i poroznom srebrnom katodom [9]. Me utim problem sa koriš enjem alkalnog rastvora je karbonizacija elektrolita usled prisustva pri oksidaciji goriva nastalog CO<sub>2</sub>, kao i CO<sub>2</sub> iz vazduha:

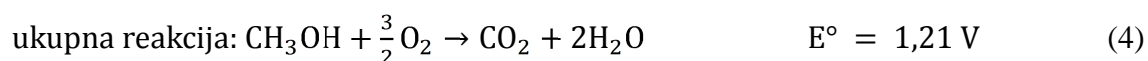
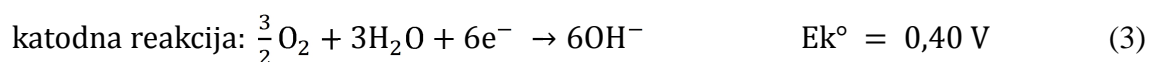
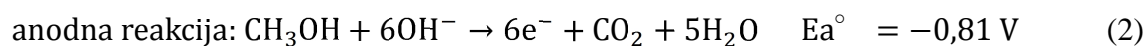


To dovodi do taloženja vrstog karbonata na poroznim elektrodama i do smanjenja pH vrednosti elektrolita, što za posledicu ima smanjenje efikasnosti reakcije oksidacije goriva [10,11]. Upotrebom odgovaraju ih anjonski provodnih membrana (AEM), kao vrstog polimernog elektrolita, smanjuje se formiranje karbonata iz ugljendioksida. Pokazano je da je elektrooksidacija metanola u alkalnoj, za razliku od kisele sredine, strukturno neosetljiva reakcija, odnosno ne zavisi od kristalne strukture elektrode [12]. Upotreba alkalnih elektrolita pruža šire mogu nosti u izboru anodnog materijala, odnosno prelazak na koriš enje manje skupih metala kao što su paladijum i srebro, ili nikal i oksidi nekih metala npr. titana [13-15]. Dakle, prelaskom na upotrebu alkalnih elektrolita otvorena je mogu nost koriš enja ve eg broja materijala za izradu elektroda jer je ve ina njih postojanija u baznoj nego u kiselj sredini, a mnogi od njih pokazuju mnogo bolju aktivnost za datu reakciju, u baznim nego u kiselim elektrolitima [16-19]. Ovakav pristup, pored razvoja neplatinskih katalizatora [20], vodi i ka razvoju alkalnih membrana za gorivne elije [21,22]. Dodatna motivacija za prelazak na alkalne gorivne elije je i dokazana injenica da se reakcija redukcije kiseonika znatno brže odvija u alkalnoj nego u kiselj sredini, što ubrzava ukupnu reakciju oksidacije alkohola i pove ava efikasnost gorivne elije [23]. Prednost upotrebe alkalnih membrana nad kiselim je i u smeru elektro-osmotskog kretanja koji je takav da spre ava nagomilavanje vode u oblasti katode, a smer kretanja OH<sup>-</sup>-jona je suprotan od smera kretanja protona u protonsko provodnoj membrani, odnosno kre e se od katode ka anodi, što dovodi do umanjenog prodiranja alkohola u elektrolit [24]. Nedostatak anjonski provodnih membrana je nešto slabija provodnost u odnosu na kisele membrane, pa se danas još uvek puno radi na usavršavanju alkalnih membrana. Jedan od na ina poboljšanja

karakteristika membrane jeste zamena metalnog jona nekim drugim. Tako su J.R. Varcoe i R.C.T. Slade razvili membranu funkcionalizovanu amonijum umesto metalnim jonom [16]. U skladu sa ovim sve veći broj autora sugeriše korišćenje alkalnih membrana i ukazuje na prednosti njihove upotrebe u gorivnim ćelijama. Jedan od njih je G. Hao Yu koji je sa svojom grupom pokazao da je gustina snage dobijene u gorivnim ćelijama sa metanolom kao gorivom i alkalnom membranom znatno veća od one dobijene korišćenjem kisele membrane [17]. Slično potvrđuju i J.S. Spendelow i A. Wieckowski za reakciju oksidacije metanola i reakciju redukcije kiseonika [18]. M. Jing sa saradnicima poredio je konstante brzine, energije aktivacije i mogućnost uklanjanja  $\text{CO}_{\text{ads}}$  za reakciju oksidacije metanola u kiseloj i baznoj sredini i pri tome dobio mnogo bolje rezultate u alkalnom rastvoru [19].

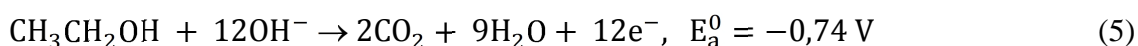
### 1.2.3.1. Direktno metanolska alkalna gorivna ćelija (DMAFC)

Osnovu ove gorivne ćelije čine deo sa poroznom anodom, koji je od poroznog katodnog odeljka odvojen vrstnim elektrolitom, odnosno anjonski provodnom membranom (slika 1.1). Metanol, obično u smeši sa vodom i natrijumhidroksidom ili kalijum-hidroksidom, se stalnim protokom dovodi u odeljak sa anodom dok se kiseonik uvodi u katodni deo. Na anodi metanol se uz otpuštanje elektrona, koji dalje putuju spoljašnjim strujnim kolom preko potrošača do katode, oksiduje do  $\text{CO}_2$ . Kiseonik doveden na katodu prihvata elektrone i redukuje se, što omogućava nastajanje hidroksilnih jona. Hidroksilni joni u elektrolitu se od katode dalje kreću ka anodi, čime se kompletno zatvara krug strujnog toka. Rekcije i termodinamički potencijali, mereni u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu, su prikazani jedna inama [25]:



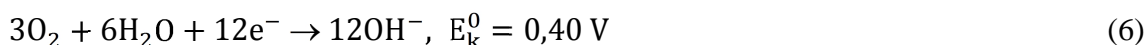
### 1.2.3.2. Direktno etanolska alkalna gorivna ćelija (DEAFC)

Kao i kod ostalih gorivnih ćelija ovog tipa osnovni sastavni delovi su anoda, i katoda između u kojih je smeštena anjonski provodna membrana. Membrana, osim što provodi OH<sup>-</sup>-jone, služi i kao fizički separator između u katode i anode. Rastvor etanola se dovodi na anodu, gde se oksiduje uz otpuštanje elektrona, pri čemu nastaju H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>:

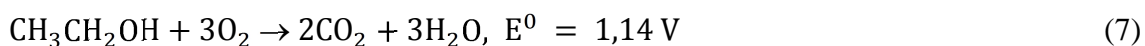


Voda, iz rastvora etanola i nastala anodnom reakcijom difunduje dalje kroz membranu ka katodi, dok elektroni nastavljaju put preko potrošača do katode spoljašnjim strujnim kolom.

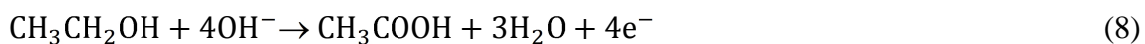
Na katodi, dovedeni kiseonik reaguje sa molekulima vode uz razmenu elektrona pri čemu nastaju hidroksilni anjoni koji se zatim kreću ka anodi:



Kombinovanjem ove dve jednačine, ukupna reakcija u idealnom slučaju bi mogla da se predstavi izrazom:



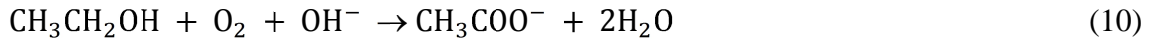
Međutim u realnim sistemima se ne odvija kompletna oksidacija etanola do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O odnosno glavni produkt reakcije oksidacije nije CO<sub>2</sub> već sirćetna kiselina (CH<sub>3</sub>COOH):



Da bi se dobila bolja kinetika reakcije oksidacije etanola i bolja provodnost alkalne membrane, etanol se osim sa vodom u gorivnu ćeliju uvodi pomešan i sa nekom bazom. Nastala sirćetna kiselina reaguje sa OH<sup>-</sup>-jonima pa se formira odgovarajuća acetat:



Iz tog razloga, u realnim do sada isprobanim sistemima, ukupna reakcija elektrooksidacije etanola u alkalnim gorivnim elijama se može predstaviti jedna inom:



#### 1.2.4. Upotreba gorivnih elija, prednosti i nedostaci

U zavisnosti od energetske potrebe, različitih tipovi gorivnih elija, shodno karakteristikama i konstrukcionim rešenjima, pružaju mogućnost upotrebe u različitim granama industrije [1-3]. Tako su npr. PEM i DAFC gorivne elije glavni kandidati za pogon manjih vozila kao i za napajanje energijom manjih stambenih zgrada. Zahvaljujući i niskoj radnoj temperaturi DAFC gorivne elije su atraktivne i za minijaturne aplikacije poput mobilnih telefona ili prenosnih računara. Prednosti ovog tipa gorivnih elija su korišćenje elektrolita u vrstom stanju što umanjuje problem korozije, rad na niskim temperaturama i brzo stupanje u operativno stanje. Međutim još uvek se mnogo radi na uklanjanju nedostataka, na prvom mestu još uvek značajne osetljivosti na nečistoće i visoke cene potrebnih katalizatora.

Alkalne gorivne elije su se dugo koristile u SAD-u od strane NASA u svemirskim misijama. One su korišćene, kako za dobijanje energije, tako i za dobijanje vode za piće. Takođe su imale i primenu u vojnoj industriji. Glavne prednosti ovih gorivnih elija su povećana brzina reakcija u alkalnoj sredini kao i niža cena sastavnih delova. U nedostatke spadaju osetljivost elektrolita na  $\text{CO}_2$  tj. potreba za korišćenjem goriva visoke čistoće.

Tehnologija gorivnih elija, bazirana na korišćenju fosforne kiseline kao goriva odnedavno se koristi u komercijalne svrhe. Ove gorivne elije su zastupljene i operativne u mnogim komercijalnim i privatnim objektima kao generatori električne energije. Jedna od glavnih prednosti ovog tipa gorivnih elija, pored visoke efikasnosti je i velika tolerantnost ka nečistoćama u gorivu. Glavna prepreka za njihovu

rasprostranjenu upotrebu je visoka cena platinskog katalizatora, a od nedostataka može da se navede i spori start postrojenja.

Gorivne ćelije sa karbonatnim rastopom se uglavnom koriste u kompanijama za proizvodnju i distribuciju električne energije. Ove gorivne ćelije su u prednosti u odnosu na fosforne gorivne ćelije jer su znatno jeftinije. Prednosti koje pružaju su visoka efikasnost i znatna fleksibilnost u izboru kako katalizatora tako i goriva. Nedostatak im je visoka radna temperatura usled čega se dešavaju havarije sastavnih delova gorivne ćelije što komplikuje rad i održavanje celog sistema, kao i nešto sporije stupanje u operativno stanje.

SOFC gorivne ćelije se u glavnom koriste kao generatori električne energije u komercijalne svrhe. vrst oksid je elektrolit od keramičkog materijala tako da ne zahteva dopunu ili punjenje u toku operativnog perioda što pojednostavljuje konstrukciju, rad i održavanje, pa samim tim i cenu proizvodnje električne energije. Pored toga konstrukcija od ovih vrstih materijala omogućava višu radnu temperaturu, pa ove gorivne ćelije nemaju potrebu za skupim katalizatorima kao što je platina. Visoka tolerantnost prema neistotama omogućava korišćenje goriva manje istote. Problemi u radu ovih gorivnih ćelija su slični problemima koji se sreću kod MCFC ćelija [3-7].

### **1.3. Elektrokataliza**

Uopšteno se može reći da kataliza predstavlja porast brzine reakcije uzrokovan nekim katalizatorom, odnosno dodatom supstancijom koja se ne troši u ukupnoj reakciji [26]. Svrha katalizatora je omogućavanje reakcionog puta sa što nižom energijom aktivacije za dobijanje produkata polazeći od osnovnih reaktanata. U elektrokatalizi katalizator je najčešće vrsta koja se adsorbuje na površini elektrode, a povećanje brzine se ogleda u povećanju gustine struje ili u smanjenju nadnapona za određenu elektrohemijsku reakciju [27]. Veliki broj reakcija se detaljno proučava u potrazi za efikasnim elektrokatalizatorom, uključujući i oksidaciju velikog broja organskih molekula, zatim razvijanje i oksidaciju vodonika, redukciju i razvijanje kiseonika, razvijanje hlora itd.

S obzirom na prirodu samog elektrohemijskog procesa, sve elektrohemijske reakcije se mogu podeliti na dve osnovne grupe:

- reakcije s jednostavnim prenosom elektrona i
- elektrokataliti ke reakcije.

U reakcijama jednostavnog prenosa elektrona, elektroda u estvuje samo kao prenosilac elektrona (davalac ili primalac) bez nekih drugih specifi nih reakcija. Te se reakcije odvijaju u spoljašnjem Helmholtcovom dvojnomo sloju bez vrstih veza izme u elektrode i elektroaktivnih vrsta. Razlike u brzini prenosa elektrona na metalnim elektrodama nalaze se unutar jednog reda veli ine. Na odstupanje od tog pravila nailazimo kod oksidnih elektroda, ija se provodnost menja od metalne, preko poluprovodne do izolatorske [27].

Razlika izme u heterogene katalize i elektrokatalize je opisana izrazima za brzine reakcija. Brzinu reakcije u heterogenoj katalizi definiše Arenijusova jedna ina [28]:

$$v = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (11)$$

gde je ( ) brzina reakcije, (A) je proizvod konstanti i aktivnosti, (E) je energija aktivacije, (R) gasna konstanta a (T) je apsolutna temperatura.

U elektrokataliti kim reakcijama brzina je proporcionalna gustini struje izmene i može se iskazati slede om relacijom [29]:

$$j_0 = Ce^{\frac{-E}{RT}} e^{\frac{\alpha z F \varphi_r}{RT}} e^{\frac{-\alpha z F \eta_r}{RT}} \quad (12)$$

gde (C) predstavlja proizvod svih konstanti i aktivnosti. Poslednja dva eksponencijalna lana u izrazu su elektrohemijske prirode iz kojih proizlazi da brzina reakcije, tj. veli ina struje izmene eksponencijalno zavisi od apsolutne vrednosti reverzibilnog potencijala ( $\varphi_r$ ) i nadnapona ( ). Te veli ine povezane su izrazom:

$$\varphi = \varphi_r + \eta \quad (13)$$

Nadnapon se može pove avati u pozitivnom ili negativnom smeru od reverzibilnog potencijala do granice koja zavisi od prirode elektrolita. Kod vodenih



rastvora taj opseg je oko 1,5 V. Na taj se na in postiže promena naelektrisanja na površini elektrode od  $\pm 0,15$  elektrona po atomu. To omogućava specifičnu orijentaciju polarnih funkcionalnih grupa na elektrodi, odnosno velik broj različitih elektrohemijskih reakcija. Iz gornjih jednačina se vidi da i heterogene katalitičke reakcije i elektrokatalitičke reakcije zavise od temperature. Međutim, elektrokatalitičke reakcije mogu se ubrzati i promenom potencijala (nadnapona). Povećanjem potencijala u nekim sporim elektrohemijskim reakcijama moguće je višestruko povećati brzinu reakcije.

Teorijski je jako teško predvideti koji će elektrodni materijal biti aktivniji za određenu vrstu elektrohemijske reakcije. Zato se radi veliki broj eksperimentalnih ispitivanja, i to najčešće snimanjem strujno-naponskih karakteristika i njihovom analizom. Elektrokatalizator je utoliko bolji ukoliko daje veću struju na istom potencijalu, odnosno kada ima manji Tafelov nagib, manji nadnapon i veću gustinu struje izmene [30]. Cilj elektrokatalize je izrada takve elektrodne površine koja će davati visoke gustine struje odnosno velike brzine reakcije u blizini ravnotežnog potencijala, tj. na niskom nadnaponu.

Postoji veliki broj jednostavnih elektrohemijskih reakcija sa prelazom elektrona koje su reverzibilne odnosno imaju veliku standardnu konstantu brzine za širok izbor elektrodnih materijala pa im zato katalizator nije ni potreban. Međutim, u slučaju kada se elektrodne reakcije sastoje od više koraka, one često zahtevaju značajan nadnapon kako bi se postigla neka praktična gustina struje. Tada se optimalnom stabilizacijom adsorbovanih međuprodukata može doći do novih i energetski povoljnijih aktivacionih puteva od reaktanata do produkata. Takve elektrokatalitičke reakcije imaju nekoliko karakteristika [27]:

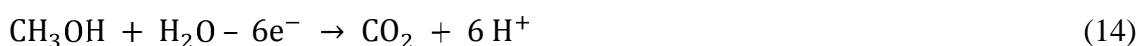
- Kinetika, pa i sam mehanizam reakcije (tj. gustina struje izmene i Tafelov nagib) u velikoj meri zavise od izbora materijala za izradu elektrode. Materijali koji daju velike gustine struje izmene nazivaju se elektrokatalizatori. Osim istih metala, to mogu biti legure, oksidi ili kompleksi prelaznih metala.

- Budući da brzina reakcije zavisi od broja mesta pogodnih za adsorpciju elektroaktivnih vrsta, može se reći da gustina struje zavisi od površine elektrode. Gustina struje, merena na nekoj geometrijskoj površini može se stoga povećati usled grube obrade i povećanja hrapavosti elektrodne površine. Taj slučaj je suprotan od onog

gde se reakcija odvija pod kontrolom prenosa mase tj. gde se brzina reakcije ne menja s promenom hrapavosti površine.

- Ukoliko se na površini elektrode odvija adsorpcija jonskih i molekulskih vrsta koje uzrokuju inhibiranje formiranja glavnog me uprodukta, brzine elektrokataliti kih reakcija se znatno smanjuju.

Potrebe za elektrokatalizom su jako velike i na njih se nailazi, izme u ostalih, i kod reakcija oksidacije organskih goriva, tj. anodnim reakcijama gorivnih elija za direktnu konverziju hemijske u elektri nu energiju. Kako bi se pove ala energetska efikasnost nekog organskog goriva, npr. metanola, važno je da se njegova oksidacija odvija direktno sve do ugljendioksida i vode, uz što ve u struju izmene, tj. velikom brzinom reakcije, a u blizini ravnotežnog potencijala [31]. Na primer, za oksidaciju metanola željena reakcija je:



pri emu je važno izbe i da polazna reakcija bude:



jer je taj prelaz elektrona termodinami ki nepovoljniji. Stoga je cilj dizajnirati takvu elektrodnu površinu koja bi omogu ila alternativne puteve reakcije, na primer one u kojima je prvi korak:



Takva reakcija zahteva kidanje prili no jake C-H veze, pa su poslednjih godina intenzivirana istraživanja u cilju pronalaženja katalizatora koji bi omogu io dovoljno veliku brzinu i istovremeno ve u gustinu struje za taj proces. Dodatni problemi pri oksidaciji organskih goriva stvaraju se trovanjem površine adsorbovanim ugljenmonoksidom. On se vrsto vezuje za površinu mnogih potencijalnih katalizatora i zato je teško oksidaciju sprovesti sve do ugljendioksida. Vidljivo je da se daljim odstranjivanjem vodonika iz CH<sub>2</sub>OH fragmenta vrši formiranje ugljenmonoksida pa bi

zato uspešni anodni katalizator gorivne ćelije morao imati mehanizam koji će to izbeći. Primenom nekih bimetalnih katalizatora taj problem se moće u znatnoj meri umanjiti.

Iako elektrokatalizatori imaju sve veće u ulogu u elektrohemijskoj tehnologiji trebalo bi ista i da materijali koji se u tu svrhu koriste, osim katalize reakcije od interesa, moraju zadovoljiti i nekoliko dodatnih uslova [32-34]:

- da omogućavaju zadovoljavajuću veliku brzinu odnosno gustinu struje za željenu reakciju pri što nižim nadnaponima;
- da poseduju visoku selektivnost tj. katalizator bi trebalo da inhibira sporedne, a katalizira samo željene reakcije i to bez obzira koja reakcija je termodinamički povoljnija;
- da je moguće njegovo nanošenje u obliku prevlake velike površine na različitim geometrijskim oblicima;
- da su otporni na koroziju u ćeliji pod naponom, pri otvorenom strujnom kolu, kao i pri prekidu strujnog kola;
- da poseduju visoku mehaničku stabilnost;
- da su trajni odnosno održivi tokom vremena.

U poslednje vreme u upotrebi je veliki broj elektrokatalizatora, koji manje ili više efikasno, katalizuju elektrodne reakcije, ali se uglavnom radi o skupim materijalima. Stoga je njihova upotreba u malim količinama, uz zadovoljavajuću stabilnost i delotvornost, od posebne važnosti. Ćesto se katalizatori upotrebljavaju u obliku tankih prevlaka na znatno jeftinijim supstratima kao što su npr. Ti, C, Ni, Al, ili u visoko dispergovanom obliku, npr. Pt dispergovana na ugljeniku. Najčešće tehnike za izradu prevlaka su elektrodpozicija, raspršivanje pod visokim pritiskom, naparavanje pod vakuumom i termalna dekompozicija.

Ovde je bitno reći i da se i danas elektrokatalizatori Ćesto razvijaju empirijskim postupcima jer se malo zna o tome zašto su određeni katalizatori specifični za neke reakcije. Međutim, poznato je da postoji nekoliko faktora koji određuju elektrokatalitičku aktivnost nekog materijala odnosno katalizatora. Najpre, zaključeno je, da adsorpcija igra određenu ulogu i da je jača veza između adsorbenta i površine supstrata određujuća i da je najčešće najpovoljnija srednja jačina te veze. Zato, katalizator mora imati elektrone i/ili nepopunjene orbitale odgovarajuće energije sa kojima moće formirati veze odgovarajuće jačine. Pretpostavka je da slabija veza

izme u reaktanta i površine može biti značajno korisna za inicijalni stupanj adsorpcije. Pri tome naravno, sve u velikoj mjeri zavisi i od postojanja i dostupnosti pogodnih energetskih nivoa u katalizatoru. Tako je jasno da je elektronska struktura materijala, od kojeg je elektrokatalizator izrađen, osnovni faktor koji određuje njegovu aktivnost za datu elektrohemijsku reakciju. Uzimaju i sve te uslove u obzir, ne udi činjenica da gotovo svi elektrokatalizatori sadrže prelazne metale ili njihove jone.

Geometrijski faktori [33,34], naročito razmaci izme u susednih aktivnih mesta na površini elektrokatalizatora, mogu bitno uticati na:

- verovatno u adsorpcije velikih molekula na više mesta;
- kinetiku reakcija izme u dve vrste adsorbovane na površini;
- kinetiku kidanja veza kada su dva fragmenta adsorbovana na površini.

Usklađeni mehanizam u ovom poslednjem slučaju, u kom bi pucanje veza istovremeno bilo potpomognuto formiranjem veza s površinom, trebalo bi da značajno pospeši brzinu pucanja veza.

### **1.3.1. Kataliza reakcija oksidacije malih organskih molekula**

Jedan od uspešnijih načina na koji se može poboljšati elektrokatalitička aktivnost elektrode za reakciju oksidacije metanola ili etanola jeste modifikacija površine elektrode nekim drugim metalom [35,36]. To poboljšanje dobijanjem bimetalne površine se ostvaruje bifunkcionalnim mehanizmom ili elektronskim efektom, a u nekim slučajevima i kombinacijom oba efekta [36,37].

Za modifikaciju površine elektrode drugim metalom koriste se različite metode. Tako npr. PtRu, inače najefikasniji katalizator za oksidaciju metanola u kiseloj i alkalnoj sredini, može biti pripremljen elektrodpozicijom rutenijuma, naparavanjem u ultravisokom vakuumu ili spontanom deponovanjem na različitim platinskim podlogama kao i nanošenjem PtRu katalizatora na neku od ugljeničnih elektroda [38-42].

Iako paladijum pokazuje znatno nižu aktivnost za reakciju elektrooksidacije metanola u alkalnoj sredini u odnosu na platinu, kombinacija ova dva metala pripremljena na nekoliko različitih načina pokazala je bolju aktivnost od iste platine [43-45].

I u slučaju paladijuma, kao anodnog materijala, u kombinaciji sa drugim metalima pokazano je izvesno poboljšanje njegove aktivnosti za nekoliko različitih reakcija [46-54]. Tako npr. reakcija elektrooksidacije etanola i glukoze postaje efikasnija na bimetalnoj površini PdRh katalizatora nanetog na ugljeni nu osnovu [55,56].

Drugi način povećanja efikasnosti bi bio upotreba odgovarajućeg elektrolita, pa je tako prelaskom na alkalne elektrolite postignuto izvesno poboljšanje. Prelaskom na upotrebu alkalnih elektrolita otvorena je i mogućnost korišćenja većeg broja materijala za izradu elektroda, jer je većina njih postojanija u baznoj nego u kiselj sredini, a mnogi od njih pokazuju mnogo bolju aktivnost, za datu reakciju, u baznim nego u kiselim elektrolitima [16-19]. Shodno tome, u ovom istraživanju sve reakcije elektrooksidacije malih organskih molekula su ispitivane u alkalnom elektrolitu odnosno 0,1 M rastvoru kalijum-hidroksida (KOH).

### **1.3.2. Spontana depozicija**

Za modifikovanje površine elektrode može se koristiti i spontana depozicija nekog metala na površinu supstrata odnosno elektrode. Do spontane depozicije dolazi dovođenjem elektrodne površine u kontakt sa rastvorom koji sadrži jone stranog metala pri čemu dolazi do promene potencijala otvorenog kola metalne elektrode u odnosu na potencijal u odsustvu stranog metala. U tom slučaju spontana depozicija metalnih jona na površini elektrode je posledica postojanja razlike elektrohemijskih potencijala, odnosno kada je elektrohemijski potencijal elektrode manji od elektrohemijskog potencijala rastvora.

Spontana depozicija, kao metoda modifikacije elektrodne površine, je izabrana jer omogućava vrlo brzo dobijanje modifikovane površine elektrode i samim tim brz prelazak na ispitivanje eventualnog elektrokatalitičkog efekta za ispitivani elektrohemijski sistem. Pri tome različite nanostrukture deponovanog metala na površini elektrode se dobijaju menjaju i samo vreme deponovanja iz rastvora metala odgovarajuće koncentracije [57].

Dakle može se reći da spontana depozicija, kao način modifikacije elektrode, predstavlja vrlo korisnu metodu u elektrokatalizi, jer je veoma brz i prilagodljiv.

jednostavan na in može dati rezultat koji može biti smernica za dalje i eventualno opširnije istraživanje i razvoj efikasnog katalizatora za odgovaraju u elektrodnu reakciju.

#### **1.4. Specifi na adsorpcija organskih molekula**

U vodenim rastvorima do adsorpcije organskih molekula na površinu metalne elektrode dolazi samo u slučaju kada se molekuli vode na površini zamenjuju organskim molekulima, koji najčešće imaju manji dipolni moment. Do adsorpcija organskih molekula najčešće dolazi u blizini ili na potencijalu nultog naelektrisanja jer je tada električno polje najslabije. Sa porastom jačine polja molekuli vode zbog većeg dipolnog momenta počinju da potiskuju organske molekule iz dvojnog električnog sloja. Prisustvo adsorbovanih organskih molekula utiče na dielektričnu konstantu dielektrika u Helmholtzovom dvojnog sloju pa adsorpcija stoga utiče i na vrednost kapaciteta. Na pozitivnijim i negativnijim potencijalima od potencijala nultog naelektrisanja, tj. sa povećanjem viška naelektrisanja povećava se jačina polja u dvojnog sloju. Pod tim uslovima se količina adsorbovanih molekula smanjuje sve do konačne desorpcije [58].

Adsorpcija je složen i vrlo značajan proces u elektrohemijским sistemima. Adsorbovane vrste na elektrodnoj površini mogu uzrokovati znatne promene u brzini reakcija kao i u mehanizmima ili čak produktima reakcija. Ti efekti su jako bitni kako u teorijskoj tako i primenjenoj elektrohemiji.

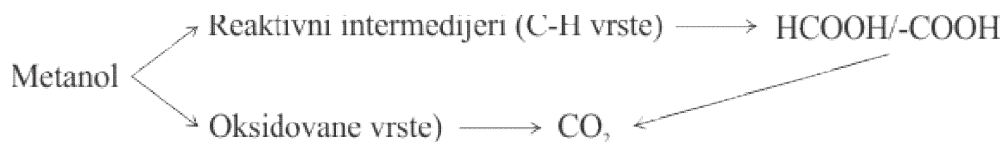
#### **1.5. Oksidacija malih organskih molekula**

##### **1.5.1. Elektrooksidacija metanola**

Metanol odnosno metil-alkohol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) je najprostiji alkohol. Iako je otrovan zauzima vrlo važno mesto u savremenoj industrijskoj proizvodnji, možda najvažnije u odnosu na druge alkohole. Poput drugih alkohola dobija se relativno jednostavnim i jeftinim procesima iz biomase dostupne u velikim količinama. Koristi se i kao pogonsko gorivo u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem, a zbog velike gustine energije, po kojoj je na drugom mestu odmah iza etanola, naročito je interesantan kao gorivo u

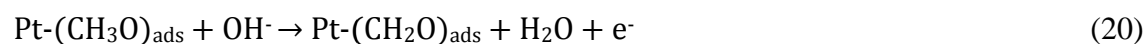
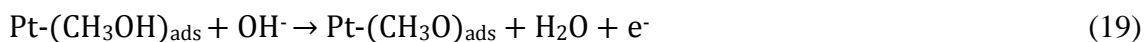
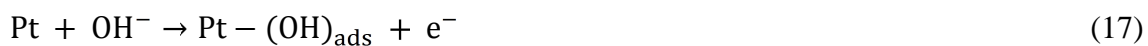
gorivnim elijama. Metanol, ina e može da se iskoristi i kao sirovina za dobijanje vodonika koji može biti upotrebljen kao gorivo u vodoni nim gorivnim elijama. Me utim u tom slu aju potrebno je uz gorivnu eliju konstruisati i sistem za dobijanje vodonika iz metanola putem „reforming” procesa, tj. reformer. U direktno metanolskim gorivnim elijama, hemijska energija metanola se putem reakcije direktne elektrooksidacije do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O konvertuje u elektri nu energiju, ime se eliminiše upotreba reformera potrebnih za dobijanje vodonika. Na taj na in se pojednostavljuje tehnologija i konstrukcija gorivnih elija a samim tim se dobija jeftinije rešenje.

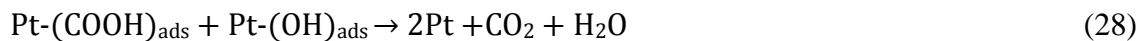
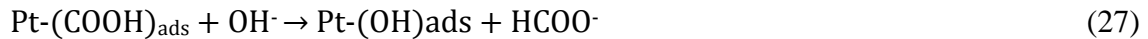
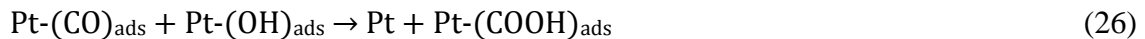
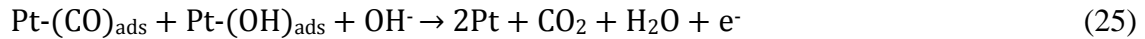
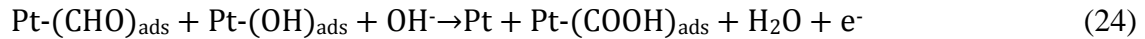
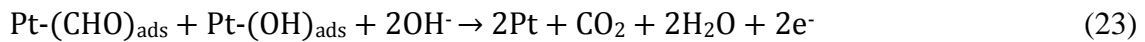
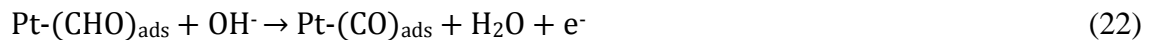
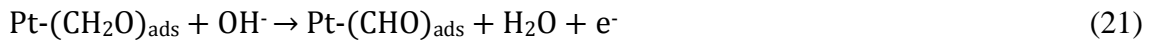
Mehanizam reakcije oksidacije metanola, bitan za razumevanje funkcionisanja i poboljšanje performansi direktno metanolskih gorivnih elija, je izu avan kako u kiseloj tako i u alkalnoj sredini i to uglavnom na površini platinske elektrode, za ovu reakciju ina e najaktivnijem istom metalu. Pokazano je da je za obe sredine, kiselu i alkalnu, karakteristi an tzv. „dual-path” mehanizam (slika 1.2.). Elektrooksidacija metanola u alkalnom elektrolitu podrazumeva adsorpciju metanola i metanolskih vrsta kao i OH<sup>-</sup>-jona na površini elektrode. Reakcija se odvija kroz seriju uzastopnih reakcionih koraka uklju uju i parcijalnu oksidaciju transferom elektrona do formiranja razli itih adsorbovanih vrsta.



**Slika 1.2.** Šematski prikaz mehanizma reakcije elektrooksidacije metanola

Ove vrste dalje reaguju sa adsorbovanim hidroksilnim jonom do formiranja ugljendioksida. Mehanizam reakcije se može predstaviti nizom jedna ina [17]:





Elektrooksidacija metanola na platinskoj elektrodi u alkalnom elektrolitu se može odvijati karbonatnim ili formatnim putem, uključujući i veliki broj adsorbovanih intermedijera i neželjenih produkata nastalih tokom samog procesa elektrooksidacije [17,18,59,60]. Ukupna reakcija oksidacije metanola karbonatnim putem:



vodi do oslobađanja 6 elektrona i formiranja vode i karbonata kao krajnjeg proizvoda reakcije, podrazumevaju i intenzivnu adsorpciju CO tokom reakcionih koraka, koji usporava dalji proces oksidacije blokiranjem površine elektrode [17,18]. Drugi, formatni reakcioni put, predstavljen jednačinom:



uključuje takođe nekoliko reakcionih koraka uz adsorpciju formaldehida i formiranje formatnog jona i vode kao konačnih produkata reakcije i oslobađanje 4 elektrona [59,60].



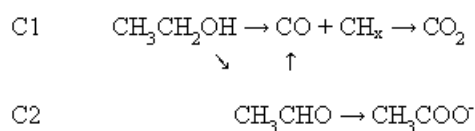
### 1.5.2. Elektrooksidacija etanola

Etanol ili etil-alkohol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) je organsko jedinjenje iz grupe alkohola koje ima veoma rasprostranjenu i raznoliku upotrebu. Primenjuje se u različite svrhe u industriji i drugim delatnostima, a i u svakodnevnom životu ljudi. Što se tiče upotrebe etanola kao izvora energije treba naglasiti da je spektar mogućnosti jako širok. Osim što je već u upotrebi kao gorivo ili kao dodatak gorivu za motore sa unutrašnjim sagorevanjem, može se, kao molekul bogat vodonikom, koristiti i kao sirovina za njegovu proizvodnju. Spada među najperspektivnije kandidate za gorivo koje bi se moglo indirektno ili direktno koristiti u gorivnim ćelijama [61-63].

Među ispitivanim malim organskim molekulima, potencijalnim gorivima za upotrebu u gorivnim ćelijama, etanol se naročito ističe kao gorivo sa najvećom gustinom energije, niskom toksičnošću i ekonomskoj isplativosti jer se dobija relativno prostim procesima fermentacije iz praktično neograničene količine biomase [64-66]. Iz tih razloga u poslednje vreme je intenzivirano istraživanje reakcije elektrooksidacije etanola.

Etanol se u gorivnim ćelijama DEFC tipa, na anodi direktno oksiduje do  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ , uz razmenu 12 elektrona, pri čemu nastaje veliki broj intermedijera i neželjenih produkata adsorbovanih na površini anode [67-69]. Mehanizam oksidacije etanola u baznoj sredini je veoma detaljno istraženo na polikristalnim elektrodama zlata [70,71], platine [72,73] i paladijuma [74-78].

Mehanizam reakcije elektrooksidacije etanola u alkalnoj sredini je u slučaju sve tri elektrode vrlo složen i odvija se preko nekoliko stupnjeva. Postoje dva različita reakciona puta (mehanizma) nazvana C1 i C2 put (slika 1.3.).



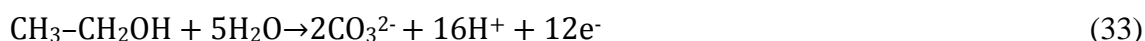
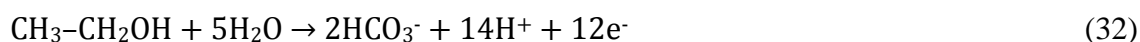
Slika 1.3. Šematski prikaz mehanizma reakcije elektrooksidacije etanola

Odvijanje reakcije oksidacije etanola preko C1 mehanizma podrazumeva nastanak velikog broja jako adsorbovanih vrsta kao što su CO i različiti karbohidratni

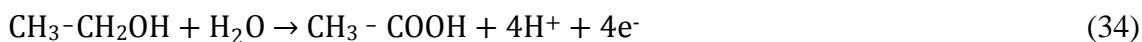
CH<sub>x</sub> fragmenti uz oslobađanje 12 elektrona. Prisustvo adsorbovanih vrsta na površini elektrode dalje prouzrokuje njeno deaktiviranje tako da se smatraju neželjenim produktima tzv. trova ima. U slučaju C2 reakcionog puta, zbog visoke energije kidanja C-C veze, nastaje velika količina delimično oksidovanih produkata kao što su acetaldehid, acetatna kiselina ili acetat uz oslobađanje 4 ili 2 elektrona.

Na osnovu brojnih i opsežnih istraživanja, predložen je dualni mehanizam reakcije elektrooksidacije etanola na platini ili paladijumu u kiselom ili baznom elektrolitu, koji se može predstaviti jednačinama [79]:

Za C1 reakcioni put:



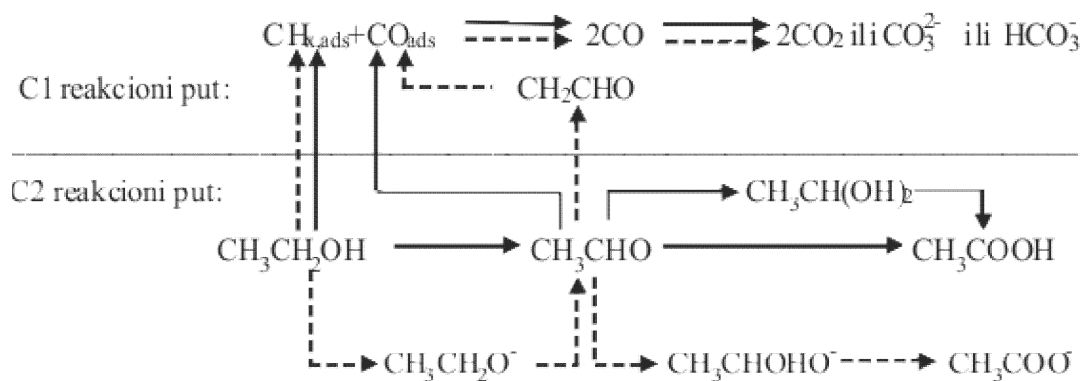
Za C2 reakcioni put:



Ni danas nije najjasnije da li se i u kojoj meri predloženi mehanizam oksidacije etanola na platini u kiselom sredini može prihvatiti i primeniti i u alkalnoj sredini.

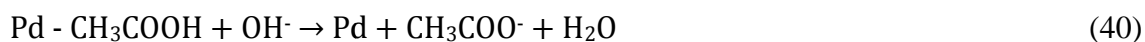
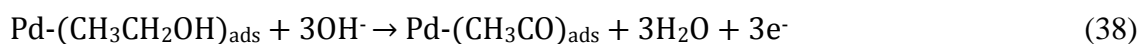
Međutim, Koper sa saradnicima je pokazao da aktivnost reakcije oksidacije etanola raste sa porastom pH vrednosti elektrolita iznad 10 [72,79,80]. Na osnovu tih istraživanja predložen je detaljan mehanizam elektrooksidacije etanola u elektrolitu sa pH < 6 i pH > 10 (slika 1.4.) [79].

Slika 1.4 predstavlja šemu mehanizma reakcije elektrooksidacije etanola u zavisnosti od pH elektrolita. Ona takođe sadrži prikaz mogućih formiranih intermedijera reakcije oksidacije etanola kao i uticaj pH elektrolita na njihovu stabilnost i reaktivnost. Pune strelice predstavljaju mehanizam reakcije u elektrolitima sa niskim pH, dok se isprekidane strelice odnose na mehanizam reakcije oksidacije etanola u baznim sredinama.



**Slika 1.4.** Šematski prikaz reakcionog puta elektrooksidacije etanola u zaviznosti od pH elektrolita

U nezavisnim istraživanjima, Liang i Nguyen sa svojim saradnicima su predložili sledeći mehanizam reakcije oksidacije etanola na paladijumu u alkalnoj sredini [74,81]:



Različitim eksperimentalnim tehnikama, kao što su Differential Electrochemical Mass Spectrometry (DEMS) ili Attenuated Total Reflection Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (ATR-SEIRA) je pokazano da C2 reakcioni put dominira na nižim a C1 na višim potencijalima [75,77].

## 2. Eksperimentalne tehnike

U ovom odeljku je dat kratak opis na ina na koji su dobijene modifikovane elektrode, eksperimentalnih tehnika koriš enih za karakterizaciju površine elektroda kao i elektrohemijских tehnika koriš enih za elektrohemijску karakterizaciju i ispitivanje reakcija oksidacije malih organskih jedinjenja. Elektrode su pripremane spontanom depozicijom, nakon ega su okarakterisne mikroskopijom atomskih sila, elipsometrijom, rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom i cikličnom voltametrijom. Reakcije su ispitivane cikličnom voltmetrijom i hronoamperometrijom. Tako e je dat i spisak hemikalija koriš enih u eksperimentalnom radu.

### 2.1. Priprema elektroda

Kao radne elektrode, odnosno supstrati za spontanu depoziciju Pd, Rh ili Ru, koriš ene su rotiraju e Pt(poly) i Pd(poly) disk elektrode pre nika 5 mm (Pine Instruments).

Pre svakog merenja, radne elektrode su elektrohemijски polirane radi dobijanja iste površine elektrode. Elektrohemijско poliranje Pt(poly) elektrode je vršeno oksidacijom elektrodne površine na visokim potencijalima (oko 2,3 V) u rastvoru 1 M HClO<sub>4</sub>, ime se uklanjaju eventualno prisutne ne isto e. Zatim se formirani oksid rastvara uranjanjem elektrode u 10-postotni rastvor HCl na potencijalu otvorenog kola. Poslednji korak tokom elektrohemijskog poliranja je intenzivno izdvajanje vodonika na površini elektrode u rastvoru 1 M HClO<sub>4</sub>, kojim se vrši uklanjanje hloridnih anjona kao i eventualnih ne isto a zaostalih tokom rastvaranja oksida u 10-postotnoj HCl. Svi koraci su ponavljani nekoliko (2-3) puta uzastopno u okviru svake pojedina ne pripreme radi temeljnog iš enja elektroda.

Elektrohemijско poliranje Pd(poly) elektrode je vršeno u nevodnom rastvoru 0.5 M LiCl i 0.2 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> u metanolu na potencijalu od 50,0 V [82]. Ovakav na in poliranja elektrode se primenjuje da bi se izbeglo formiranje visokovalentnih teško rastvornih oksida paladijuma i apsorpcija vodonika, što bi dovelo do neželjenog hrapavljenja elektrodne površine.

### 2.1.1. Priprema Pd/Pt(poly)

Za pripremu deponuju eg rastvora koriš ena je sumporna kiselina visoke isto e (Merck) i paladijum (II) hlorid (Alfa Aesar). Osnovni radni rastvor napravljen je rastvaranjem granula kalijum hidroksida (Merck) u Millipure vodi. rastvor je deoksigenovan produvavanjem gasovitog azota isto e 99,999% (Messer). Metanol (Merck), formaldehid (Merck) i gasoviti ugljenmonoksid visoke isto e (Messer) su koriš eni za elektrohemijska merenja.

Platinska polikristalna disk elektroda je modifikovana spontanom deponovanjem paladijuma uranjanjem elektrode u rastvor za deponovanje, dobijen rastvaranjem paladijum (II) hlorida u sumpornoj kiselini (1 mM PdCl<sub>2</sub> + 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), na potencijalu otvorenog kola u trajanju od 1, 3, i 30 minuta. Pre svakog eksperimenta elektroda je elektrohenijski polirana u rastvoru perhlorne kiseline a na isti na in je uklanjan i depozit paladijuma nakon izvršenog merenja.

Provera i potvrda isto e pripremljenih radnih elektroda je vršena pre svakog eksperimenta cikl nom voltametrijom u osnovnom kiselom baznom elektrolitu (0,1 M KOH).

### 2.1.2. Priprema Rh/Pd(poly)

Spontano deponovanje rodijuma na površinu polikristalne paladijumske elektrode vršeno je uranjanjem elektrode u rastvor 1 mM hidratisanog rodijumhlorida i 0,05 M sumporne kiseline (1 mM RhCl<sub>3</sub>xH<sub>2</sub>O + 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) na potencijalu otvorenog kola a u trajanju od 1, 3, 30 i 60 minuta. Posle svakog deponovanja elektroda je ispirana vodom (Milli-pure water). Elektrohemijsko poliranje elektrode vršeno je pre i posle svakog merenja u nevodenom rastvoru, dobijenom rastvaranjem litijumhlorida i magnezijumperhlorata u metanolu (0.5 M LiCl + 0.2 M Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH).

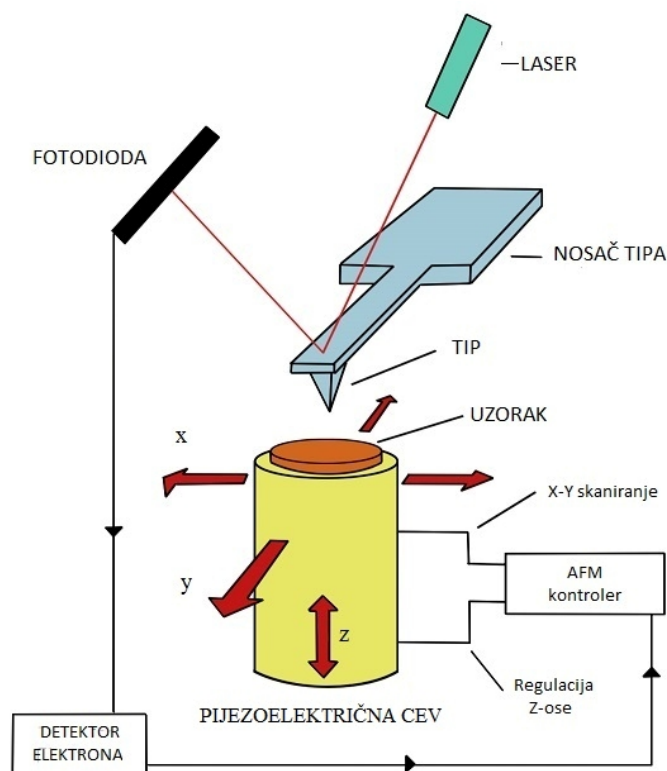
### 2.1.3. Priprema Ru/Pd(poly)

Spontano deponovanje rutenijuma na površinu polikristalne paladijumske elektrode vršeno je uranjanjem elektrode u rastvor 1 mM RuCl<sub>3(aq)</sub> + 0.05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na potencijalu otvorenog kola a u trajanju od 1, 3 i 30 minuta. Posle svakog deponovanja

elektroda je ispirana vodom (Milli-pure water). Elektrohemijsko poliranje elektrode, kao i u predhodnom slučaju vršeno je pre i posle svakog merenja u nevodenom rastvoru litijum hlorida i magnezijum perhlorata u metanolu.

## 2.2. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

Mikroskop atomskih sila pripada grupi mikroskopa sa skenirajućom sondom. Njegov rad zasniva se na merenju molekularnih sila između atoma vrha merne sonde (tipa) i atoma ispitivanog uzorka (slika 2.1.).



**Slika 2.1.** Šematski prikaz principa rada mikroskopa atomskih sila

Merenje se vrši od tačke do tačke, nakon čega se podaci svih ispitivanih tačaka objedinjuju u snimak površine. Ovom izuzetno preciznom metodom vizuelizacije postignuta je rezolucija snimanja od nekoliko pikometara, čime je omogućeno snimanje uzoraka u atomskoj rezoluciji.

Princip rada AFM se zasniva na merenju intenziteta nepolarnih me umolekulskih interakcija. Intenzitet ovih sila zavisi od rastojanja između atoma ija se interakcija meri, što omogućava da se merenjem intenziteta sile, odredi ta no rastojanje između atoma uzorka i atoma skeniraju e sonde [83].

Režimi snimanja AFM-om klasifikuju se na osnovu rastojanja i sile između vrha (tipa) i uzorka tokom snimanja. S obzirom da između molekula deluju odbojne sile na malom rastojanju (<1 nm) i privlačne, van der Waals sile na većim rastojanjima (<100 nm), zavisno od o ekivane sile između uzorka i vrha, u osnovi možemo razlikovati nekoliko režima rada ovog mikroskopa.

Ako je sila između vrha i uzorka odbojna i ako je vrh neprekidno u kontaktu sa uzorkom, mikroskop radi u kontaktnom režimu. Sila koja deluje između atoma vrha i uzorka, je uravnotežena elasti nom silom koja nastaje savijanjem gredice. Gredice koje se koriste u kontaktnom režimu imaju relativno malu krutost, što omogućava visoku osetljivost i na taj na in se može izbje i nepoželjan uticaj vrha na uzorak [84].

Ako se između uzorka i vrha javlja privlačna sila, pri emu vrh nikada ne doti e uzorak, ovakav režim rada mikroskopa se naziva bezkontaktni. Gredica osciluje iznad površine uzorka sa frekvencijom nešto ve om od rezonantne. Tokom snimanja menja se rezonantna frekvencija i amplituda oscilovanja, na osnovu ega se dobija topografska slika. Beskontaktni režim odlikuju promenljiva sila i manja rezolucija, ali je nedestruktivan [85].

Da bi se izbegla destrukcija uzorka, veoma esto se koristi i tapkaju i (tapping) mod, u kojem su oscilacije gredice pobu ene u blizini rezonantne frekvencije, sa amplitudom od 10 – 100 nm . Gredica prilazi površini tako da u donjem delu oscilacija vrh dolazi u kontakt sa površinom uzorka. Drugim re ima, gredica periodi no dodiruje površinu. Tokom skeniranja, snimaju se promene amplitude i faze oscilacija gredice [86].

*Phase Imaging* mod se koristi za uzorke sa magnetnim i elektri nim svojstvima. Kada vrh vibrira, on dodiruje površinu uzorka i tada dolazi do pojave ne samo odbojnih, ve i adhezivnih, kapilarnih i drugih sila. Zna i da se interakcija vrha sa uzorkom ne ogleda samo u frekvenciji, ve i u faznom pomeraju, koji se javlja kada površina uzorka nije homogena. Distribucija faznog pomeraja tokom procesa snimanja površine uzorka odražava raspodelu karakteristika materijala uzorka. Ovakav na in

rada, kada se tokom procesa snimanja registruje fazni pomeraj, je veoma koristan za istraživanje svojstava materijala odnosno ispitivane površine [84].

Uzimaju i u obzir opisane modove rada sa jedne strane, i potrebe opisa tj. karakterizacije dobijenih bimetalnih površina sa druge strane, kao najpogodniji, odabran je tapkaju i na in rada, kojim je omogu eno istovremeno snimanje i topografskih i faznih slika. Ovim na inom snimanja, tako e je izbegnuta i mogu nost narušavanja strukture depozita. Dobijene nanostrukture su karakterisane ex-situ na mikroskopu atomskih sila Multimode Quadrex SPM sa NanoScope IIIe kontrolerom (Veeco Instruments, Inc.) uz koriš enje komercijalnog Veeco RFESP AFM tipa (NanoScience Instruments, Inc.). Programi Veeco NanoScope III i WSxM koriš eni su za obradu i analizu dobijenih slika. Topografska i fazna slika, dobijane su simultano sa razli itih delova površine svake od elektroda. Iz topografskih slika odre ivana je topografija, hrapavost i dimenzije deponovanih nanoostrva, dok je hemijska struktura površine elektroda i pokrivenost u procentima odre ena na osnovu odgovaraju e fazne slike. Pri odre ivanju hrapavosti kao parametar koriš eno je srednje odstupanje od centralne linije definisano jednačinom [87]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (41)$$

gde  $L$  predstavlja ukupnu dužinu na kojoj se vrši ispitivanje,  $z$  visinu, i  $x$  dužinu koje je tip prešao do merenja u datoj ta ki.

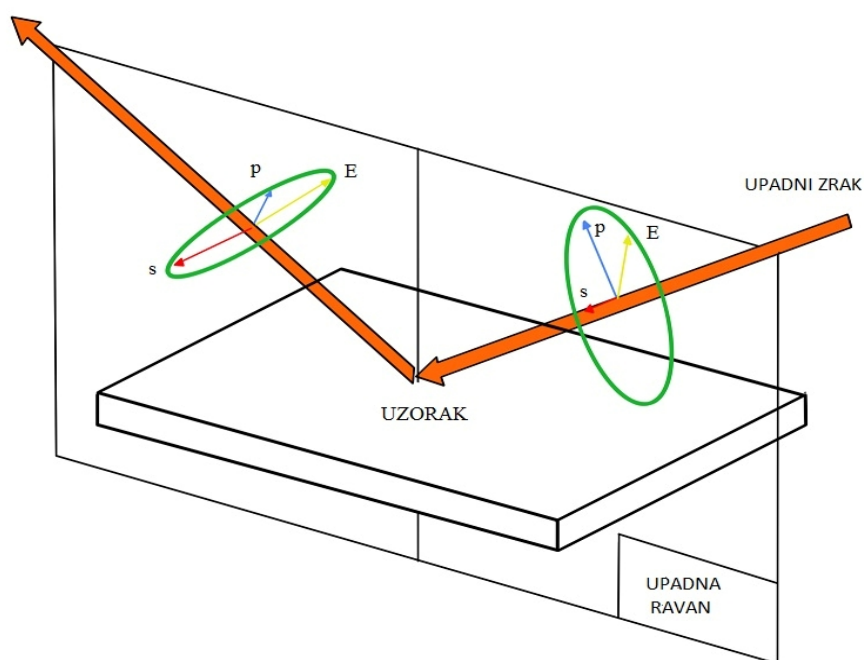
Zbog nemogu nosti koriš enja rotiraju ih disk elektroda, usled njihovog oblika i dimenzija, za svrhu karakterizacije mikroskopijom atomskih sila koriš ene su cilindri ne (MaTeck) Pt(poly) i Pd(poly) elektrode pre nika 12 mm i visine 3 mm. Pred svako od snimanja mikroskopom atomskih sila, svaka od elektroda je posebno pripremana na ve opisane na ine.

### 2.3. Elipsometrijska spektroskopija

Elipsometrijska spektroskopija je opti ka eksperimentalna tehnika odre ivanja svojstava površine materijala i tankih slojeva (filmova). Elipsometrijom se meri promena polarizacije zraka svetlosti prilikom refleksije od površine uzorka. U



zavisnosti od pravca oscilovanja elektri nog polja svetlost može biti p- i s-polarizovana. Kod p-polarizacije, elektri na polja upadnog i reflektovanog zraka osciluju u istoj ravni odnosno upadnoj ravni, dok kod s-polarizacije, ova elektri na polja osciluju normalno na upadnu ravan. Upadno zra enje je uvek linearno polarizovano, što zna i da je fazna razlika izme u  $p$ - i  $s$ -polarizovane svetlosti nula. Svetlost koja je reflektovana sa površine uzorka je elipti no polarizovana odnosno postoji fazna razlika . Princip rada elipsometra je prikazan na slici 2.2.:



**Slika 2.2.** Šematski prikaz principa rada elipsometra

Promena polarizacije se predstavlja elipsometrijskim uglovima  $\psi$  i  $\Delta$ . Ovi uglovi su povezani sa Fresnelovim kompleksnim koeficijentima refleksije preko osnovne jednačine elipsometrije:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (42)$$

gde  $r_p$  predstavlja Fresnelov koeficijent refleksije,  $r_p$  je kompleksni koeficijent refleksije za svetlost polarizovanu paralelno sa upadnom ravni, dok je  $r_s$  kompleksni koeficijent

refleksije za svetlost polarizovanu normalno na upadnu ravan. Ugao može imati vrednost od  $0^\circ$  do  $90^\circ$  i predstavlja promenu amplitude polarizovane svetlosti, dok ugao predstavlja faznu promenu polarizacije svetlosti i ima vrednosti od  $0^\circ$  do  $360^\circ$ .

Dodatna karakterizacija nanoostrva, deponovanih na odgovaraju im polikristalnim elektrodama, vršena je i elipsometrijski (HORIBA Jobin Yvon UVISEL iHR32) sa monohromatorom opsega talasnih dužina od 250 do 850 nm (1,5 do 4,8 eV) i korakom snimanja od 0,1 eV. Korišćen je snop zračenja dijametra 1 mm pod uglom od  $70^\circ$ . Svi optički spektri su snimani ex-situ odmah nakon spontanog deponovanja i pri istim uslovima za svaku od elektroda. Obrada dobijenih podataka, na osnovu kojih je određivana usrednjena visina depozita, izvršena je komercijalnim programom za obradu podataka Delta Psi 2. Standardno fitovanje eksperimentalno izmerenih intenziteta signala  $I_S$  i  $I_C$  je urađeno prema jednačinama:

$$I_S = \sin(2\Psi)\sin(\Delta) \quad (43)$$

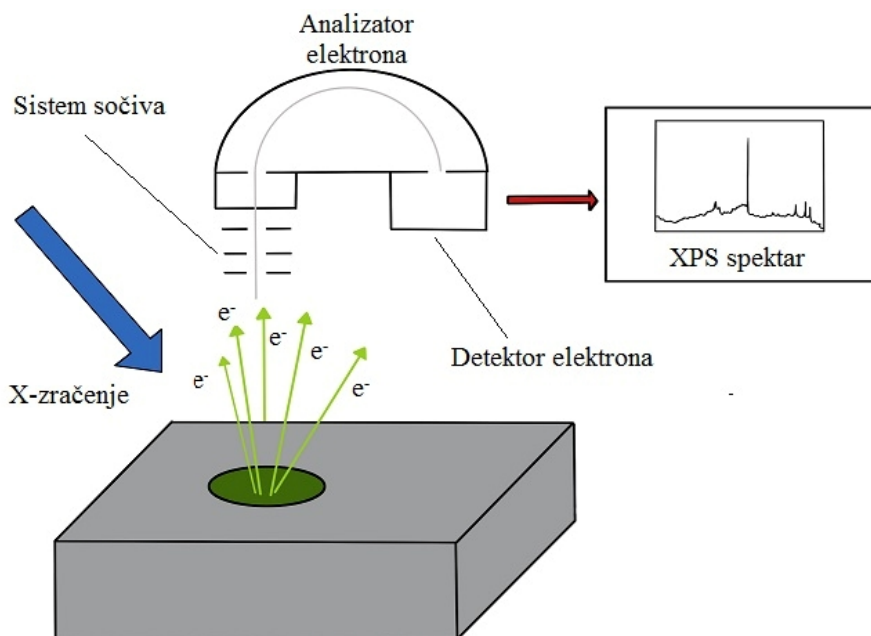
$$I_C = \sin(2\Psi)\cos(\Delta) \quad (44)$$

pri čemu se dobija eksplicitna zavisnost indeksa prelamanja i koeficijenta ekstinkcije od talasne dužine [88].

#### 2.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija je spektroskopska tehnika koja služi za određivanje atomskog sastava, empirijske formule, hemijskog i elektronskog stanja elemenata koji se nalaze unutar datog materijala. To je inače tehnika površinske hemijske analize, koja se koristi u analizi hemije površine materijala i to najčešće za određivanje atomskog sastava površine, hemijskog ili elektronskog stanja svakog elementa na površini, empirijske formule istih materijala, elemenata koji su kontaminirali površinu. Dalje, metodom profilisanja linije ili tzv. mapiranjem može se odrediti i uniformnost sastava površine, a profilisanjem po dubini i uniformnost sastava u funkciji jonskog snopa za nagrizanje [89].

XPS spektri se dobijaju izlaganjem površine ispitivanog materijala snopu rendgenskog zračenja, pri čemu se istovremeno mere kinetičke energije i broj elektrona koji se emituju iz površinskog sloja materijala. Uređaj za rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju radi pod uslovima visokog vakuuma i šematski je predstavljen na slici 2.3.:



**Slika 2.3.** Šematski prikaz principa rada rendgenskog fotoelektronskog spektrometra

Tipičan XPS spektar je u stvari dijagram broja detektovanih elektrona predstavljenih na ordinatnoj osi u odnosu na energiju veze registrovanih elektrona predstavljenoj na apscisi. Svaki element proizvodi karakterističan skup pikova kojima odgovaraju karakteristične vrednosti energija veze, koje direktno identifikuju svaki element koji postoji na površini materijala koji se analizira. Svakom od ovih karakterističnih pikova pripisuje se i odgovarajuća elektronska konfiguracija određenog atoma.

Karakterizacija modifikovanih elektroda izvršena je i uređajem za rendgensku fotoelektronsku spektroskopiju SPECS System sa XP50M izvorom X-zračenja fokusa 500 i PHOIBOS 100/150 analizatorom. Korišćena je  $AlK\alpha$  linija (1486,74 eV) na 12,5 kV i 32 mA. Svi XPS spektri su snimani u visokom vakuumu reda veličine od  $3 \cdot 10^{-6}$  do

$2 \cdot 10^{-7}$  Pa. Programi, korišteni za prikupljanje i obradu spektara, su SpecsLab i CasaXPS. Identifikacija linija izvršena je na osnovu tablica njihovih podataka.

## 2.5. Ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija je elektrohemijska tehnika gotovo nezaobilazna u skoro svim elektrohemijskim istraživanjima. Naročito se koristi u proučavanju kinetike i elektrokatalize elektrohemijskih reakcija jer se veoma brzo mogu dobiti informacije o termodinamici oksido-redukcionih procesa, kinetici heterogenih reakcija sa prenosom elektrona ili o adsorpcionim procesima. Ciklična voltametrija podrazumeva linearnu promenu potencijala elektrode, odgovarajućom brzinom skeniranja, od zadate početne vrednosti potencijala do neke krajnje i povratak sa krajnje na početnu vrednost potencijala. Pri tome potenciostat meri strujni odgovor elektrode i vrši snimanje grafika zavisnosti jačine struje od potencijala. Dobijeni dijagram te zavisnosti se naziva ciklični voltamogram [90].

Ciklična voltametrija je korišćena za elektrohemijsko karakterisanje dobijenih bimetalnih površina u 0,1 M KOH. Reakcije elektrooksidacije etanola, metanola i odgovarajućih intermedijera su takođe ispitivane ovom tehnikom. Elektrohemijska merenja su izvršena u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji, gde je platinska žica služila kao pomoćna, a Ag/AgCl, (3 M KCl) kao referentna elektroda. Sve vrednosti potencijala navedene u tezi su izražene u odnosu na korišćenu referentnu elektrodu.

Pre snimanja osnovnog voltamograma, bimetalne elektrode su držane na odgovarajućem potencijalu u trajanju od 15 minuta, u cilju stabilizacije depozita i njegovog prevođenja u metalno stanje odnosno redukcije eventualno prisutnih oksida odgovarajućeg depozita. Na taj način postignuto je i jače vezivanje depozita za površinu odgovarajuće elektrode odnosno korišćenog supstrata. Ovi potencijali su birani tako da se na njima ne odigravaju elektrohemijski procesi koji bi mogli dovesti do promene strukture depozita. Voltamogrami svih osnovnih i bimetalnih elektroda su snimani pri brzini promene potencijala od  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 2.6. Hronoamperometrija

Hronoamperometrija je elektrohemijska tehnika ispitivanja elektrodne kinetike koja se zasniva na skokovitom odnosno pulsnom polarizovanju elektrode na određenu konstantnu vrednost potencijala, a meri se njime prouzrokovana struja u funkciji vremena. Funkcija koja opisuje promenu struje tokom vremena pod uslovima konstantnog pulsno zadatog potencijala, zove se hronoamperometrijska kriva. Pri snimanju hronoamperometrijske krive elektroda se gotovo trenutno, u intervalu reda mikrosekunde, dovodi na zadatu vrednost potencijala koji se zatim održava na konstantnoj visini. Strujni odgovor elektrode na zadati potencijal zavisi od tipa elektrodne reakcije ali i od visine naponskog signala [91].

Hronoamperometrijske krive, predstavljene u ovoj tezi, snimane su u odgovarajućim rastvorima na odabranim vrednostima potencijala u trajanju od 30 do 120 minuta, u zavisnosti od tipa ispitivane reakcije.

Sva elektrohemijska merenja i obrada dobijenih rezultata su izvršena na potenciostatu Pine Instruments AFCEBP1. Za ispitivanje reakcije oksidacije metanola i etanola korišćeni su njihovi 0,4 M rastvori u 0,1 M kalijum-hidroksidu, dok su za ispitivanje reakcije oksidacije odgovarajućih intermedijera korišćeni 0,2 M rastvori acetaldehida ili formaldehida u 0,1 M kalijum-hidroksidu.

CO stripping-voltometrija vršena je nakon uvođenja ugljenmonoksida u rastvor 0,1 M kalijum-hidroksida u trajanju od 10 minuta na potencijalu od -0,50 V i njegovog uklanjanja iz rastvora prodivljanjem azota u trajanju od 20 minuta. Sve vrednosti gustina struja su izražavane u odnosu na elektrohemijski aktivnu površinu radnih elektroda, koje su izračunavane na osnovu rezultata dobijenih CO stripping-voltametrijom.

## 2.7. Korišćene hemikalije

Rastvor za elektrohemijsko poliranje Pt(poly) elektrode pripreman je od ultra čistih HClO<sub>4</sub> (Merck) i HCl (Merck) kiselina, kao i Milli-pure voda otpornosti 18 MΩ cm<sup>-1</sup>. Za elektrohemijsko poliranje Pd(poly) korišćeni su LiCl (Fisher UK) i Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Fisher UK) rastvoreni u metanolu (Merck).

Za elektrohemijsku karakterizaciju osnovnih i modifikovanih bimetalnih elektroda kao elektrolit koriš en je 0,1 M rastvor KOH. Za pripremu ovih rastvora koriš ene su ultra iste granule KOH (Merck). Svi rastvori su pravlj eni sa Milli-Pure vodom. Za deaerizaciju rastvora tokom elektrohemijskih merenja koriš en je gasoviti azot isto e 99,999% (Messer).

Za pripremu rastvora iz kojih je vrš ena spontana depozicija koriš ene su soli PdCl<sub>2</sub> (Alfa Aesar), RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (MaTeck) i RuCl<sub>3(aq)</sub> (Merck). Za deponovanje, pripremljeni su rastvori 1 mM PdCl<sub>2</sub>+0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 mM RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O+0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 1 mM RuCl<sub>3(aq)</sub>+ 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gde su tako e koriš eni ultra ista sumporna kiselina (Merck) i Milli-pure voda.

Za ispitivanje reakcija oksidacije organskih molekula koriš eni su metanol (Merck), etanol (Merck), gasoviti ugljenmonoksid visoke isto e (Messer), formaldehid (Merck) i acetaldehid (Merck).

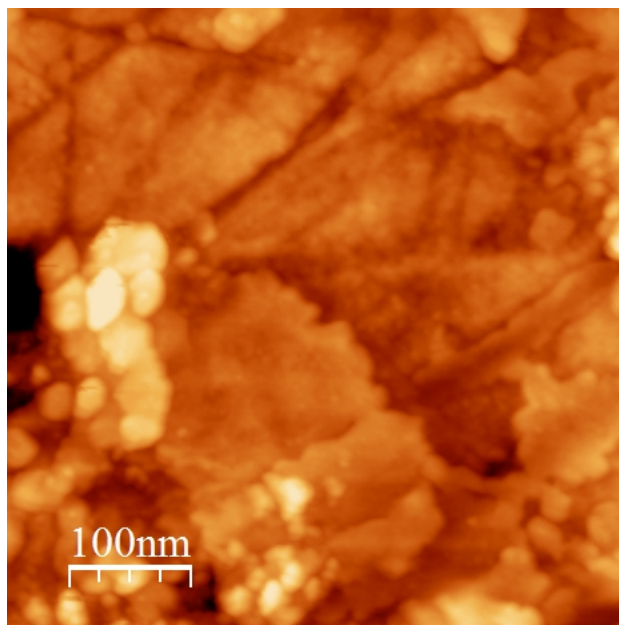
### 3. Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju su prikazani rezultati dobijeni na razli itim Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly) i Ru/Pd(poly) bimetalnim elektrodama. Za svaki od bimetalnih sistema posebno, najpre su predstavljeni rezultti dobijeni tehnikama za karakterizaciju površine modifikovane elektrode, zatim su prikazani i opisani rezultati dobijeni elektrohemijskim tehnikama i na kraju je dato tuma enje ostvarenog elektrokataliti kog efekta uz osvrt na mogu i mehanizam ispitivane reakcije.

#### 3.1. Elektrooksidacija metanola i etanola na Pd/Pt(poly)

##### 3.1.1. Ex-situ karakterizacija osnovne Pt(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila

Na slici 3.1. prikazana je topografska slika osnovne Pt(poly) elektrode, koja pokazuje da se površina polikristalne platinske elektrode sastoji od razli itih površinskih deli a (faseta). Prose nu hrapavost elektrode iznosi 2,0 nm.

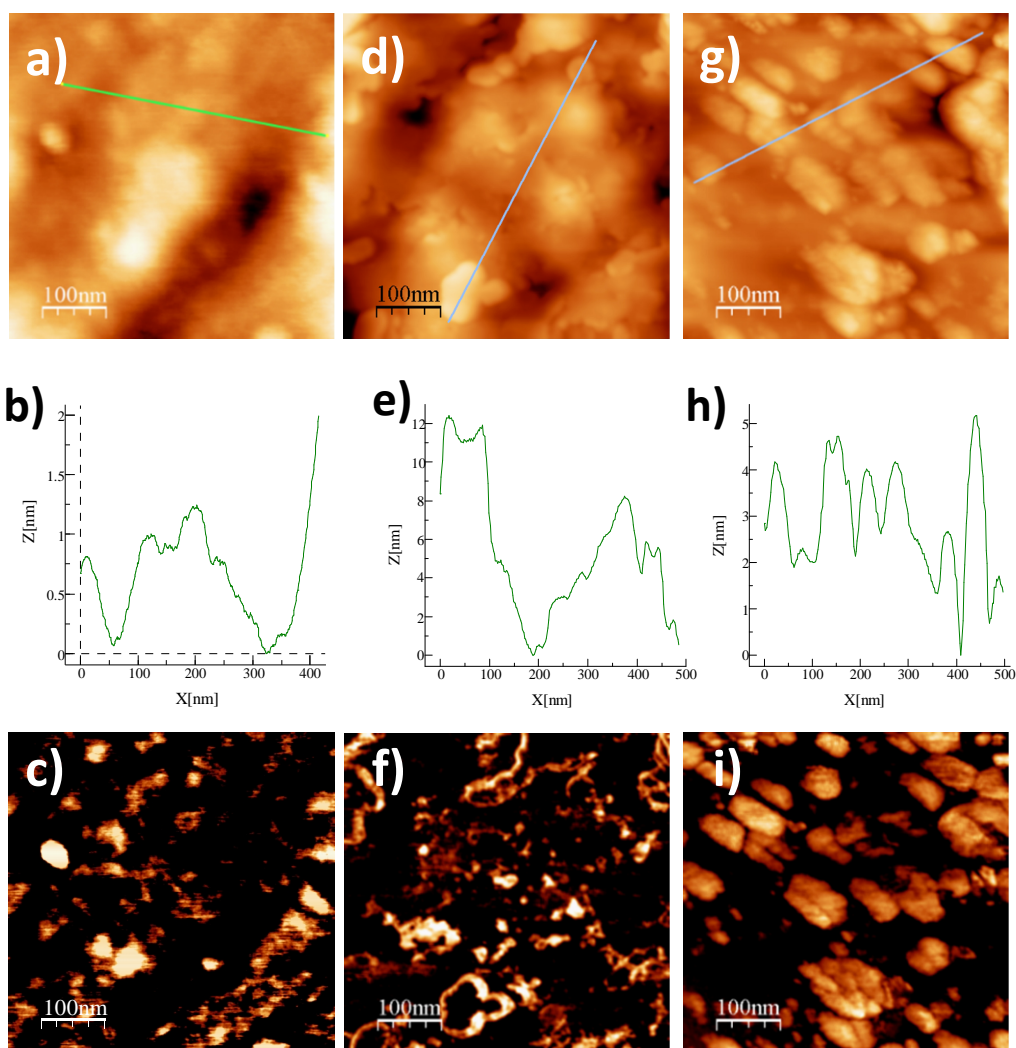


**Slika 3.1.** Mikroskopija atomskih sila (500 nm x 500 nm) Pt(poly) površine (amplituda 14 nm)

### 3.1.2. Karakterizacija Pd/Pt (poly) bimetalnih elektroda

#### 3.1.2.1. Ex-situ karakterizacija Pd/Pt (poly) površina mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Topografske i fazne AFM slike različitih Pd/Pt(poly) nanostrukture dobijenih spontanom deponovanjem sa vremenom trajanja depozicije od 1, 3 i 30 minuta prikazane su na slici 3.2.



**Slika 3.2.** AFM slike ( $500 \times 500$ )  $\text{nm}^2$  površine Pd/Pt(poly) elektrode dobijene nakon 1minuta (leva kolona), 3 minuta (srednja kolona) i 30 minuta (desna kolona) deponovanja paladijuma: a) topografska slika, z-range 4,6 nm; b) poprečni presek duž prikazane linije; c) odgovarajuća fazna slika, z-range  $1,3^\circ$ ; d) topografska slika, z-range 38,9 nm; e) poprečni presek duž prikazane linije; f) odgovarajuća fazna slika, z-range  $20,3^\circ$ ; g) topografska slika, z-range 12,0 nm; h) poprečni presek duž prikazane linije; i) odgovarajuća fazna slika, z-range  $14,2^\circ$



Na slici 3.2.a) je prikazana topografija Pd/Pt(poly) nanostruktura dobijenih spontanom deponovanjem paladijuma u trajanju od 1 minuta na površini polikristalne platine, na osnovu koje je utvrđena hrapavost površine od 2,03 nm. Analizom poprečnog preseka (3.2.b) dobijenog duž odgovarajućih linije, prikazane na topografskoj slici 3.2.a), dobijene su vrednosti od 0,25-1 nm za visine ostrva, dok veličine ostrva po širini iznose 5-30 nm.

Pokrivenost površine elektrode deponovanim paladijumom od  $(25 \pm 5)$  % je određena iz odgovarajućih faznih slika (3.2.c).

Na osnovu topografske AFM slike (3.2.d) platinske elektrode, modifikovane spontanom deponovanjem paladijuma sa vremenom trajanja depozicije od 3 minuta, utvrđena hrapavost iznosi 2,08 nm. Analizom poprečnog preseka (3.2.e) po liniji prikazanoj na topografskoj slici 3.2.d dobijene su vrednosti za visine i veličine po širini nanoostrva paladijuma od 0,5-2 nm i 10-30 nm, redom. Po odgovarajućim faznim slikama (3.2.f), pokrivenost površine elektrode paladijumom iznosi  $(38 \pm 5)$  %. Topografija površine Pd/Pt(poly) elektrode, dobijene nakon 30 minuta depozicije, prikazana je na slici 3.2.g) na osnovu koje se za hrapavost površine elektrode dobija 2,10 nm. Visine ostrva od 2-4 nm i njihove veličine po širini od 10-60 nm utvrđene su analizom poprečnog preseka (3.2.f). Za istu elektrodu, na osnovu fazne slike (3.2.f), izračunata je pokrivenost od  $(52 \pm 5)$  %.

Rezultati dobijeni za hrapavost, visinu i dimenzije ostrva, kao i za pokrivenost površine elektrode depozitom prikazani su u tabeli 3.1.

**Tabela 3.1.** Tabelarni pregled rezultata dobijenih na osnovu AFM slika Pd/Pt(poly) površina

Elektroda	Hrapavost (nm)	Visina ostrva (nm)	Velicina ostrva (nm)	Pokrivenost (%)
Pd/Pt(1min.)	2,03	0,25-1,0	5-30	$25 \pm 5$
Pd/Pt(3min.)	2,08	0,5-2,0	10-30	$38 \pm 5$
Pd/Pt(30min.)	2,10	2-4	10-60	$52 \pm 5$

Ovde je interesantno ista i da je, iako nasumično raspoređena ostrva paladijuma rastu sa porastom vremena depozicije, pri čemu je rast u visinu znatno brži od rasta ostrva po širini. Dakle može se zaključiti da površinski rast ostrva koji preovlađuje na početku biva prvenstveno ubrzanim rastom ostrva u visinu po dobro poznatom Stranski-Krastanovom mehanizmu rasta deponovanih slojeva [92].

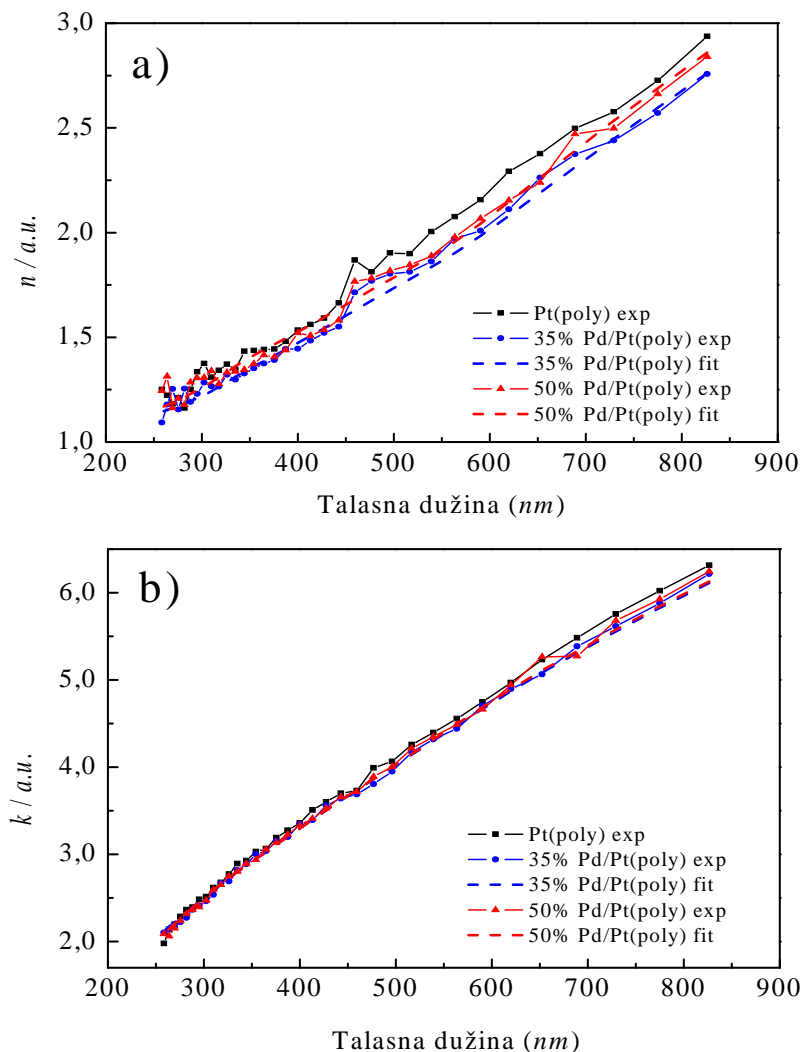
### 3.1.2.2. Ex-situ karakterizacija Pd/Pt(poly) površina elipsometrijskom spektroskopijom

Struktura depozita na površini Pd/Pt(poly) bimetalnih elektroda ispitivana je i elipsometrijski. S obzirom da su visine ostrva reda veličine nanometra i da su delimično transparentna u oblasti korišćenih talasnih dužina, ovom tehnikom je bilo moguće dodatno ispitivanje površine modifikovanih elektroda. Optički spektri snimani su ex-situ a na slici 3.3 prikazan je spektar dobijen za Pd/Pt(poly) bimetalnu elektrodu sa pokrivenošću u 35%, izražen unatoj na osnovu fazne AFM slike, zajedno sa spektrima dobijenim na istoj platinskoj i istoj paladijumskoj elektrodi.

Zavisnosti indeksa prelamanja ( $n$ ), veličine koja u ovom slučaju karakteriše prolazak svetlosti, i koeficijenta ekstinkcije ( $k$ ), parametra koji se odnosi na apsorpciju zračenja, od talasne dužine date su na odvojenim graficima 3.3a) i 3.3b). Optički spektar paladijumom modifikovane platinske elektrode razlikuje se od optičkih spektara istog paladijuma i platine. Promene indeksa prelamanja, dobijenog na modifikovanoj elektrodi u odnosu na istu platinsku su izraženija od promena koeficijenta ekstinkcije.. U svakom slučaju, oba spektra su sličnija spektrima platinskog supstrata nego spektrima dobijenim na istom paladijumu, što je u skladu sa procentualnim odnosom platine i paladijuma na površini modifikovane elektrode. Kao što je utvrđeno na osnovu AFM slike, ostrva paladijuma su nasumično raspoređena na površini platinske elektrode, i nehomogena su po dimenzijama, pa otuda i veća razlika u indeksu prelamanja, dok se manja razlika u koeficijentu ekstinkcije može objasniti sličnošću u metalnih osobina ova dva elementa.

Usrednjena visina deponovanih nanoostrva paladijuma dobijena je fitovanjem eksperimentalno dobijenih krivih. Osim eksperimentalno elipsometrijom dobijenih podataka, za simulaciju i izražavanje visine ostrva kao ulazni parametar korišćen je i pokrivenost površine platinske elektrode deponovanim paladijumom. Na osnovu faznih AFM slika za pokrivenosti bimetalnih Pd/Pt(poly) elektroda uzete su vrednosti 25%, 35% i 50% kojima odgovaraju vremena deponovanja od 1, 3 i 30 minuta. Za elektrode 25% Pd/Pt(poly) i 35% Pd/Pt(poly) simulirane usrednjene visine paladijumskih ostrva iznose  $(0,5 \pm 0,1)$  nm i  $(2,9 \pm 0,3)$  nm, sa standardnom devijacijom simulacije od 0,5.

Kod 50% Pd/Pt(poly) elektrode dobijena usrednjena visina simulacijom je  $(4,8 \pm 0,4)$  nm pri standardnoj devijaciji od 0,6.



**Slika 3.3.** Elipsometrijski spektar istih Pt(poly), Pd(poly) elektroda i 35% Pd/Pt(poly) nanostrukture, prikazuje eksperimentalno dobijene i fitovane vrednosti za: a) indeks prelamanja; b) koeficijent ekstinkcije

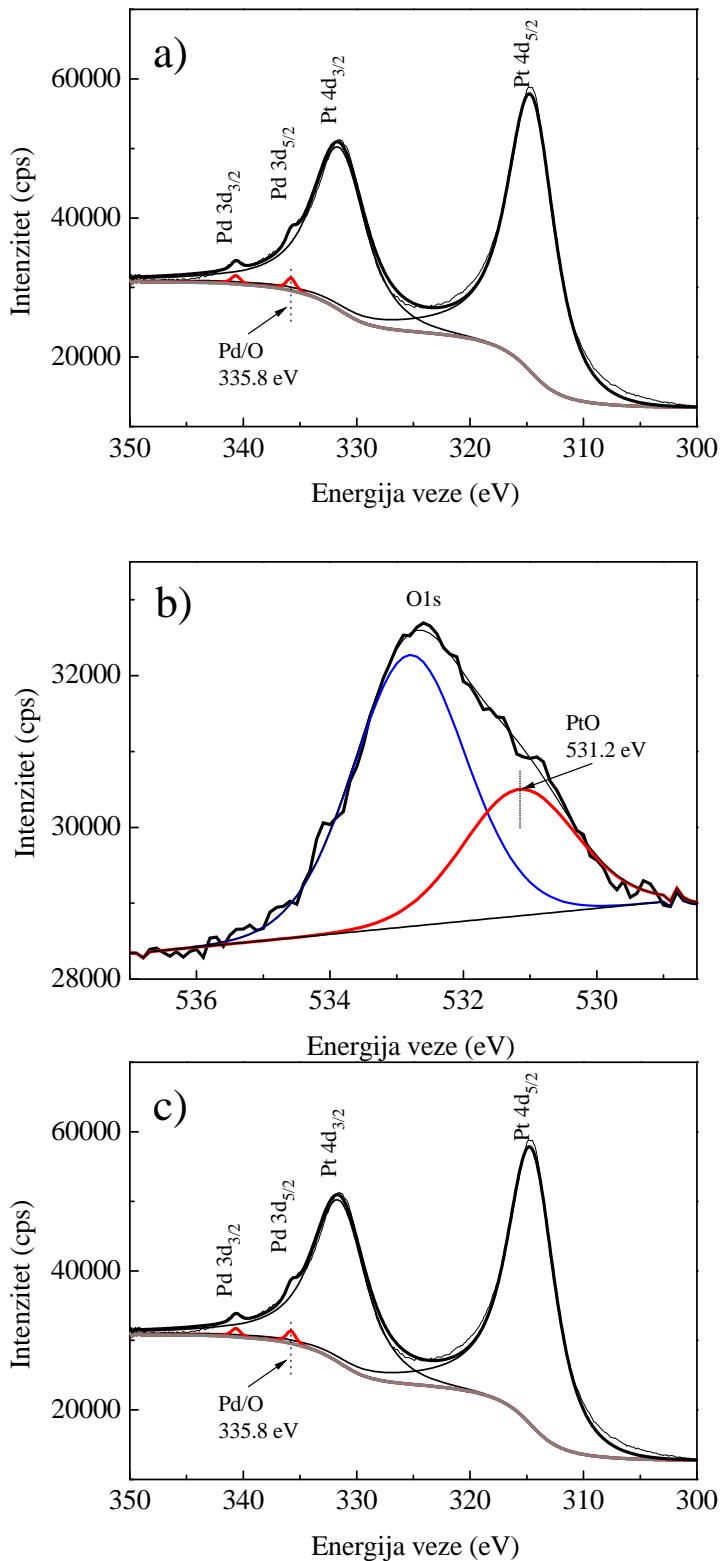
Visine deponovanih nanostrva paladijuma na supstratu platine dobijene elipsometrijskom simulacijom se neznatno razlikuju od visina dobijenih na osnovu AFM faznih slika. Ta neznatna razlika poti e otuda što se analizom AFM slika dobija odli an uvid u osobine površine na nivou nano dimenzja, dok se elipsometrijski sti e bolji uvid sveukupne bimetalne površine. Zbog neuniformnosti u pogledu visine ostrva i pokrivenosti površine elektrode može se re i da se bolje usrednjene vrednosti dobijaju elipsomerijskom spektroskopijom nego analizom slika dobijenih mikroskopijom

atomskih sila. Vrednosti srednje visine paladijumskih ostrva, dobijenih na osnovu ve eg broja AFM slika razli itih delova površine bimetalne elektrode, variraju ime u 0,25 i 1,0 nm za 1 minut depozicije, 2 do 4 nm za 3 minuta depozicije i 4 do 7 nm za 30 minuta depozicije. Ovim je pokazano da se na osnovu elipsometrijskih merenja znatno brže dobija bolja statistika, u smislu odre ivanja usrednjenih visina ostrva na široj oblasti površine, nego na osnovu velikog broja AFM slika.

Masa deponovanog paladijuma na površini platinske elektrode može biti izra unata na osnovu srednje visine ostrva, množenjem tih vrednosti dobijenih elipsometrijom geometrijskom površinom elektrode ( $0,196 \text{ cm}^2$ ), vrednostima dobijenih za pokrivenosti i gustinom paladijuma ( $12,023 \text{ g cm}^{-3}$ ). Maseni sadržaji paladijuma dobijeni na ovaj na in iznose  $0,03 \text{ }\mu\text{g}$ ,  $0,24 \text{ }\mu\text{g}$  i  $0,57 \text{ }\mu\text{g}$  za 25%, 35% i 50% Pd/Pt(poly) elektrode, redom.

### **3.1.2.3. XPS analiza Pd/Pt(poly) nanostruktura**

Rendgensko fotoelektronski spektar visoke rezolucije Pt 4f, Pt 4d, Pd 3d i O 1s oblasti snimljen za bimetalnu 50% Pd/Pt(poly) elektrodu prikazan je na slici 3.4. Na slici 3.4.a predstavljena je Pt 4f spektar koji odgovara supstratu platine. Ta linija je fitovana osnovnim fotoelektronskim linijama Pt(0) (89% na 71,2 eV, plave boje) i Pt<sup>2+</sup> (11% na 72,2 eV, crvene boje), pripisanih metalnoj platini i platini (II) oksidu (PtO), redom [93]. Ovaj oksid platine je najverovatnije nastao izlaganjem platinske elektrode vazduhu što je dalje potvr eno analizom O 1s spektra prikazanog na slici 3.4.b. Ovaj spektar je fitovan dominantnom fotoelektronskom linijom na 532,8 eV pripisanom C-O vezi koja poti e od kontaminacije pri izlaganju vazduhu i drugom linijom na 531,2 eV, bližom PtO fotoelektronskoj liniji [94]. Ovde bi trebalo napomenuti da druga linija O 1s fotoelektronskog spektra ne može biti pripisan ni adsorbovanom kiseoniku na paladijumu (529,0 eV), niti paladijum (II) oksidu (PdO) (529.6 eV) [95]. U svakom slu aju postojanje Pd-O veze ne može biti u potpunosti isklju eno, uzimaju i u obzir injenicu da je koli ina deponovanog paladijuma znatno manja u odnosu na koli inu platine na površini supstrata. Prisustvo paladijuma na površini elektrode i njegovo oksidaciono stanje odre eno je na osnovu detaljne analize Pd 3d fotoelektronskog spektra prikazanog na slici 3.4.c.

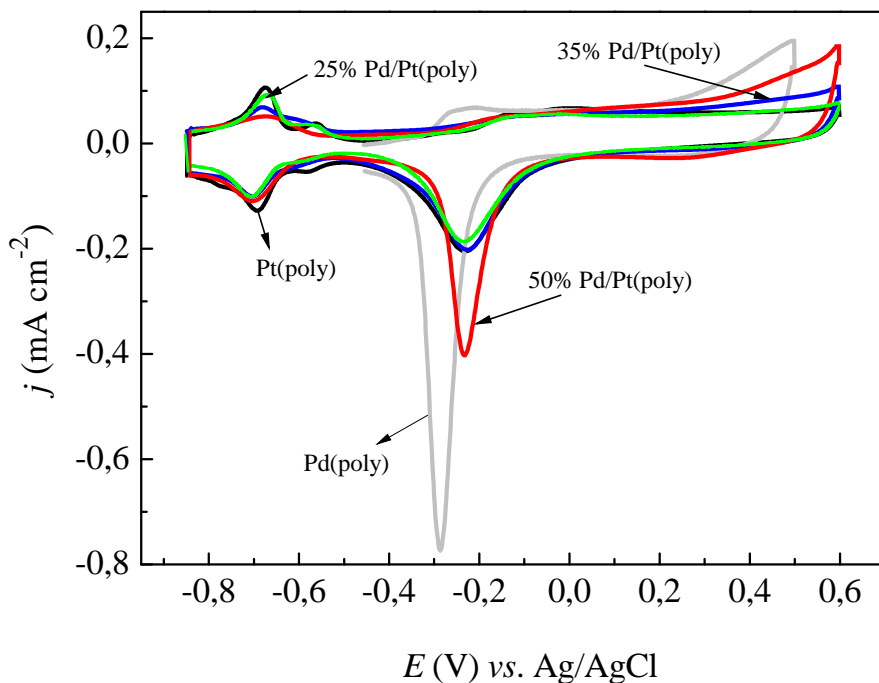


**Slika 3.4.** XPS spektar visoke rezolucije za : a) Pt 4f; b) O 1s; c) Pd 3d i Pt 4d. Spektar je snimljen za 50% Pd/Pt(poly) elektrodu, dobijenu spontanom deponovanjem paladijuma na Pt(poly) u trajanju od 30 minuta

Kako je ovaj spektar preklopljen znatno intenzivnijim Pt 4d spektrom, oni su razdvojeni i fitovani sa 4 različite linije, po dve za svaki od njih. Maximumi Pd 3d linija su veoma blizu, što ukazuje na elementarno hemijsko stanje paladijuma, dok pozicija Pd 3d<sub>5/2</sub> na 335,8 eV, savršeno ukazuje na prisustvo kiseonika adsorbovanog na površini metalnog paladijuma [96].

### 3.1.2.4. Karakterizacija Pd/Pt(poly) površina cikličnom voltametrijom u 0,1 M kalijum-hidroksidu

Ciklični voltamogrami Pd/Pt(poly) bimetalnih elektroda, dobijenih spontanom deponovanjem paladijuma sa vremenom depozicije 1, 3 i 30 minuta, kao i voltamogram iste platinske i paladijumske elektrode snimljeni u 0,1 M rastvoru kalijum-hidroksida u istim granicama potencijala od -0,85 do 0,60 V, prikazani su na slici 3.5.



**Slika 3.5.** CV krive snimljene za Pt(poly) i Pt (poly) modifikovanu spontanom deponovanjem paladijuma, snimljene u 0,1 M KOH u granicama potencijala od -0,85 V do 0,6 V, i brzinom snimanja od 50 mV s<sup>-1</sup>. Ciklični voltamogram za istu Pd(poly) elektrodu snimljen je u istom rastvoru u granicama potencijala od -0,5 V do 0,5 V

Ciklični voltamogram Pt(poly) elektrode pokazuje dobro poznate elektrohemijske osobine platine u alkalnom rastvoru [97,98]. Adsorpciono/desorpcioni pikovi na -0,68 V, karakteristični za istu platinu, su sabijeni usled prisustva deponovanog paladijuma na površini elektrode. Pik platine na -0,56 V je u slučaju Pd/Pt(poly) površine dobijene za vreme depozicije od 3 minuta je takođe sabijen, a u slučaju Pd/Pt(poly) dobijene deponovanjem paladijuma u trajanju od 30 minuta je gotovo potpuno nestao. Prema literaturi [99], adsorpcioni pik vodonika za slučaj bimetalne elektrode, dobijene deponovanjem monosloja paladijuma na monokristalu platine Pt(111), u perhlornoj kiselini je pomeren ka višim potencijalima u odnosu na istu platinu. Do pomeranja tog pika ka pozitivnim potencijalima dolazi zbog toga što je Pd-H interakcija znatno jača od Pt-H interakcije. Sa druge strane na višim potencijalima monosloj paladijuma je oksidovan usled oksidacione prirode paladijumskog depozita što vodi suzbijanju adsorpciono/desorpcionih pikova vodonika. U slučaju Pd/Pt(poly) modifikovanih elektroda, do blagog pomeranja pika sa -0,68 V ka pozitivnijim vrednostima dolazi usled jače Pd-H interakcije, dok do suzbijanja pika na -0,56 V dolazi zbog delimične oksidacije deponovanih ostrva paladijuma, koju dodatno pospešuje viša koncentracija OH<sup>-</sup>-jona prisutnih u alkalnom elektrolitu. Pri tome bi trebalo ista i da je suzbijenost adsorpciono/desorpcionih pikova veća pri većoj pokrivenosti površine platinske elektrode deponovanim ostrvima paladijuma.

Uzimajući u obzir činjenicu da se vodonik ne adsorbuje na površini paladijuma debljine od jednog do dva monosloja deponovanog na platini [99], pokrivenost elektroda paladijumom, računata na osnovu suzbijanja adsorpcionih pikova vodonika [57], iznosi  $(15 \pm 5) \%$ ,  $(32 \pm 5) \%$ , i  $(45 \pm 5) \%$ , za 1, 3 i 30 minuta deponovanja paladijuma, redom. Ove vrednosti su nešto niže od onih dobijenih na osnovu AFM slike i ne uzimaju u obzir adsorpciju vodonika na površini paladijumskih ostrva. Pored toga, promene u elektrohemijski aktivnoj površini nakon deponovanja paladijuma (što će biti razmatrano u daljem tekstu) takođe utiču na tačnost izračunavanja površine po ovoj metodi. Stoga će nadalje za pokrivenost platinske elektrode paladijumom biti korišćene vrednosti dobijene na osnovu karakterizacije mikroskopom atomskih sila.

Oblast dvojnog električnog sloja, na potencijalima od -0,5 do -0,2 V na kojima se na istoj Pt(poly) elektrodi reverzibilno adsorbuju hidroksilni (OH<sup>-</sup>) joni i formira i redukuje sloj platine (II) oksida (PtO) [97,98,100,101], je takođe modifikovan usled

prisustva deponovanog paladijuma. U slučaju modifikovanih elektroda sa 25% i 35% pokrivenosti, adsorpcija OH<sup>-</sup>-jona i formiranje sloja oksida platine kreće na nižim potencijalima u odnosu na istu platinsku elektrodu.

Pri povratnoj, katodnoj polarizaciji redukcionni pikovi ovih elektroda se gotovo poklapaju sa redukcionim pikom platine na potencijalu od -0,23 V, što ukazuje na veoma jak uticaj supstrata platine na deponovana ostrva paladijuma i na istovremenu redukciju oksida oba metala. Sa druge strane kod 50% Pd/Pt(poly) elektrode se javlja oštar i intenzivniji redukcionni pik na nižem potencijalu odnosno približen je potencijalu na kome se javlja redukcionni pik istog paladijuma (-0,29 V) koji odgovara redukciji paladijum (II) oksida. Ovom pikom, kod 35% Pd/ Pt(poly) i 50% Pd/ Pt(poly) elektroda, predhodi široki pik u oblasti potencijala od 0,48 do 0,01 V koji je pripisan redukciji viševalentnih oksida paladijuma kao što je paladijum (IV) oksid [102-104]. Da bi se izbeglo moguće formiranje visoko valentnih nereducibilnih oksida paladijuma, ciklovoltametrijska kriva iste Pd(poly) elektrode snimana je u kraćoj oblasti potencijala odnosno sa gornjom pozitivnom granicom potencijala 0,5 V.

### **3.1.3. Aktivnost Pd/Pt(poly) površina za oksidaciju mogućih reakcionih intermedijera**

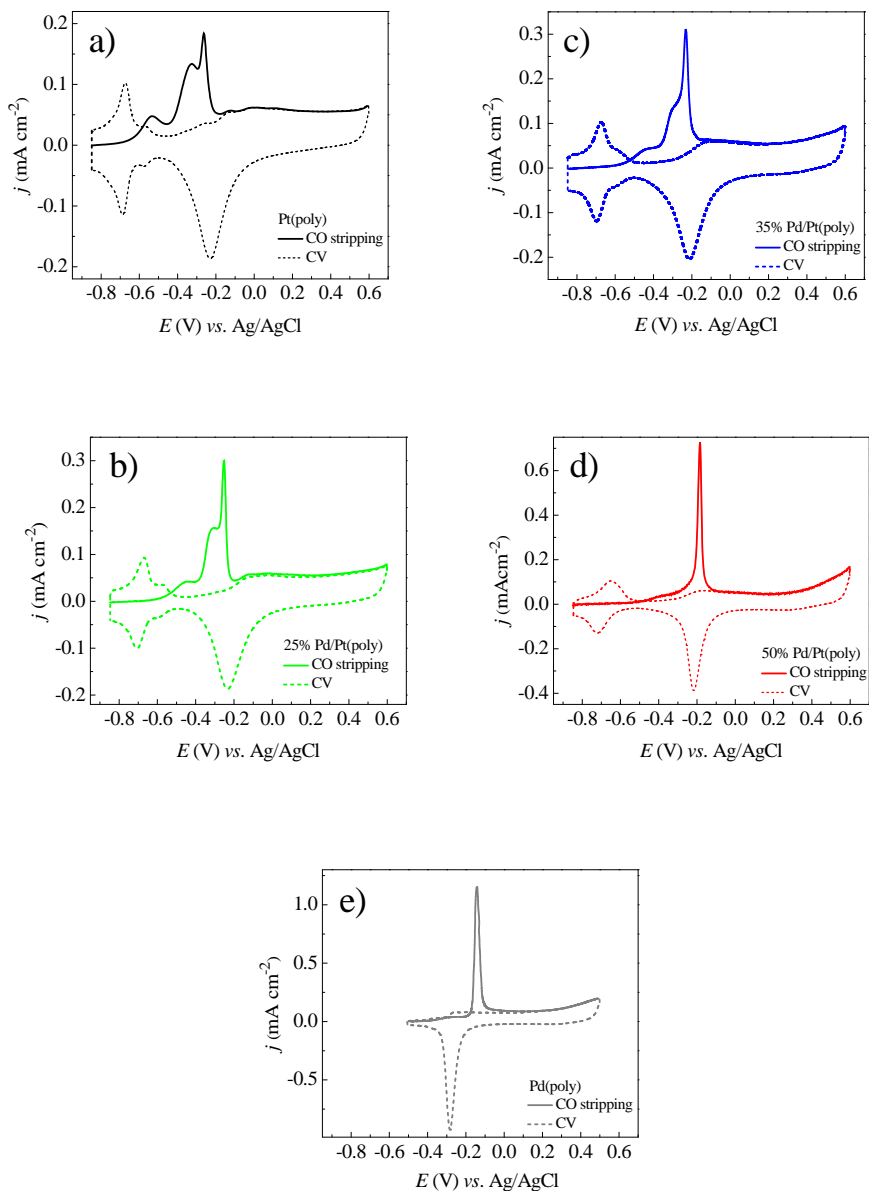
Reakcija oksidacije metanola se može odigravati karbonatnim ili putem formatnog jona, pri čemu se ugljenmonoksid u prvom a formaldehid u drugom slučaju javljaju kao glavni reakcionni intermedijeri. Ispitivanje aktivnosti dobijenih bimetalnih elektroda u istom alkalnom rastvoru, za reakciju oksidacije ovih organskih molekula, je od značaja jer pruža informacije koje mogu biti od velike koristi u rasvetljavanju mehanizma reakcije oksidacije metanola.

#### **3.1.3.1. CO stripping-voltametrija na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u**

Rezultati CO stripping-voltametrije dobijeni na modifikovanim elektrodama, kao i na istim polikristalnim elektrodama platine i paladijuma (pune linije) predstavljeni



su na slici 3.6. zajedno sa cikličnim voltamogramima (isprekidane linije) ovih elektroda dobijenih u osnovnom elektrolitu.



**Slika 3.6.** CO stripping-voltametrij za: a) Pt(poly); b) 25% Pd/Pt(poly); c) 35% Pd/Pt(poly); d) 50% Pd/Pt(poly), i e) Pd(poly) u 0,1 M KOH. Krive su snimljene brzinom 50 mV s<sup>-1</sup>. Odgovaraju e CV krive snimljene nakon uklanjanja CO predstavljene su ta kastim linijama

Na slici 3.6.a se vidi da Pt(poly) elektroda pokazuje najveću aktivnost za reakciju oksidacije ugljenmonoksida. Oksidacija počinje na -0,75 V, a u potencijalu

koji se nalazi u oblasti desorpcije vodonika. Ovako visoka aktivnost platine u oksidaciji ugljenmonoksida je poznata i iz ranijih radova [105,106]. Centar glavnog pika se nalazi na potencijalu od -0,26 V a predhode mu dva niža pika sa centrima na -0,54 i -0,33 V.

Pojava ova dva predpika i glavnog pika na različitim vrednostima potencijala je odraz različitih energija adsorpcije CO na površini platinske elektrode. Naime, nakon što izvesna količina adsorbovanog ugljenmonoksida bude oksidovana u oblasti potencijala predpika, zbog odbijanja molekula preostalog CO bude oslabljeno a time veza između ugljenmonoksida i platine na površini elektrode biva pojačana [106,107].

Krive dobijene stripping-voltametrijom na površinama bimetalnih elektroda sa različitim procentom pokrivenosti paladijumom prikazane su na slikama 3.6.b, 3.6.c i 3.6.d. Kod elektroda sa 25% i 30% pokrivenosti paladijumom (slika 3.6.b i 3.6.c), usled prisustva paladijuma na površini, glavni pikovi oksidacije ugljenmonoksida su pomereni ka pozitivnijim potencijalima u odnosu na potencijal pika čiste platine, i to za 10 i 30 mV u prvom, odnosno drugom slučaju. Predpikovi, pored toga što su pomereni ka višim potencijalima, su i blago suzbijeni.

Na slici 3.6.d, rezultat stripping-voltometrije, na 50% Pd/Pt(poly) elektrodi, ukazuje na potpuno odsustvo oba predpika i pomeranje glavnog pika oksidacije CO za 80 mV ka pozitivnoj granici potencijala u odnosu na potencijal glavnog pika, dobijenog na čistoj platini. Pomeranje pikova ovde jasno ukazuje na činjenicu da prisustvo deponovanog paladijuma, na površini elektrode, pojačava vezu između molekula adsorbovanog ugljenmonoksida i platine. Pomenuti porast energije veze može biti posledica promene elektronskih stanja platinskog supstrata usled interakcije sa depozitom paladijuma [108]. Ova pretpostavka je u skladu sa činjenicom da se pik oksidacije CO na čistom paladijumu javlja na samo 45 mV pozitivnijem potencijalu od potencijala pika dobijenog na 50% Pd/ Pt(poly) elektrodi. Istraživanja Infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR spectroscopy) su pokazala da su molekuli ugljenmonoksida na površini paladijuma uglavnom vezani tzv. koordinacijom mosta ( $\text{Pd}_2=\text{CO}$ ) pa stoga njihovo potpuno uklanjanje sa površine elektrode na nižim potencijalima nije moguće [109]. Dakle usled mnogo jače veze između paladijuma i CO, oksidacija se dešava na pozitivnijim potencijalima od potencijala potrebnog za uklanjanje ugljenmonoksida sa površine platinske elektrode [108,110].

Na osnovu koli ine naelektrisanja potrebnog za potpuno uklanjanje ugljenmonoksida sa elektrodne površine, iz CO striping eksperimenta se može odrediti elektrohemijski aktivna površina elektrode. Uzimaju i u obzir da je za uklanjanje jednog monosloja adsorbovanog CO sa površine platine potrebno naelektrisanje od  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  [111] (u slu aju paladijuma ta vrednost je  $424 \mu\text{C cm}^{-2}$  [103]) dobijene vrednosti elektrohemijski aktivnih površina su:  $0,198 \text{ cm}^2$ ,  $0,220 \text{ cm}^2$ ,  $0,242 \text{ cm}^2$  i  $0,251 \text{ cm}^2$  za Pt(poly), 25% Pd/Pt(poly), 35% Pd/Pt(poly) i 50% Pd/Pt(poly), redom. Izra unata elektrohemijski aktivna površina za osnovnu platinsku elektrodu je identi na sa njenom geometrijskom površinom, dok su kod modifikovanih elektroda te površine uve ane.

Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3.2, i pokazuju da se elektrohemijski aktivne površine elektroda malo razlikuju od geometrijske površine odnosno do 11% je uve ana deponovanjem rutenijuma na površinu osnovne elektrode.

**Tabela 3.2.** Tabelarni pregled rezultata za elektrohemijski aktivne površine elektroda dobijenih na osnovu CO striping-voltametrije

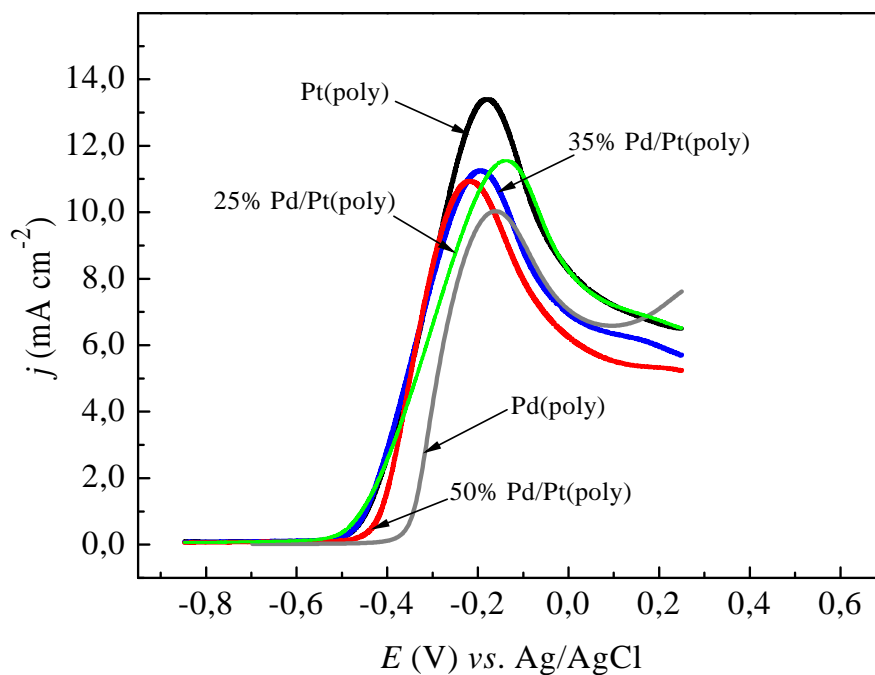
Elektroda	Geometrijska površina elektrode ( $\text{cm}^2$ )	Elektrohemijski aktivna površina elektrode ( $\text{cm}^2$ )
Pt(poly)	0,196	0,198
25% Pd/Pt(poly)		0,220
35% Pd/Pt(poly)		0,242
50% Pd/Pt(poly)		0,251

### 3.1.3.2. Oksidacija formaldehida na Pd/Pt(poly) u 0,1 M KOH-u

Cikli ni voltamogrami oksidacije formaldehida na Pt(poly), 25%, 35%, 50% Pd/Pt(poly) i Pd(poly) elektrodama snimljeni u (0,4 M HCHO + 0,1 M KOH) rastvoru prikazani su na slici 3.7.

Polikristalna paladijumska elektroda pokazala je najmanju aktivnost u oksidaciji formaldehida u alkanom rastvoru. Reakcija po inje na  $-0,4 \text{ V}$  i maksimum gustine oksidacione struje od  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  postignut je na  $-0,16 \text{ V}$ . Aktivnost iste platinske elektrode je ve a i reakcija po inje ve na  $-0,5 \text{ V}$  a maksimum gustine struje postignut na  $-0,18 \text{ V}$  iznosi  $13,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pove ana aktivnost modifikovanih 25% i 35% Pd/Pt(poly) elektroda u odnosu na obe iste elektrode ogleđa se u, za  $30 \text{ mV}$ ,

nižem potencijalu po etka reakcije oksidacije formaldehida, mada sa porastom potencijala ta aktivnost postaje manja. Intenziteti gustina struje su u oba slu aja niži od postignutog na polikristalnoj platini ali još uvek su ve i od onih dobijenih na paladijumskoj elektrodi.



**Slika 3.7.** Oksidacija formaldehida na Pt(poly), Pd(poly), i na 25%, 35% i 50% Pd/Pt(poly) u (0,4 M HCHO + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

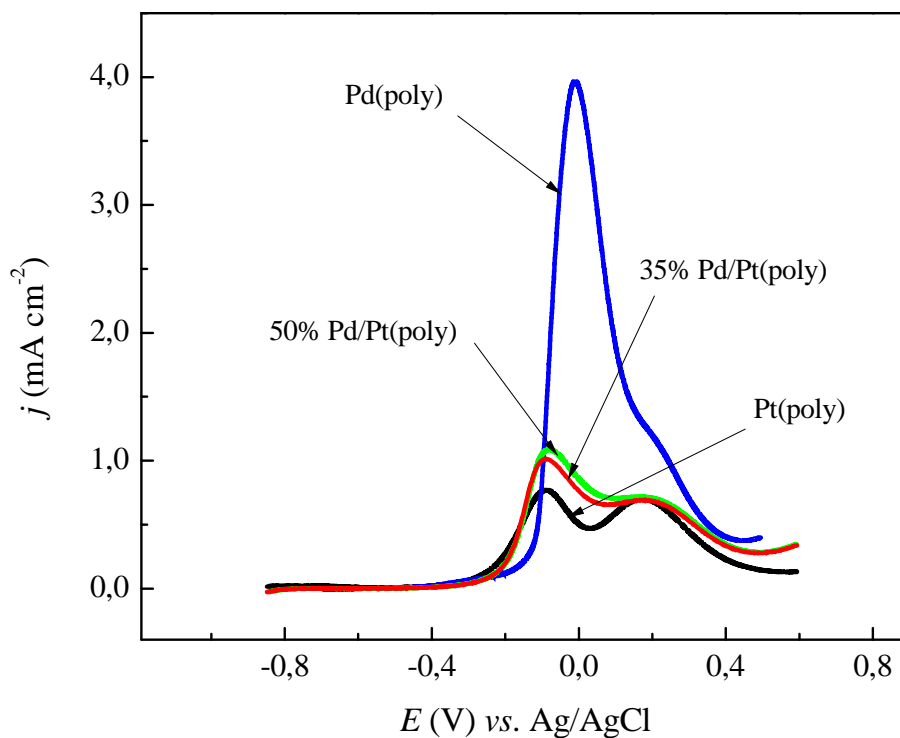
Sa druge strane potencijal po etka reakcije oksidacije formaldehida na 50% Pd/Pt(poly) je smešten izme u potencijala koji odgovaraju istim elektrodama. Pove ana aktivnost 25% i 35% Pd/Pt(poly) elektroda koja se ogleda u nižim potencijalaima po etka reakcije u odnosu na potencijale oba ista metala, platine i paladijuma, ukazuje na sinergetski efekat.

Sinergetski efekat je u ovom slu aju rezultat oksidacionog stanja paladijuma deponovanog na površini platinske elektrode. Pore enjem oblasti potencijala na kojima se reakcija oksidacije formaldehida na ovim elektrodama odigrava, sa potencijalima na osnovnom ciklu nom voltamogramu, vidi se da su to potencijali na kojima je formiran sloj PdOH. Pored toga modifikacija elektronskog stanja deponovanog paladijuma pod uticajem platinskog supstrata dovodi do snižavanja energije veze adsorbovanih

reakcionih vrsta a samim tim i do snižavanja nadnapona potrebnog za oksidaciju formaldehida.

### 3.1.3.3. Oksidacija acetaldehida na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u

Ciklični voltamogrami iste Pt(poly), Pd(poly) i modifikovanih 35% i 50% Pd/Pt(poly) elektroda dobijeni za 0,2 M acetaldehid u 0,1 M kalijum-hidroksidu prikazani su na slici 3.8.



**Slika 3.8.** Oksidacija acetaldehida na Pt(poly), Pd(poly), 35% i 50% Pd/Pt(poly) u (0,2 M C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

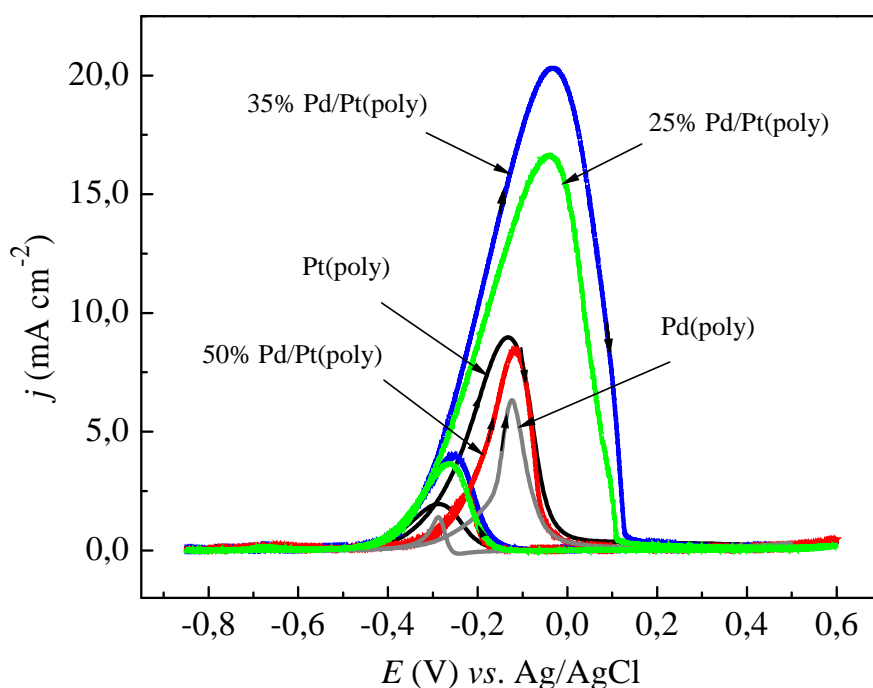
Reakcija elektrooksidacije acetaldehida na polikristalnoj platinskoj elektrodi po inje na potencijalu od oko -0,32 V i sa daljim porastom potencijla javljaju se dva maksimuma gustine struje oksidacije. Prvi maksimum od 0,75 mA cm<sup>-2</sup> je postignut na potencijalu od -0,09 V, dok se drugi od 0,70 mA cm<sup>-2</sup> javlja na -0,18 V.

Oksidacija acetaldehida na modifikovanim elektrodama pomeren je za oko 10 mV ka višim potencijalima i tako e se javljaju dva maksimuma na istim potencijalima

kao i u slučaju iste platine. Oksidacija acetaldehida na polikristalnoj paladijumskoj elektrodi kreće u oblasti potencijala adsorpcije hidroksilnih jona na istom paladijumu i maksimum gustine struje oksidacije od  $3,95 \text{ mA cm}^{-2}$  je postignut na potencijalu od 0 V, sa malim ramenom na potencijalu drugog maksimuma struje platine. Na slici se može videti da, iako je ist paladijum veoma aktivan za reakciju oksidacije acetaldehida do acetata u alkalnoj sredini, deponovan u obliku nanoostrva na površini platinskog substrata ne doprinosi u značajnoj meri povećanju aktivnosti platine za ovu reakciju.

### 3.1.4. Oksidacija metanola na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u

Ciklični voltamogrami elektrohemijske oksidacije metanola na modifikovanim istim elektrodama u (0,4 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,1 M KOH) rastvoru predstavljeni su na slici 3.9:



**Slika 3.9.** Oksidacija metanola na Pt(poly), Pd(poly), i na 25%, 35% i 50% Pd/Pt(poly) u (0,4 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Pri anodnoj polarizaciji oksidacija metanola na Pt(poly) elektrodi počinje na potencijalu od -0,45 V, koji prema osnovnom cikličnom voltamogramu platine

odgovara potencijalu po etka formiranja PtOH sloja. Idu i dalje ka pozitivnim potencijalima gustina struje raste i dostiže svoj maksimum od  $9 \text{ mA cm}^{-2}$  na  $-0,13 \text{ V}$ . Nakon toga struja oksidacije po inje da opada i gustina struje dostiže nultu vrednost na  $0,2 \text{ V}$ , ina e potencijalu koji odgovara formiranju punog monosloja hidroksida platine.

U povratnom smeru oksidacija metanola se odigrava u približno istoj oblasti potencijala ali sa znatno nižim gustinama struje, što je posledica prisustva reakcionih intermedijera nastalih pri anodnoj polarizaciji elektrode, adsorbovanih na površini elektrode ili ostalih u njenoj blizini. Aktivnost paladijuma za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini je prili no niža od aktivnosti platine.

Oksidacija metanola se odigrava u oblasti potencijala od  $-0,32 \text{ V}$  (potencijal po etka formiranja PdOH sloja) do  $0,07 \text{ V}$  (na kome je formiran pun monosloj PdOH). Maksimum gustine struje oksidacije iznosi  $6,3 \text{ mA cm}^{-2}$  i postignut je na  $-0,13 \text{ V}$ . Pri Katodnoj polarizaciji u povratku, oksidacija se odigrava od  $-0,25$  do  $-0,35 \text{ V}$  sa veoma malom postignutom gustinom struje.

Krive oksidacije metanola, dobijene na razli itim Pd/Pt(poly) nanostrukturama, pokazuju da je aktivnost platine sa 35% pokrivenosti površine paladijumom ve a od aktivnosti 25% Pd/Pt(poly), a da znatno nadmašuje aktivnost 50% Pd/Pt(poly) površine. Elektrohemijska oksidacija metanola na 25% i 35% Pd/Pt(poly) elektrodama se odigrava u oblasti potencijala od  $-0,5$  do  $0,22 \text{ V}$ . Najve u aktivnost pokazuje Pd/Pt(poly) sa 35% pokrivenosti površine paladijumom, na kojoj dostignuta gustina struje u iznosu od  $20,4 \text{ mA cm}^{-2}$  na  $-0,04 \text{ V}$  znatno nadmašuje vrednost dobijenu na platini, ina e za ovu reakciju najaktivnijem istom metalu. Modifikovana 50% Pd/Pt(poly) elektroda pokazala je nižu aktivnost od aktivnosti polikristalne platinske elektrode i po potencijalu po etka reakcije i po postignutoj vrednosti gustine struje oksidacije.

Odnos intenziteta maksimuma gustina struje dobijenih pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ( $I_b/I_f$ ) je merilo podložnosti trovanju elektrodne površine neželjenim produktima reakcije oksidacije metanola [42]. Prema izra unatim vrednostima koji iznose 0,22 za Pt(poly) i Pd(poly), a 0,22; 0,20 i 0,27 za 25% Pd/Pt(poly), 35% Pd/Pt(poly) i 50% Pd/Pt(poly), redom, može se zaklju iti da elektroda sa 35% pokrivenosti paladijumom pokazuje najve u otpornost ka deaktivaciji površine.

Odnosi intenziteta maksimuma gustina struje dobijenih pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ( $I_b/I_f$ ) predstavljeni su tabelarno u tabeli 3.3.

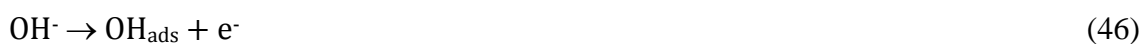
**Tabela 3.3.** Tabelarni pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje ugljenmonoksidom

Elektroda	$(I_b/I_f)$
Pt(poly)	0,22
Pd(poly)	0,22
25% Pd/Pt(poly)	0,22
35% Pd/Pt(poly)	0,20
50% Pd/Pt(poly)	0,27

Pore enjem aktivnosti bimetalnih elektroda sa aktivnostima iste platinske i paladijumske elektrode može se zaključiti da se oksidacija metanola dešava uglavnom na platinskim delovima površine i jednim delom, najverovatnije, na samim ivicama deponovanih ostrva paladijuma. To znači da pokrivenost od 35% još uvek obezbeđuje dovoljni deo nepokrivene površine platine aktivne u oksidaciji metanola sa jedne strane, dok sa druge strane pruža dovoljno ivica ostrva na kojima se odvija brža adsorpcija i oksidacija reakcionog intermedijera. Sa druge strane pokrivenost od 25% paladijumom ne pruža dovoljno Pd/Pt aktivnih ivica dok se u slučaju 50% pokrivenosti vidi da veća i viša ostrva paladijuma blokiraju ili aktivne centre platine za reakciju oksidacije metanola ili aktivne centre ivica za adsorpciju i oksidaciju intermedijera. Stoga se može reći da je za postizanje najboljeg elektrokatalitičkog efekta potrebna uspostaviti optimalnu pokrivenost površine platinske elektrode paladijumskim ostrvima.

Znatno povećanje aktivnosti bimetalne 35% Pd/Pt(poly) elektrode u odnosu na aktivnost oba ista metala koji je čine ukazuje na jak sinergetski efekat platine i paladijuma. Sličan efekat je postignut za reakciju oksidacije mravlje kiseline na Pd/Pt bimetalnoj površini [108], kao i u slučaju Pd/Au površine za reakciju etanola [112].

Uzimajući u obzir mogućnost različitih reakcionih mehanizama, ovaj efekat se može objasniti na više različitih načina. Moguće objašnjenje bi moglo da bude da se reakcija oksidacije metanola odigrava bi-funkcionalnim mehanizmom [113]. Po ovom modelu atomi platine i paladijuma imaju različite specifične uloge u ukupnoj reakciji oksidacije koja se odigrava u više koraka uz adsorpciju ugljenmonoksida kao mogućeg reakcionog intermedijera [112]:





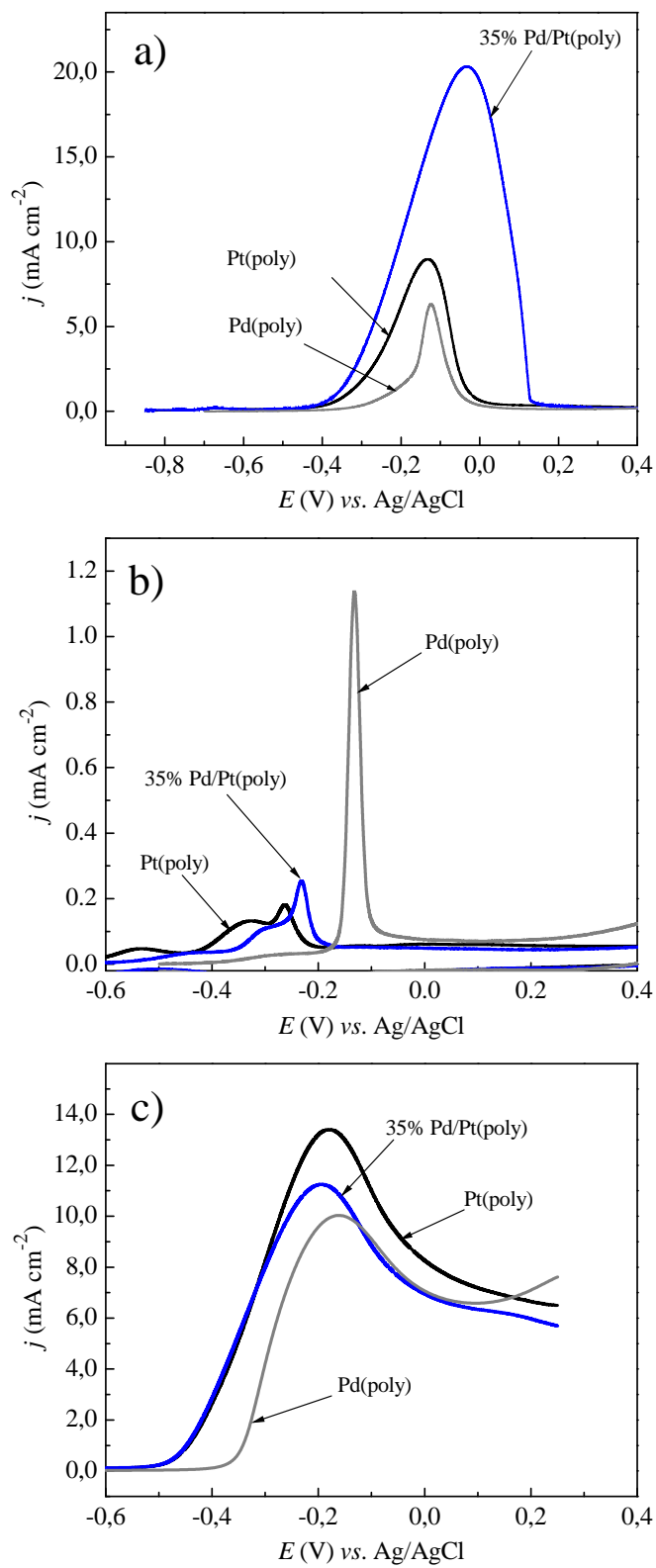


To bi prakti no zna ilo da atomi platine disocijativno adsorbuju metanol prema reakciji (45), dok paladijum, kao metal ve e oksofili nosti od platine [112], adsorbuje OH-radikale po reakciji (46) na nižim potencijalima. Pove ana koncentracija OH<sup>-</sup>-jona ubrzava hemijsku reakciju izme u ovih radikala i metanola na površini elektrode, što za rezultat ima ve u ukupnu brzinu reakcije oksidacije metanola.

U cilju boljeg sagledavanja i objašnjenja mogu eg mehanizma reakcije oksidacije metanola na najaktivnijoj 35% Pd/Pt(poly) elektrodi, odgovornog za postizanje ve e aktivnosti, prikazani su rezultati dobijeni i za oksidaciju intermedijera CO i formaldehida za sve tri elektrode u istom opsegu potencijala (slika 3.10.).

U pore enju sa oksidacijom ugljenmonoksida (slika 3.10.b), oksidacija metanola na površini 35% Pd/Pt(poly) elektrode (slika 3.10.a) se odigrava u širem intervalu potencijala pri emu se maksimumi pikova ove dve reakcije ne poklapaju. Na potencijalima nižim od -0,2 V, paladijum je neaktivan za oksidaciju ugljenmonoksida, što dovodi do zaklju ka da se na tim potencijalima adsorpcija metanola i njegova oksidacija preko CO može odigravati samo na platinskim delovima površine elektrode. Ovde treba napomenuti da se oksidacija i metanola i ugljenmonoksida na istom paladijumu odigrava na znatno višim potencijalima i da se te dve oblasti potencijala poklapaju. Ovo razmatranje je u saglasnosti sa pretpostavkom da se oksidacija metanola na 35% Pd/Pt(poly) površini odigrava, na nižim potencijalima, bifunkcionalnim tj. tzv. karbonatnim reakcionim mehanizmom.

Pored toga, bolja aktivnost 35% Pd/Pt(poly) elektrode može biti pripisana i elektronskom efektu koji se dešava usled interakcije atoma deponovanog paladijuma i atoma supstrata platine. Rezultat elektronskog efekta je dodatno podizanje d-trake paladijuma usled interakcije sa platinom što olakšava adsorpciju hidroksilnih jona, koji zatim ubrzavaju uklanjanje adsorbovanog CO oksidacijom [106-108]. Sa druge strane prisustvo atoma paladijuma na površini elektrode izaziva pomeranje d-trake platine, što vodi smanjenju energije adsorpcije CO i osloba anju aktivne površine platine.



**Slika 3.10.** Pore enje aktivnosti za oksidaciju: a) metanola, b) CO i c) formaldehida na Pt(poly), Pd(poly), i 35% Pd/Pt(poly) u istoj oblasti potencijala

Za razliku od slučaja oksidacije CO, gde je aktivnost 35% Pd/Pt(poly) elektrode negde između u aktivnosti iste platinske i paladijumske elektrode (slika 3.10.b), kod oksidacije formaldehida (slika 3.10.c), javlja se sinergijski efekat. Poređenjem elektrooksidacije metanola i elektrooksidacije formaldehida na površini 35% Pd/Pt(poly) elektrode, kao i na površinama platine i paladijuma, vidi se da se odvijaju praktično u istoj oblasti potencijala. Zato se može reći da atomi paladijuma, na površini platinske elektrode, verovatno favorizuju formatni mehanizam na nižim potencijalima [117], a inhibiraju adsorpciju ugljenmonoksida [45,108].

Na osnovu predhodno iznetog objašnjenja može se zaključiti da se metanol na bimetalnoj 35% Pd/Pt(poly) elektrodi oksiduje paralelnim putem tj. karbonatnim i formatnim mehanizmom. Visoka aktivnost je postignuta adsorbovanjem OH<sup>-</sup>-jona na površini modifikovane elektrode na nižim potencijalima u odnosu na istu platinsku, koje pospešuje oksidaciju metanola karbonatnim putem, uz istovremenu kontrolu efekta trovanja elektrodne površine od strane ostrva paladijuma koji pospešuje oksidaciju formaldehida i oksidaciju metanola formatnim putem.

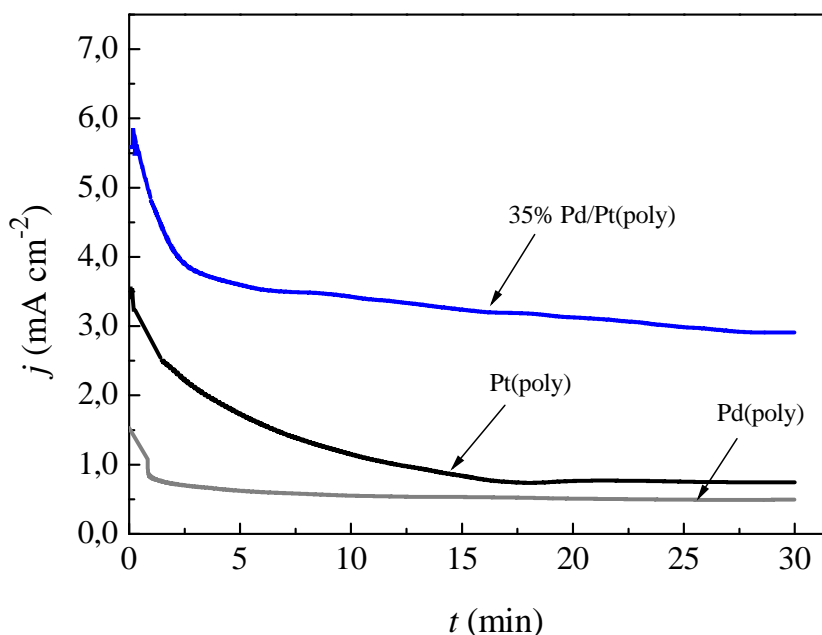
Dodatno, uzimaju i u obzir da je na svim ispitivanim površinama CO u potpunosti oksidovan na višim potencijalima, karbonatni put se može isključiti a pretpostaviti da se oksidacija metanola odigrava putem tzv. direktnog mehanizma [45,108]. Sličan efekat je dobijen u slučaju oksidacije mravlje kiseline na nanoestrom Pd/Pt katalizatoru u kiselj sredini [108]. Na osnovu rezultata dobijenog za oksidaciju formaldehida (slika 3.10.c) može se reći da se oksidacija metanola na višim potencijalima bar delimično odvija formatnim putem.

#### **3.1.4.1. Hronoamperometrija**

Stabilnost i aktivnost u vremenu najaktivnije bimetalne elektrode ispitivana je hronoamperometrijski. Dobijena hronoamperometrijska kriva prikazana je na slici 3.11. zajedno sa krivama dobijenim za iste polikristalne elektrode platine i paladijuma. Krive su dobijene merenjem gustine struje tokom 30 minuta na konstantnom potencijalu od -0,25 V.

Izraženi pad gustine struje na svim elektrodama u prvih 2-3 minuta posledica je blokiranja površine elektrode akumulacijom reakcionih intermedijera odnosno CO i

drugih ugljeni nih vrsta tokom reakcije oksidacije metanola [108]. Tokom vremena gustina struje sporije opada i na kraju dostiže stabilno stanje. Hronoamperometrijsko merenje je dalo rezultat saglasan rezultatu dobijenom ciklovoltametrijski. Potvr en je poredak aktivnosti i injenica da se na 35% Pd/Pt(poly) elektrodi dobija gustina struje nekoliko puta ve a od ja ine struje dobijene na nemodifikovanoj polikristalnoj platinskoj elektrodi.



**Slika 3.11.** Hronoamperometrijske krive dobijene u (0,4 M CH<sub>3</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru zadržavanjem potencijala na konstantih 0,25 V u vremenu od 30 minuta

Poboljšanje u aktivnosti na ovaj način u modifikovanih elektrodama upoređeno je sa rezultatima dobijenim na sličnim, drugačije dobijenim, PdPt sistemima [118-122]. Količina paladijuma u paladijumskim katalizatorima sa ugljenikom kao nosačem (Pd/C) je neuporedivo veća od količine spontano deponovanog paladijuma na platinskoj elektrodi, jer je supstrat u prvom slučaju ugljenik neaktivan za reakciju oksidacije metanola dok se u slučaju platine radi o aktivnom supstratu. Šta više, Pd/C sistem sa malim sadržajem paladijuma, sličnim sadržaju izrađunatom za Pd/Pt(poly) elektrode, je takođe neaktivan za reakciju oksidacije metanola. Zato je bilo nemoguće izvršiti poređenje u aktivnostima na osnovu poređenja jačine struja normalizovanih po masi paladijuma. Stoga je izvršeno poređenje u aktivnostima modifikovanih Pd/Pt(poly)

elektroda sa aktivnostima bimetalnih PdPt/C katalizatora uzimaju i u obzir relativne sadržaje oba metala u nano esticama katalizatora izražene u procentima [118-120].

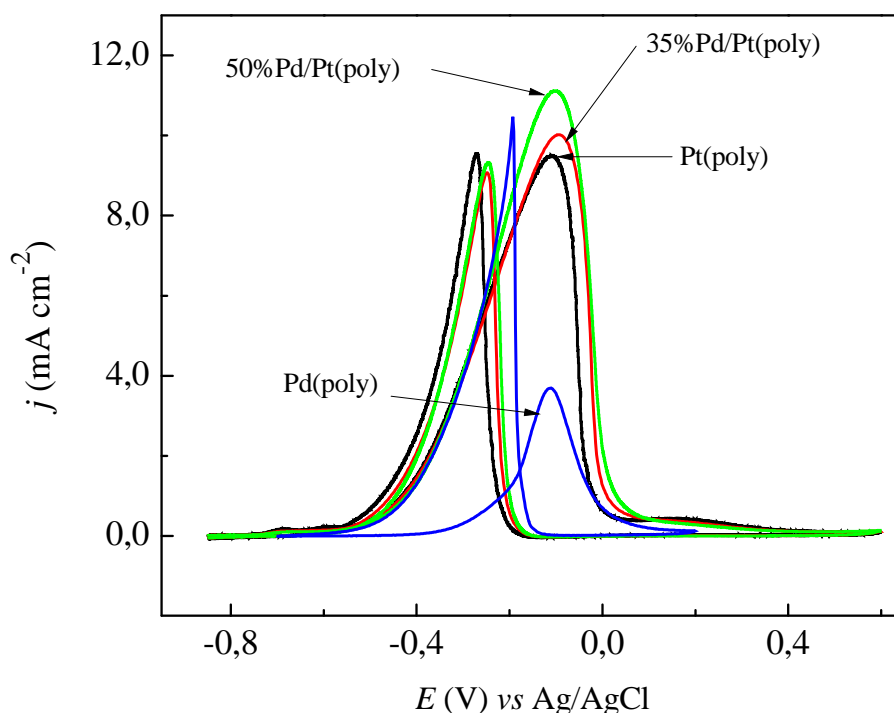
U slučaju PdPt/C elektrode dobijene elektrohemijском kodepozicijom paladijuma i platine u atomskom odnosu 1:2 [118], relativno povećanje struje oksidacije metanola u odnosu na Pt/C je manje od povećanje dobijenog na 35% Pd/Pt(poly) u odnosu na Pt(poly). Pored toga, brže postizanje maksimuma gustine struje na 35% Pd/Pt(poly) u odnosu na PdPt/C ukazuje na bržu kinetiku reakcije oksidacije metanola.

Za razliku od našeg rezultata, najbolji rezultat je dao bimetalni PtPd nano estični katalizator sa grafenom kao nosačem, kod koga je odnos sadržaja Pt:Pd 1:3, odnosno potpuno suprotan od odnosa ova dva metala na površini naše najaktivnije bimetalne elektrode [119]. Međutim PtPd katalizator nanet na redukovani oksid grafena sa odnosom platine i paladijuma 3:1 je pokazao znatno veću aktivnost pri oksidaciji metanola u alkalnoj sredini od komercijalnih 10-postotnog Pd/C i 10-postotnog Pt/C katalizatora [120]. Pored ovih, ispitivani su i bimetalni sistemi dobijeni elektrohemijском kodepozicijom platine i paladijuma. Izvršeno je poređenje i sa jednim, na taj način dobijenim sistemom u kome je masa deponovanog paladijuma na polikristalnoj platini reda veličine 0,4 do 0,8  $\mu\text{g}$  što je nešto više od izražene mase spontano deponovanog paladijuma u našem slučaju. I na ovaj način modifikovanoj elektrodi dobijena je gustina struje 3,5 puta veća od gustine struje oksidacije metanola na osnovnoj platinskoj elektrodi [121]. U našem slučaju dobijeno povećanje aktivnosti je uporedivo i sa povećanjem dobijenim potenciostatskim deponovanjem nano estice paladijuma na površinu platine, inače posledicom povećanja elektrohemijски aktivne površine primenjenog supstrata [122].

Naš rezultat je pokazao da je bimetalna elektroda sa odnosom platine i paladijuma na površini 2:1 najaktivnija za reakciju elektrohemijске oksidacije metanola. Ovaj podatak može biti od ključnog značaja u dizajniranju sistema sa malim sadržajem platine i paladijuma, u kome bi PtPd nano estice bile nanete na nemetalni supstrat spontanom depozicijom, što bi mogao biti predmet nekih daljih istraživanja.

### 3.1.5. Oksidacija etanola na Pd/Pt(poly) površinama u 0,1 M KOH-u

Aktivnost bimetalnih elektroda za oksidaciju etanola u alkalnom rastvoru (0,4 M CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 0,1 M KOH) izučavana je cikličnom voltametrijom. Dobijeni voltamogrami, modifikovanih 35% i 50% Pd/Pt(poly) elektroda, upoređeni sa voltamogramima dobijenim na istim Pt(poly) i Pd (poly) elektrodama, prikazani su na slici 3.12.



**Slika 3.12.** Oksidacija etanola na Pt(poly), Pd(poly), 35% i 50% Pd/Pt(poly) u (0,4 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Pri povećanju potencijala oksidacija etanola na Pt(poly) elektrodi počinje na potencijalu od -0,55 V, odnosno u oblasti potencijala počinje formiranje hidroksida platine. Idući dalje ka pozitivnim potencijalima gustina struje raste i dostiže svoj maksimum od 9,45 mA cm<sup>-2</sup> na -0,11 V. Nakon toga struja oksidacije počinje opadati i gustina struje dostiže nultu vrednost na potencijalu 0,2 V koji odgovara formiranju punog monosloja PtOH.

Pri katodnoj polarizaciji oksidacija etanola se odigrava u oblasti nižih potencijala što je posledica prisustva reakcionih intermedijera nastalih pri anodnoj

polarizaciji elektrode, adsorbovanih na površini elektrode ili ostalih u njenoj blizini. Na istoj polikristalnoj paladijumskoj elektrodi, oksidacija etanola se odigrava u oblasti potencijala od -0,32 V odnosno sa početkom formiranja PdOH sloja pa sve do 0,20 V na kome gustina struje oksidacije dostiže nultu vrednost usled prisustva paladijum (II) oksida. Maksimum gustine struje oksidacije iznosi  $3,65 \text{ mA cm}^{-2}$  i postignut je na -0,10 V. Pri katodnoj polarizaciji reakcija je blokirana sve do -0,12 V usled prisustva oksida paladijuma. Redukovanje paladijum (II) oksida do paladijum hidroksida omogućava dalju oksidaciju preostalog etanola, pa gustina struje ponovo počinje da raste i dostiže svoj maksimum od  $10,50 \text{ mA cm}^{-2}$  na -0,20 V. Nakon postignutog maksimuma, oksidaciona struja počinje da opada, zajedno sa opadanjem količine prisutnog PdOH, da bi na -0,60 V dostigla nultu vrednost. Krive oksidacije etanola, dobijene na različitim Pd/Pt(poly) nanostrukturama, pokazuju da je aktivnost platine sa 50% pokrivenosti površine paladijumom veća od aktivnosti Pt(poly) i 35% Pd/Pt(poly) elektroda. Elektrohemijska oksidacija etanola na 25% i 35% Pd/Pt(poly) elektrodama se odigrava u oblasti potencijala od -0,5 do 0,20 V. Najveću aktivnost pokazuje Pd/Pt(poly) sa 50% pokrivenosti površine paladijumom, na kojoj dostignuta gustina dostiže vrednost od  $11,10 \text{ mA cm}^{-2}$  na -0,10 V, nešto veća od gustine struje dobijene na istoj platinskoj elektrodi.

Odnos intenziteta maksimuma gustine struje dobijenih pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ( $I_b/I_f$ ) je merilo podložnosti trovanju elektrodne površine neželjenim produktima reakcije oksidacije etanola. Prema izračunatim vrednostima koji iznose 1,08 za Pt(poly), 2,86 za Pd(poly), a 0,90 i 0,80 za 35% Pd/Pt(poly) i 50% Pd/Pt(poly), redom, može se zaključiti da elektroda sa 50% pokrivenosti paladijumom pokazuje najveću otpornost ka deaktivaciji površine adsorbovanim CO i CH<sub>x</sub> vrstama. Izračunati odnosi intenziteta maksimuma gustina struje ( $I_b/I_f$ ) predstavljeni su tabelarno u tabeli 3.4.

**Tabela 3.4.** Tabelarni pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje neželjenim produktima

Elektroda	$(I_b/I_f)$
Pt(poly)	1,08
Pd(poly)	2,86
35% Pd/Pt(poly)	0,90
50% Pd/Pt(poly)	0,80

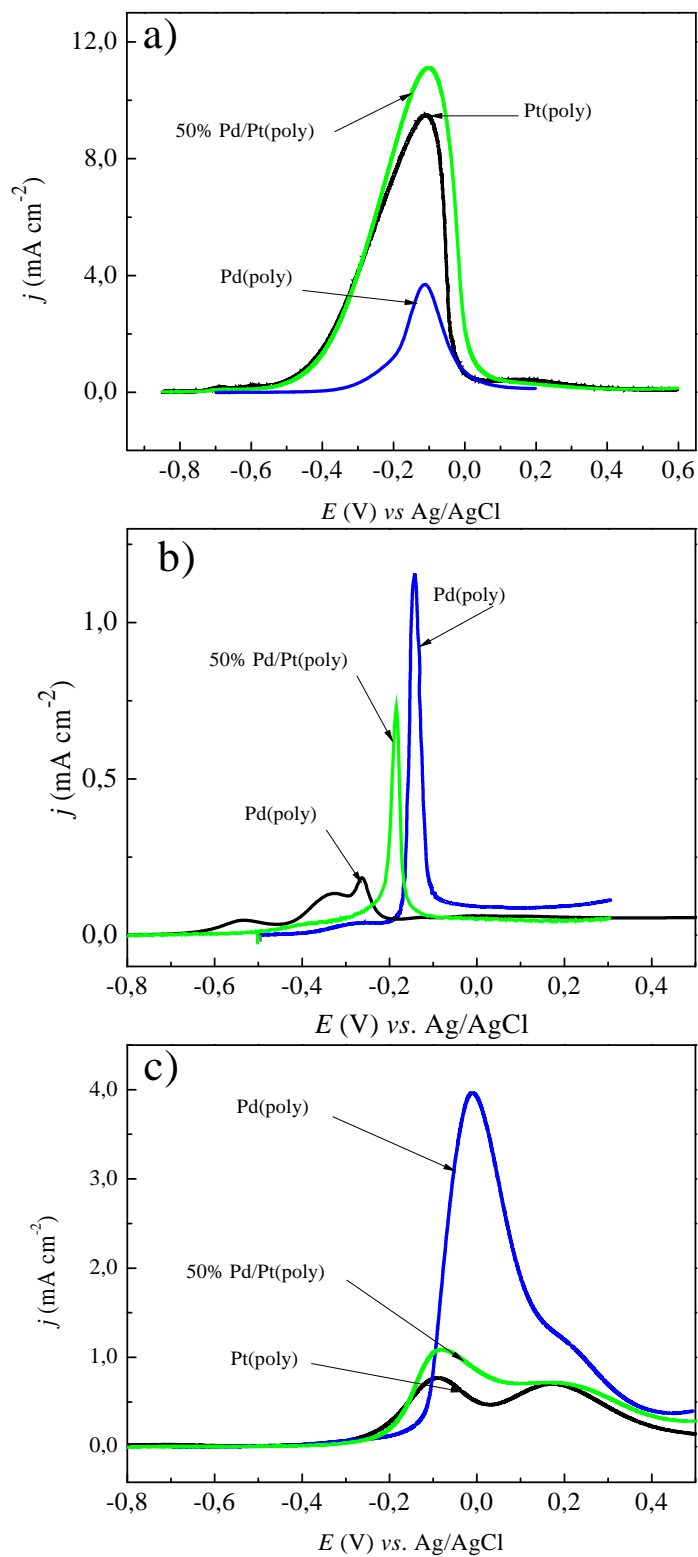
Iz ovih rezultata može se zaključiti da tolerantnost elektrode ka trovanju raste sa porastom pokrivenosti površine platine deponovanim paladijumom. Razlog tome

može biti blokiranje aktivnih centara za adsorpciju CO i CH<sub>x</sub> vrsta na površini platine od strane deponovanog paladijuma.

Postignuti elektrokatalitički efekat i eventualni mehanizam reakcije oksidacije etanola se donekle može objasniti poređenjem aktivnosti najaktivnije elektrode, u ovom slučaju 50% Pd/Pt(poly), za reakcije oksidacije etanola i mogućih intermedijera u istoj oblasti potencijala (slika 3.13.). Na slici su takođe prikazani i voltamogrami dobijeni za iste polikristalne elektrode platine i paladijuma. Poređenjem krivih oksidacija CO na 50% Pd/Pt(poly) i na istoj platinskoj elektrodi (slika 3.13. b) vidi se da oksidacija CO na modifikovanoj elektrodi kreće na višim potencijalima odnosno na potencijalu na kome je oksidacija CO na platini skoro u potpunosti završena. U ovoj oblasti potencijala polikristalna paladijumska elektroda je praktično neaktivna za ovu reakciju. Uzevši to u obzir može se reći da se oksidacija CO kao i etanola (slika 3.13. a) na ovim potencijalima odigrava najviše delom na površini platine, a da do oksidacije CO i etanola na paladijumu dolazi tek na višim potencijalima. Takođe uzevši u obzir i činjenicu da deponovani paladijum ne povećava aktivnost platine za oksidaciju acetaldehida (slika 3.13. c) može se zaključiti da se reakcija oksidacije etanola u glavnom dešava preko oksidacije ugljenmonoksida odnosno po, već u uvodu pomenutom, C1 mehanizmu [72,73,75,77,79].

Elektrokatalitički efekat postignut kod modifikovane 50% Pd/Pt(poly) elektrode je u ovom slučaju posledica vrlo jakog sinergetskog delovanja oba metala na bimetalnoj površini elektrode. Povećanje aktivnosti 50% Pd/Pt(poly) elektrode se može objasniti istovremeno bifunkcionalnim kao i elektronskim efektom. Naime, paladijum u alkalnoj sredini adsorbuje OH<sup>-</sup>-jone na nižim potencijalima, pa na taj način omogućava brže uklanjanje odnosno oksidaciju ugljenmonoksida adsorbovanog na površini platine [46]. Dodatno, uticaj platinskog substrata izaziva jak elektronski efekat kod deponovanog paladijuma što za posledicu ima slabljenje veze adsorbovanog hidroksilnog jona, pa on lakše i brže uestvuje u oksidaciji CO. Sa druge strane, prisustvom na površini platine paladijum takođe izaziva elektronski efekat koji se ogleda u slabljenju veze adsorbovanog CO što takođe dovodi do njegovog lakšeg uklanjanja i oslobađanja aktivne površine za dalju oksidaciju etanola.





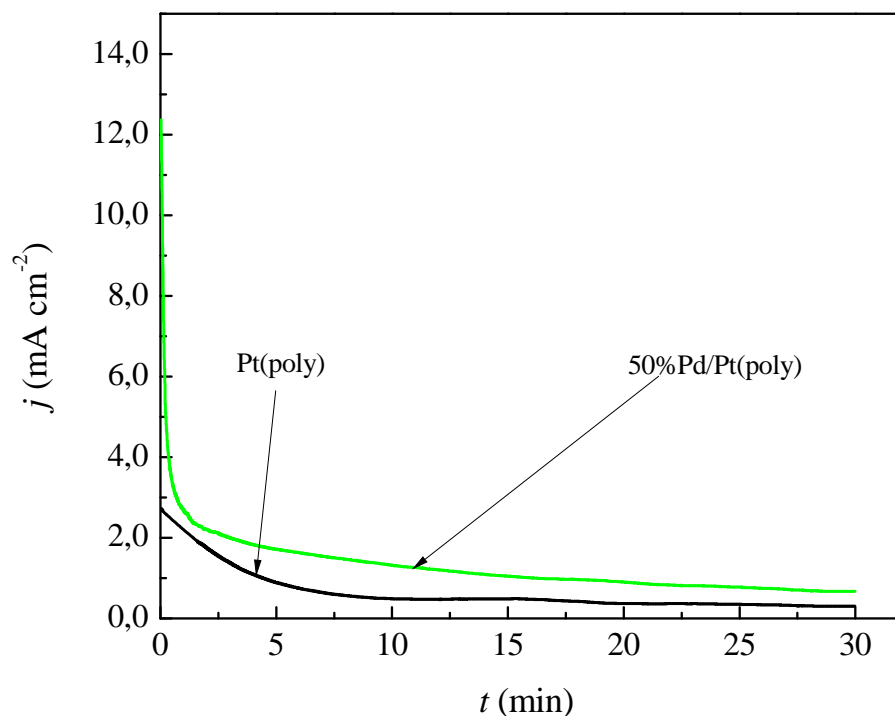
**Slika 3.13.** Pore enje aktivnosti za oksidaciju: a) etanola, b) CO i c) acetaldehida na Pt(poly), Pd(poly), i 50% Pd/Pt(poly) u istoj oblasti potencijala

Tako e, prisustvo deponovanog paladijuma na površini platine, naro ito kada je pokrivenost ve a kao što je u slujaju 50% Pd/Pt(poly), verovatno blokira centre aktivne za adsorpciju neželjenih jako adsorbovanih intermedijera kao što su CO i druge razli ite hidrokarbonske vrste.

### 3.1.5.1. Hronoamperometrija

Potvrda bolje aktivnosti modifikovane 50% Pd/Pt(poly) elektrode u odnosu na istu polikristalnu platinsku elektrodu, dobijena je i na osnovu hronoamperometrijskih merenja (slika 3.14.).

Hronoamperometrijske krive su dobijene zadržavanjem elektroda na konstantnom potencijalu od -0,3 V u trajanju od 30 minuta u rastvoru etanola u kalijum-hidroksidu. Nakon po etnog skokovitog rasta, usled po etka reakcije elektrooksidacije etanola, gustina struje naglo opada u prvih 5 minuta, nakon ega se stabilizuje i pokazuje znatno sporiji pad.



**Slika 3.14.** Hronoamperometrijske krive dobijene u (0,4 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH +0,1 M KOH) rastvoru zadržavanjem potencijala na konstantnih 0,30 V u vremenu od 30 minuta

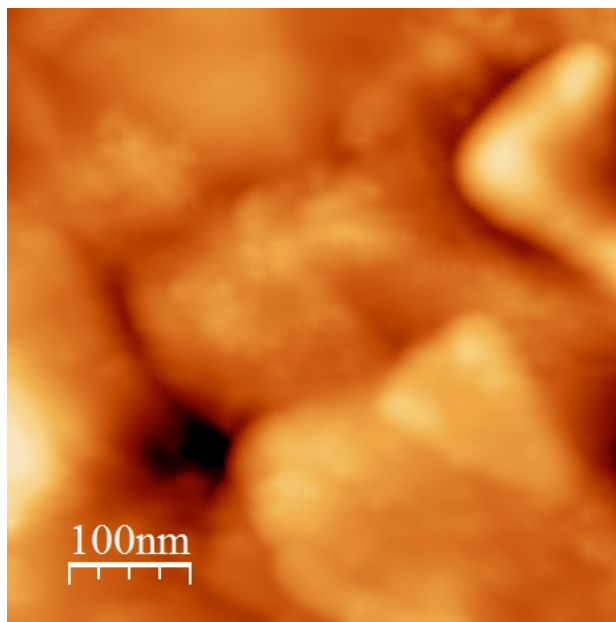
Pad ja ine struje je u vezi sa blokiranjem površine elektroda adsorbovanim intermedijerima i neželjenim produktima nastalih tokom reakcije oksidacije etanola koji onemogu avaju adsorpciji i dalju oksidaciju molekula etanola. Pad gustina struje oksidacije etanola u slu aju bimetalnih 50% Pd/Pt(poly) elektrode je u po etku brži, me utim gustina struje ove elektrode je sve vreme ve a u odnosu na gustiu struje dobijenu na Pt(poly). To ukazuje na bolju aktivnost i vremensku stabilnost bimetalne elektrode kao i na pove annje tolerancije na trovanje površine elektrode ugljenmonoksidom.

Dakle može se još re i da oba merenja, i cikli na voltometrija i hronoamperometrija, pokazuju da je, za reakciju oksidacije etanola, 50% Pd/Pt(poly) elektroda aktivnija od iste Pd(poly) elektrode.

## 3.2. Elektrooksidacija metanola i etanola na Rh/Pd(poly)

### 3.2.1. AFM karakterizacija površine Pd(poly) elektrode

Topografija površine osnovnog polikristalnog paladijuma dobijena mikroskopijom atomskih sila je prikazana na slici 3.15.



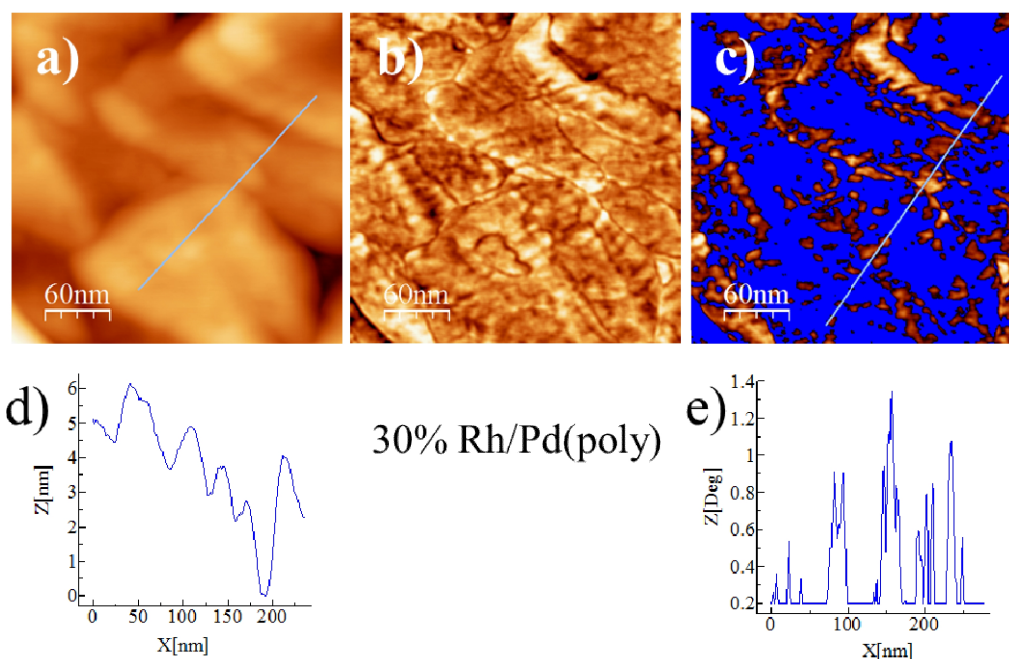
**Slika 3.15.** Topografska AFM slika (500 nm x 500 nm) površine Pd(poly) elektrode (amplituda 44.0 nm)

Na slici se mogu uoiti različita udubljenja i ispupčenja, pa se za polikristalnu paladijumsku elektrodu može reći da je relativno hrapava. Na osnovu više topografskih AFM slika utvrđena vrednost za srednju hrapavost elektrode iznosi 2,5 nm.

### 3.2.2. Karakterizacija površine Rh/Pd(poly) elektrode

#### 3.2.2.1. AFM karakterizacija površine Rh/Pd(poly) elektrode

Topografske i fazne AFM slike bimetalnih površina dobijene su ex-situ odmah nakon depozicije rodijuma na površini paladijumske elektrode. Na slikama 3.16. i 3.17. su prikazane AFM slike površina elektroda dobijene deponovanjem rodijuma u trajanju od 3 i 30 minuta.



**Slika 3.16.** AFM slike ( $300 \times 300$  nm<sup>2</sup> površine Rh/Pd(poly) elektrode dobijene nakon 3 min deponovanja Rh: a) topografska slika, z-range 15 nm; b) odgovarajuća fazna slika, z-range 1,7°; c) fazna slika za osetljivost 0°, d) poprečni presek duž linije prikazane na topografskoj slici e) poprečni presek duž linije prikazane na faznoj slici

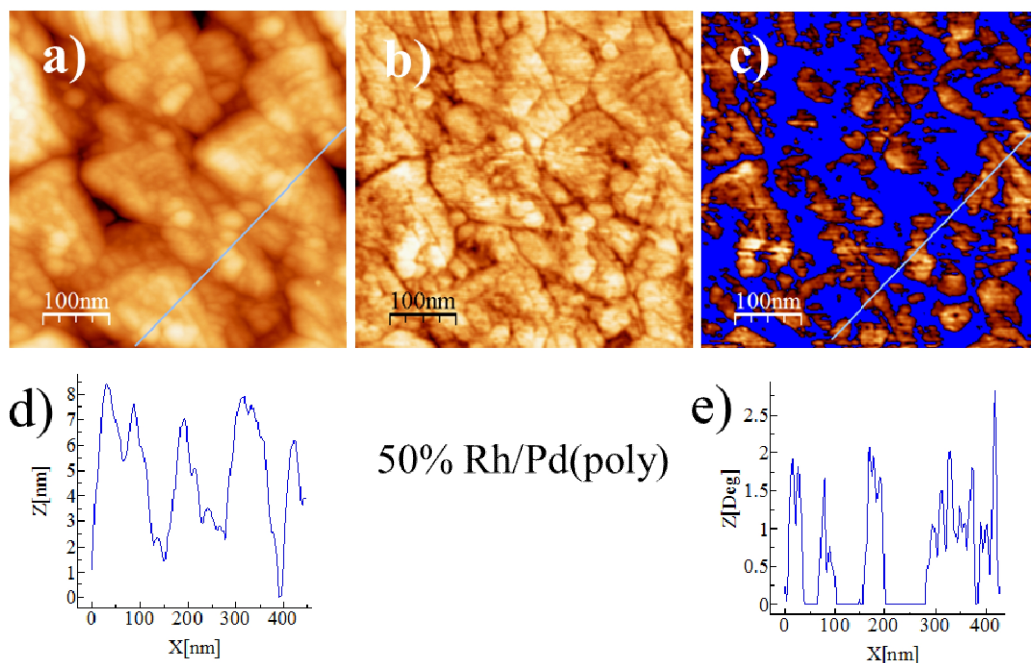
Na slici 3.16.a) se vidi da su ostrva rodijuma uglavnom deponovana po ivicama pojedina njih kristalita na površini polikristalnog paladijuma. Poprečni presek duž linije prikazane na 3.16.a) je predstavljen na 3.16.b) i svojim oblikom jasno ukazuje na razliku u hrapavosti malih ostrva rodijuma deponovanih na površini većih kristalita paladijuma. Bazna linija koja se poklapa sa površinom kristalita paladijuma predstavljena je tačnom crvenom linijom i omogućava da se odredi visina deponovanih nanoostrva rodijuma na površini paladijumske elektrode.

Na osnovu poprečnih preseka dobijenih duž više različitih linija na odgovarajućim AFM slikama određene su srednje visine depozita koje iznose od 0,25 do 0,50 nm. Ovde je potrebno istaći i da ostrva rodijuma grade aglomerate, pa stoga širine pojedina njih ostrva ne mogu biti precizno određene na osnovu topografskih AFM slika površine modifikovanih elektroda. Drugi ometajući faktor u određivanju njihovih dimenzija deponovanih ostrva je hrapavost površine polikristala paladijuma sastavljene od velikog broja različitih kristalita. Na 3.16.c) su naglašene ivice, kako kristalita paladijuma tako i deponovanih ostrva rodijuma. Širina deponovanih ostrva je zatim

određivana na osnovu odgovarajuće fazne slike koja, u principu više odražava hemijsku strukturu površine nego samu topografiju.

Na osnovu faznih AFM slika je tako određivana i pokrivenost površine paladijumske elektrode rodijumom. Na faznoj slici 3.16.d) su jasno uočljiva ostrva deponovanog rodijuma na površini paladijuma koji je na slici predstavljen plavom bojom. Pokrivenost površine polikristalne paladijumske elektrode deponovanim rodijumom, određena na osnovu ove slike, iznosi  $(30 \pm 3) \%$ . Analiza poprečnih preseka fazne slike pokazuje da boje dimenzije deponovanih ostrva obuhvataju veoma širok interval. Aglomerati deponovanog rodijuma se mogu rašlaniti na pojedina ostrva koje se boje dimenzije zatim mogu odrediti pragom osetljivosti ka višim vrednostima (ilustrovano dvema tačkastim crvenim linijama). Širine pojedinačnih ostrva određene na ovaj način iznose 2-4 nm, dok se za širinu aglomerata dobija i do 20 nm.

Za vreme depozicije od 30 minuta dobijena su ostrva znatno većih visina i širina. Na osnovu prethodnije opisane analize odgovarajućih topografskih i faznih AFM slika (slika 3.17.) dobijene su vrednosti za visinu i širinu ostrva kao i pokrivenost površine paladijuma 30 minuta deponovanim rodijumom.



**Slika 3.17.** AFM slike ( $300 \times 300$ ) nm<sup>2</sup> površine Rh/Pd(poly) elektrode dobijene nakon 30 min deponovanja Rh: a) topografska slika, z-range 16,8 nm; b) odgovarajuća fazna slika, z-range 8,7°; c) fazna slika za osetljivost 0°, d) poprečni presek duž linije prikazane na topografskoj slici e) poprečni presek duž linije prikazane na faznoj slici

Visine ostrva iznose od 0,5 do 2,5 nm dok se širine pojedina nih ostrva nalaze u intervalu od 10 do 25 nm, a širina aglomerata dostiže vrednost i do 100 nm. Pokrivenost određena u ovom slučaju je  $(50 \pm 5) \%$ . Vrednosti dobijene za hrapavost su 2,5 nm; 2,6 nm i 2,55 nm za istu paladijumsku, 30% Rh/Pd(poly) i 50% Rh/Pd(poly) elektrodu. Trebalo bi napomenuti da se hrapavost ne menja značajno sa promenom vremena trajanja spontanog deponovanja.

Rezultati dobijeni mikroskopijom atomskih sila, za bimetalne Rh/Pd(poly) elektrode, su prikazani u tabeli 3.5.

**Tabela 3.5.** Tabelarni pregled rezultata dobijenih na osnovu AFM slika Rh/Pd(poly) površina

Elektroda	Hrapavost (nm)	Visina ostrva (nm)	Velicina ostrva i njihovih aglomerata (nm)	Pokrivenost (%)
Pd(poly)	2,50	-	-	-
Rh/Pd(poly)(3 min.)	2,60	0,25-0,50	2-4, 20	$30 \pm 3$
Rh/Pd(poly)(30 min.)	2,55	0,50-2,50	10-25, 100	$50 \pm 5$

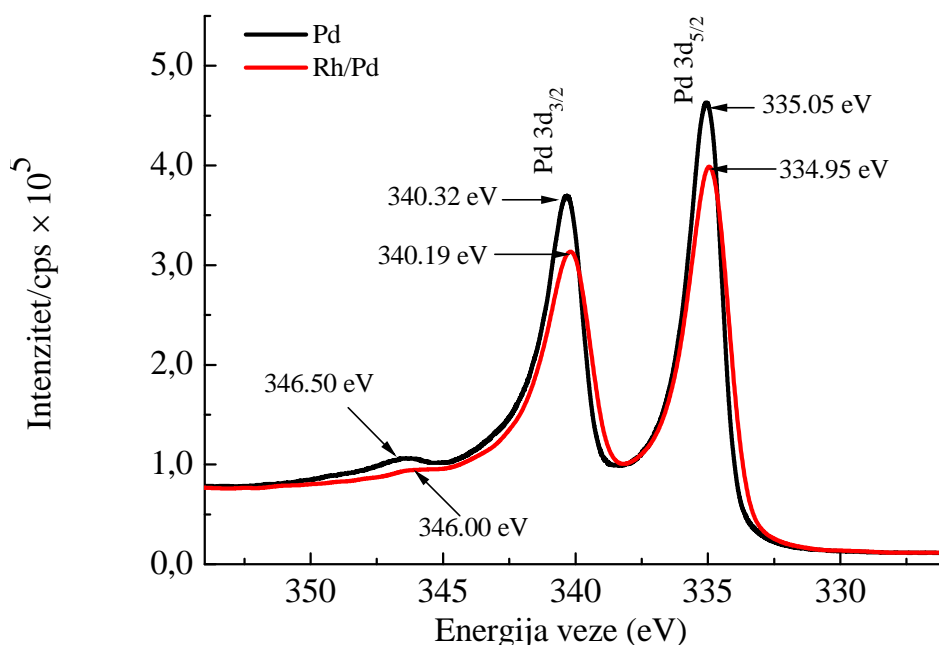
### 3.2.2.2. XPS spektar bimetalne površine Rh/Pd(poly) elektrode

XPS spektri Pd(poly) i 50% Rh/Pd(poly) elektroda, prikazani na slikama 3.18 i 3.19, snimljeni su odmah nakon pripreme elektroda. Spektar visoke rezolucije, za istu Pd(poly) elektrodu, pokazuje karakterističan Pd 3d dublet sastavljen od Pd 3d<sub>5/2</sub> i Pd 3d<sub>3/2</sub> fotoelektronskih linija (slika 3.18.).

Ove linije se pojavljuju na 340,32 i 335,05 eV i obe mogu biti pripisane elementarnom metalnom stanju paladijuma [123]. Na spektru dobijenom u istom intervalu energije veze, za 50% Rh/Pd(poly) elektrodu, se vidi da su ove dve fotoelektronske linije pomerene ka nižim vrednostima energija. Linija Pd 3d<sub>5/2</sub> je pomerena za 0,15 a linija Pd 3d<sub>3/2</sub> za 0,10 eV. Ove promene elektronskog stanja paladijuma, pri čemu njegovo oksidaciono stanje ostaje nepromenjeno, jasno ukazuju na elektronski efekat koji se javlja usled prisustva rodijuma na površini elektrode.

Zbog sticanja boljeg uvida u oksidaciono stanje deponovanog rodijuma snimljen je i XPS spektar 50% Rh/Pd(poly) elektrode (slika 3.19.). Pregledni spektar (slika 3.19.a) pokazuje karakteristične pikove svih elemenata prisutnih na površini

elektrode. Ti pikovi su Pd 3d, Pd 3p, Rh 3d, O 1s i C 1s i poti u od paladijuma, deponovanog rodijuma, oksidovanih vrsta i vrsta koje sadrže ugljenik, redom.

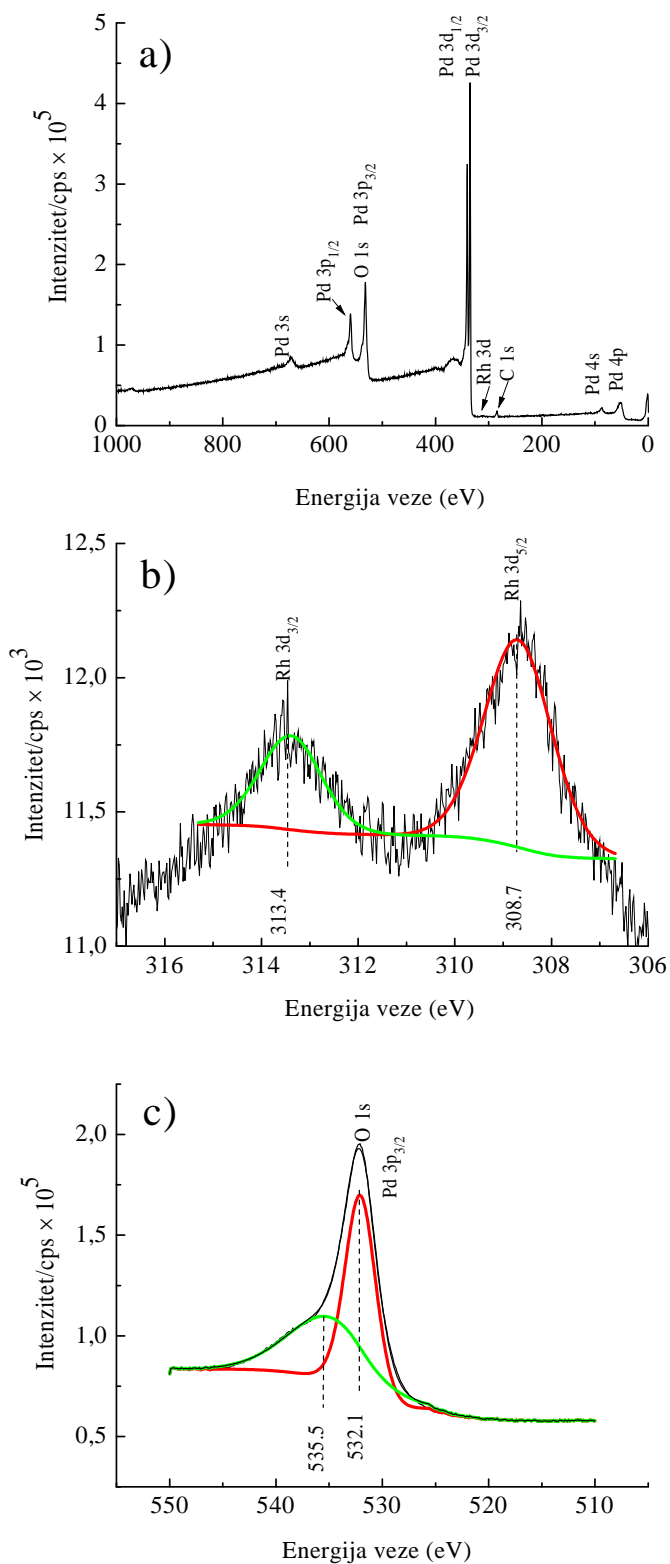


**Slika 3.18.** XPS spektar visoke rezolucije snimljen na istoj Pd(poly) i 50% Rh/Pd(poly) elektrodi pokazuje Pd 3d fotoelektronsku liniju

Zbog slabog intenziteta Rh 3d fotoelektronske linije i zbog preklapanja linija O 1s i Pd 3p spektri visoke rezolucije snimani su i prikazani odvojeno na slikama 4b i 4c. U spektru Rh 3d (slika 3.19.b) linija 3d<sub>5/2</sub> na energiji od 308,7 eV je za 1,5 eV pomeren u odnosu na fotoelektronsku liniju na 307,2 eV koja odgovara metalnom rodijumu i pripisana je rodijumu (III) oksidu (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [124,125].

Spektar visoke rezolucije O 1s preklapljen linijom Pd 3p<sub>3/2</sub> je fitovan dvema komponentama (slika 3.19.c). Prva komponenta na 532,1 eV odgovara Pd 3p<sub>3/2</sub> liniji koja iako može biti pripisna ugljenmonoksidu adsorbovanom na paladijumskom supstratu ili na deponovanim ostrvima rodijuma, nikako ne može biti pripisana kiseoniku adsorbovanom na paladijumu (529.0 eV) ili paladijum (II) oksidu (529.6 eV) [126-128,95]. Druga komponenta na energiji veze od 535.5 eV odgovara kiseoniku koji poti e iz vode i može se pripisati vodi adsorbovanoj na rodijumu, jer je ova vrednost energije veze identi na vrednosti energije veze vode adsorbovane na renijumu [129].



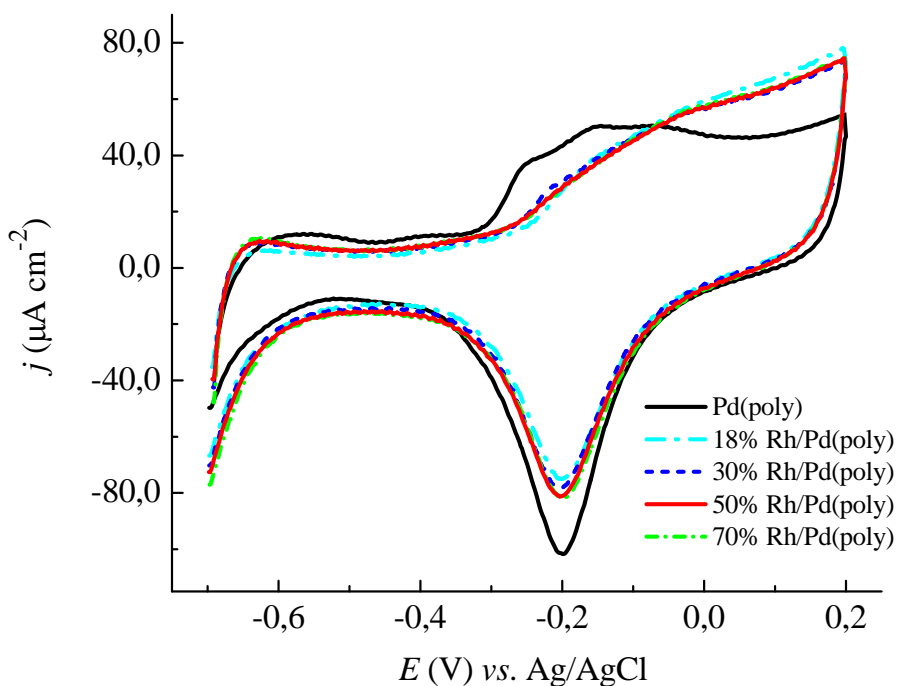


**Slika 3.19.** XPS spektar snimljen 50% Rh/Pd(poly) elektrodi: a) pregledni spektar glavne komponente, b) fitovane energije Pd 3d fotoelektronske linije i c) fitovane energije veze O 1s i Pd 3p linije

Tako e ova komponenta može poticati i od  $3p_{3/2}$  spektralne linije paladijuma iz paladijum (II) hlorida, što ukazuje na eventualno prisustvo malih koli ina hlorida na površini elektrode iz rastvora za deponovanje.

### 3.2.2.3. Cikli na voltometrija Rh/Pd(poly) elektrode u 0,1 M KOH-u

Cikli ni voltamogrami iste Pd(poly) i modifikovanih Rh/Pd(poly) elektroda snimljeni u 0,1 M kalijum-hidroksidu u granicama potencijala od -0,7 do 0,2 V pri brzini od  $50 \text{ mV s}^{-1}$  predstavljeni su na slici 3.20.



**Slika 3.20.** Cikli ni voltamogrami iste Pd(poly) i modifikovanih Rh/Pd(poly) elektroda snimljen u 0,1 M KOH-u brzinom snimanja od  $50 \text{ mV/s}$

Granice su izabrane tako da interval potencijala bude odgovaraju i tj. od zna aja za reakciju elektrooksidacije etanola [74]. Pri tome je vo eno ra una da donja granica bude dovoljno visoka da se spre e procesi absorpcije i izdvajanja vodonika, a da gornja granica bude na nižem potencijalu od onog na kome dolazi do pojave viševalentnih oksida paladijuma ( $\text{Pd}^{2+}$  i  $\text{Pd}^{4+}$ ) ili ak do njegovog elektrorastvaranja [103,129,130].

Pri pozitivnoj polarizaciji Pd(poly) elektrode javlja se široki oksidacioni pik u intervalu potencijala od -0,33 do 0,20 V, kome predhodi mali predpik na potencijalu od -0,41 V. Ovaj predpik se javlja usled adsorpcije OH<sup>-</sup>-jona ina e prvog koraka u procesu elektrooksidacije paladijuma. Ovaj, ina e prili no brz, proces formiranja sloja Pd-OH<sub>ads</sub> pra en je daljom oksidacijom površine elektrode i formiranja paladijum (II) oksida (PdO). U povratku, pri katodnoj polarizaciji elektrode javlja se široki redukcionni pik na -0,2 V koji odgovara redukciji nastalog paladijum (II) oksida.

Cikli ni voltamogrami svih modifikovanih Rh/Pd(poly) elektroda su vrlo sli ni. Pore enjem ovih voltamograma sa voltamogramom za istu Pd(poly), prime uje se odsustvo adsorpcionog predpika na -0,41 V nastalo usled prisustva deponovanog rodijuma na površini Pd(poly) elektrode. Suzbijenost ovog predpika nastaje zbog blokiranja potrebnih karaktristi nih mesta, od strane deponovanog rodijuma, potrebnih za adsorpciju OH<sup>-</sup>-jona i formiranja Pd-OH<sub>ads</sub> sloja. Sa druge strane ne pojavljuje se ni, ina e izraziti, RhOH pik, najverovatnije usled veoma jakog uticaja supstrata odnosno paladijuma. Idu i dalje ka pozitivnijim potencijalima, prime uje se blaga inhibiranost oksidacionog pika tj. formiranja paladijum (II) oksida i posledni no redukcionni pik nižeg inteziteta pri katodnoj polarizaciji. Ina e, kao i u slu aju iste paladijumske, redukcionni pikovi svih modifikovanih Rh/Pd(poly) elektroda se pojavljuju tako e na -0,2 V, što ponovo ukazuje na vrlo jak uticaj paladijumske osnove.

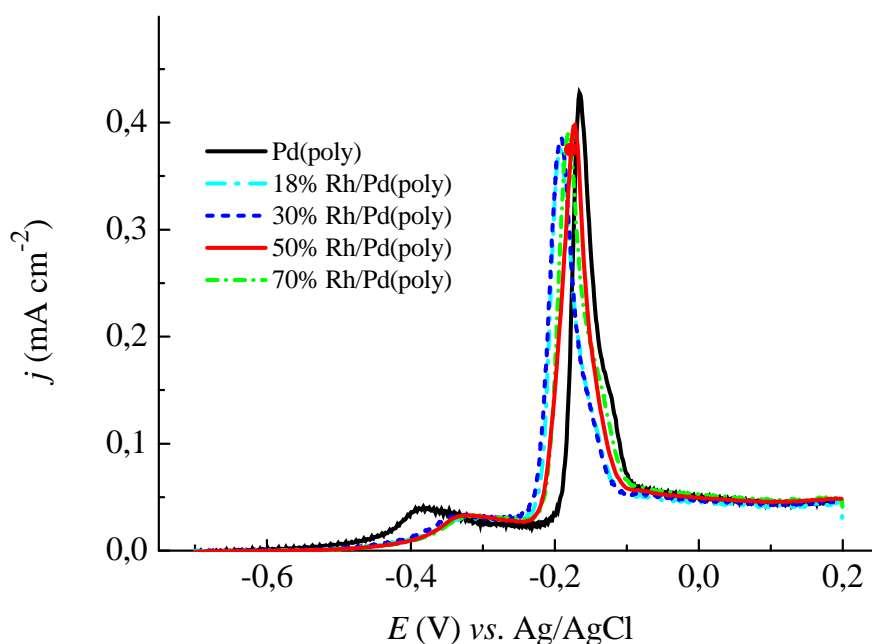
Inteziteti redukcionnih pikova modifikovanih elektroda su prakti no isti, što vodi zaklju ku da su nezavisni od stepena pokrivenosti površine elektrode deponovanim rodijumom. Ova pojava može biti objašnjena ili veoma jakim elektronskim uticajem paladijumskog supstrata, ili delimi nim elektrorastvaranjem deponovanog rodijuma na višim potencijalima. Me utim, višebrojnim uzastopnim cikliziranjem u istim granicama potencijala, pokazano je da se deponovani rodijum u vrlo maloj meri uklanja sa površine paladijumske elektrode. Uz ovu, a i injenicu da se ciklovoltamogrami modifikovanih elektroda vrlo malo ili uopšte ne razlikuju i ne zavise od pokrivenosti, prioritet se može dati snažnom uticaju paladijuma na deponovani rodijum. Ovo se može tvrditi i na osnovu toga što, u pore enju sa voltamogramom istog paladijuma, na voltamogramu rodijumske elektrode se javlja znatno širi redukcionni pik na nižim potencijalima [131].

### 3.2.3. Aktivnost Rh/Pd(poly) površina za oksidaciju mogu ih reakcionih intermedijera

#### 3.2.3.1. CO stripping-voltametrijia na Rh/Pd(poly) elektrodama u 0,1 M KOH-u

Prema tzv. C1 reakcionom mehanizmu, ugljenmonoksid se javlja kao mogu i intermedijer u procesu elektrooksidacije etanola. Pri tome, on može biti prisutan na površini elektrode u obliku jako adsorbovanog molekula, koji blokira aktivnu površinu i time ometa dalju oksidaciju etanola. Druga mogu nost je da nastali ugljenmonoksid aktivno u estvuje u reakciji i oksiduje se do ugljendioksida. U oba slu aja predstavlja vrlo bitan faktor za brzinu i sam mehanizam reakcije elektrooksidacije etanola, pa je stoga važno ispitati aktivnost elektrode i za reakciju elektrooksidacije ugljenmonoksida.

CO stripping krive iste Pd(poly), 18%, 30%, 50% i 70% Rh/Pd(poly) elektrode prikazane su na slici 3.21.



**Slika 3.21.** CO stripping-voltametrijia iste Pd(poly) i modifikovanih Rh/Pd(poly) elektroda snimljen u 0,1 M KOH-u brzinom snimanja od 50 mV/s

Na slici se vidi da sve krive pokazuju jedan predpik, koji se odnosi na oksidaciju slabije adsorbovanog, i jedan glavni pik oksidacije ja e adsorbovanog

ugljenmonoksida. Ina e, pri ponovljenom ciklusu pokazano je da je ugljenmonoksid u potpunosti, a depozit delimi no, uklonjen sa površine elektrode.

U slu aju iste paladijumske elektrode široki predpik se javlja u oblasti potencijala od -0,6 do -0,2 eV, dok je kod modifikovanih elektroda on pomeren ka nešto višim, pozitivnijim potencijalima. Dakle, vidi se da elektrooksidacija ugljenmonoksida na istom paladijumu po inje ranije nego na modifikovanim elektrodama. Naime, u tom slu aju adsorbcija molekula ugljenmonoksida je oslabljena usled prisustva ve e koli ine adsorbovanih OH<sup>-</sup>-jona na istoj paladijumskoj nego na modifikovanim elektrodama. Glavni oksidacioni pik Pd(poly) elektrode, sa centrom na - 0,165 V, nalazi se u oblasti potencijala formiranja oksida paladijuma, dok su ovi pikovi modifikovanih elektroda (sa centrima na -0,192 V za 18% i 30% Rh/Pd(poly) i -0,175 V za 50% i 70% Rh/Pd(poly)) pomereni ka nižim potencijalima.

Ugljenmonoksid može biti veoma jako adsorbovan na površini paladijuma zahvaljuju i dominanciji vezivanja molekula ugljenmonoksida u kordinaciji mosta, tj. vezivanjem za dva atoma paladijuma, nad linearnim vezivanjem, odnosno vezivanjem za jedan atom paladijuma [109]. Kako se ugljenmonoksid na paladijumu oksiduje na višem potencijalu u odnosu na potencijal oksidacije na rodijumu [77], za o ekivati je da prisustvo rodijuma na površini paladijuma poboljša aktivnost paladijuma za ovu reakciju. Me utim, odsustvo šireg redukcionog pika rodijuma, koje je u vezi sa jakim uticajem paladijumske podloge, isklju uje direktnu vezu izme u prisustva RhOH na bimetalnoj elektrodnoj površini i njene aktivnosti za reakciju elektrooksidacije ugljenmonoksida.

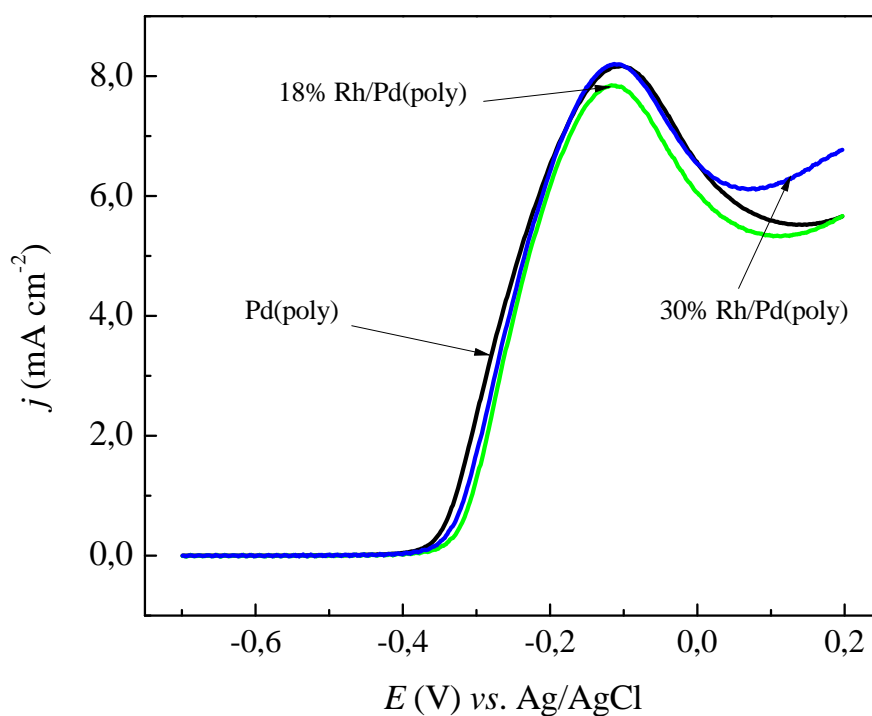
Dodatno, rezultati dobijeni CO striping-voltametrijom, uzimaju i u obzir da naelektrisnje potrebno za uklanjanje jednog monosloja adsorbovanog ugljendioksida iznosi 424  $\mu\text{C cm}^{-2}$ , iskoriš eni su za izra unavanje elektrohemijski aktivne površine elektroda [103]. Dobijeni rezultati, prikazani u tabeli 3.6, pokazuju da se elektrohemijski aktivne površine elektroda vrlo malo razlikuju od geometrijske površine (8% je ve a u slu aju osnovne elektrode) i da se deponovanjem rodijuma ne menjaju zna ajno.

**Tabela 3.6.** Tabelarni pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje neželjenim produktima

Elektroda	Geometrijska površina elektrode (cm <sup>2</sup> )	Elektrohemijski aktivna površina elektrode (cm <sup>2</sup> )
Pd(poly)	0,196	0,212
18% Rh/Pd(poly)		0,229
30% Rh/Pd(poly)		0,218
50% Rh/Pd(poly)		0,215
70% Rh/Pd(poly)		0,203

### 3.2.3.2. Oksidacija formaldehida na Rh/Pd(poly) elektrodama

Cikli ni voltamogrami oksidacije formaldehida na Pd(poly), 18% i 30% Rh/Pd(poly) elektrodama snimljeni su u (0,4 M HCHO + 0,1 M KOH) rastvoru i prikazani su na slici 3.22.



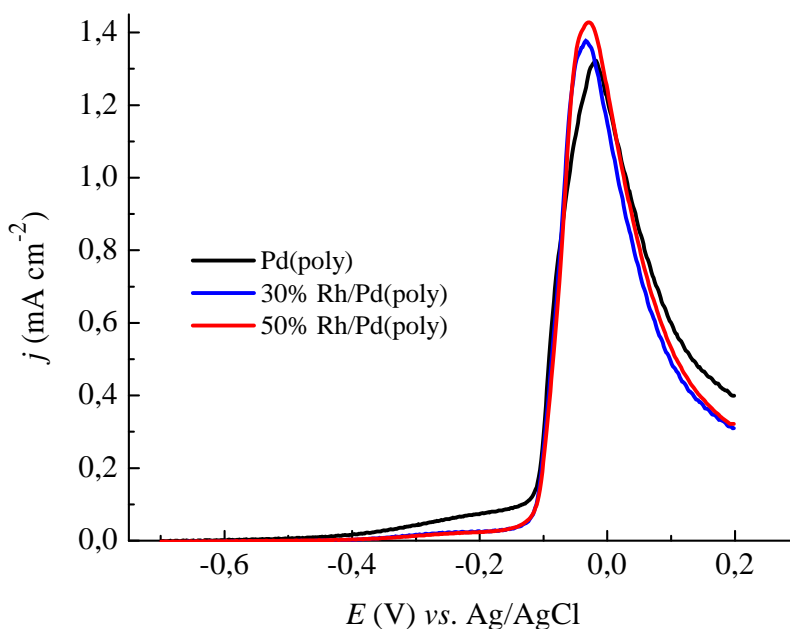
**Slika 3.22.** Oksidacija formaldehida na Pd(poly), 18% i 30% Rh/Pd(poly) u (0,4 M HCHO + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Polikristalna paladijumska elektroda pokazala je najveću aktivnost u oksidaciji formaldehida u alkalnom rastvoru. Reakcija počinje na -0,4 V i maksimum gustine

oksidacione struje od  $8,25 \text{ mA cm}^{-2}$  postignut je na  $-0,10 \text{ V}$ . Aktivnost modificovanih 18% i 30% Rh/Pd(poly) elektroda u odnosu na istu elektrodu je nešto manja što se ogleda u, za oko 10 mV, višem potencijalu po etka reakcije oksidacije formaldehida. Intenzitet gustine struje u slučaju 18% Rh/Pd(poly) je niži od postignutog na polikristalnoj paladijumskoj elektrodi i iznosi  $8,25 \text{ mA cm}^{-2}$  dok je intenzitet na 30% Rh/Pd(poly) elektrodi identičan intenzitetu gustine struje dobijenom na istoj paladijumskoj elektrodi. Dakle može se reći da pokrivenost paladijumske elektrode spontano deponovanim rodijumom ne utiče bitno na aktivnost za reakciju elektrooksidacije formaldehida.

### 3.2.3.3. Oksidacija acetaldehida na Rh/Pd(poly) elektrodama

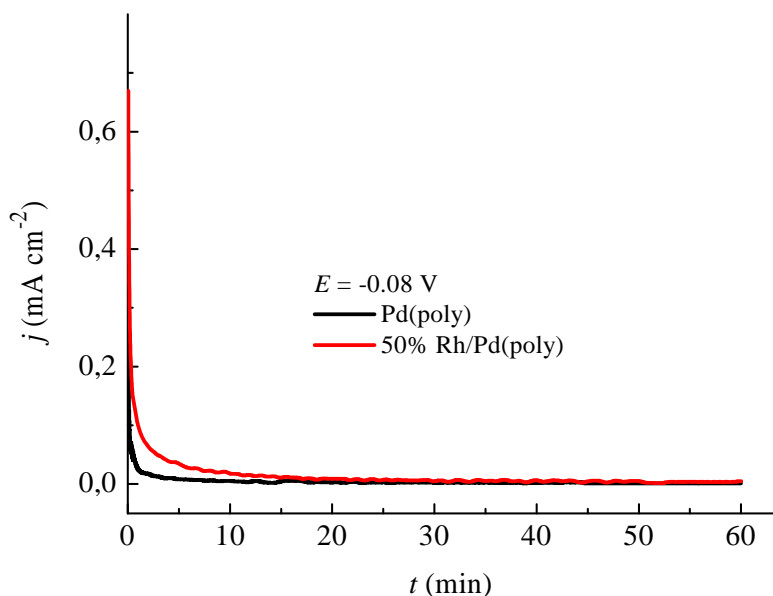
Ciklični voltamogrami iste Pd(poly) i modificovanih Rh/Pd(poly) elektroda dobijeni za 0,2 M acetaldehid u 0,1 M rastvoru kalijum-hidroksida prikazani su na slici 3.23.



**Slika 3.23.** Oksidacija acetaldehida na Pd(poly), 30% i 50% Rh/Pd(poly) u (0,2 M  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Paladijumska polikristalna elektroda pokazuje najnižu aktivnost za reakciju elektrooksidacije acetaldehida. Reakcija po inje na potencijalu  $-0,48\text{ V}$  i maksimum gustine struje od  $1,3\text{ mA cm}^{-2}$  dostiže na potencijalu  $-0,02\text{ V}$ . Oksidacija acetaldehida na modifikovanim elektrodama pomenjena je za oko  $80\text{ mV}$  ka višim potencijalima i kreće se u oblasti potencijala adsorpcije hidroksilnih jona na istom paladijumu. Za sve pripremljene Rh/Pd(poly) elektrode potencijal glavnog maksimuma gustine struje oksidacije acetaldehida pomeren je za oko  $14\text{ mV}$  ka negativnim potencijalima u odnosu na istu polikristalnu paladijumsku elektrodu. U svim slučajevima osim u slučaju  $18\%$  Rh/Pd(poly) elektrode, maksimum gustine struje oksidacije je viši od postignutog maksimuma na Pd(poly), što je indikator povećane aktivnosti ovih elektroda za reakciju oksidacije acetaldehida. Ovde bi trebalo napomenuti da se reakcija elektrooksidacije acetaldehida odigrava u oblasti potencijala u kojoj je ciklični voltametrijom (slika 3.20.) utvrđeno prisustvo paladijum (II) oksida.

Hronoamperometrijsko merenje je izvedeno za najaktivniju  $50\%$  Rh/Pd(poly) i, radi poređenja, istu Pd(poly) u odgovarajućem rastvoru acetaldehida, polarizacijom elektrode na konstantnih  $-0,08\text{ V}$  u trajanju od  $60$  minuta. Dobljene hronoamperometrijske krive, prikazane na slici 3.24, pokazuju da je rodijumom modifikovana elektroda aktivnija od nemonifikovane paladijumske elektrode.



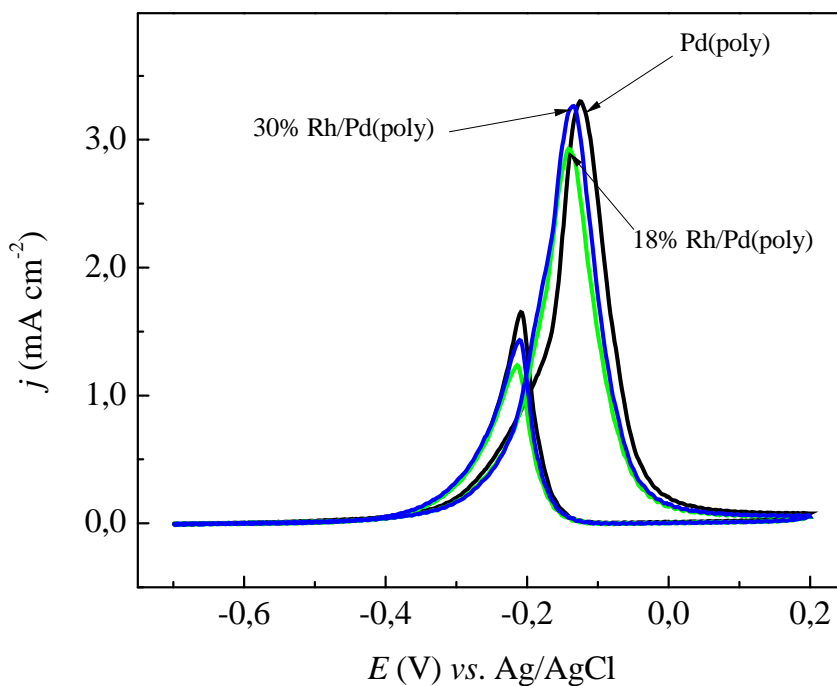
**Slika 3.24.** Hronoamperometrijske krive dobijene na Pd(poly) i  $50\%$  Rh/Pd(poly) u  $(0,2\text{ M C}_2\text{H}_4\text{O} + 0,1\text{ M KOH})$  rastvoru na  $-0,08\text{ V}$  u trajanju od  $60$  minuta



Nakon skokovitog rasta na samom po etku, gustina struje po inje naglo da opada i dostiže nultu vrednost nakon 20 minuta u oba slu aja. Zabeleženi pad gustine struje je posledica nagomilavanja neželjenih produkata, najverovatnije ugljenmonoksida, koji blokiraju površinu elektrode i spre avaju dalju oksidaciju acetaldehida.

### 3.2.4. Oksidacija metanola na Rh/Pd(poly) elektrodama

Reakcija oksidacije metanola ispitivana je na modifikovanim Rh/Pd(poly) elektrodama dobijenim sa razli itim vremenima depozicije i to u trajanju od 1, 3, 30 i 60 minuta. Me utim, kako se pokazalo da su elektrode sa ve im pokrivenostima (dobijene za vreme depozicije od 30 i 60 minuta, pokrivenosti od 50% i 70%) manje aktivne u reakciji oksidacije metanola, na slici 3.25. su prikazani cikli ni voltamogrami oksidacije metanola dobijeni u (0,4 M CH<sub>3</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru, na nešto aktivnijim tj. na 18% i 30% Rh/Pd(poly) elektrodama.



**Slika 3.25.** Oksidacija metanola na Pd(poly), 18% i 30% Rh/Pd(poly) u (0,4 M CH<sub>3</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Ovde bi trebalo naznačiti da je aktivnost paladijuma za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini je prilično niska i znatno niža od aktivnosti platine u istoj sredini. Oksidacija metanola na istom paladijumu, pri anodnoj polarizaciji, se odigrava u oblasti potencijala od -0,32 V, što je potencijal početka formiranja PdOH sloja, pa do 0,07 V potencijala na kome je formiran pun monosloj PdOH. Maksimum gustine struje oksidacije iznosi  $3,30 \text{ mA cm}^{-2}$  i postignut je na -0,12 V.

U povratnom smeru oksidacija metanola se odigrava na nešto nižim potencijalima, odnosno u oblasti potencijala od -0,25 do -0,35 V, ali sa znatno nižim gustinama struje, što je posledica prisustva reakcionih intermedijera nastalih pri anodnoj polarizaciji elektrode, adsorbovanih na površini elektrode ili ostalih u njoj blizini.

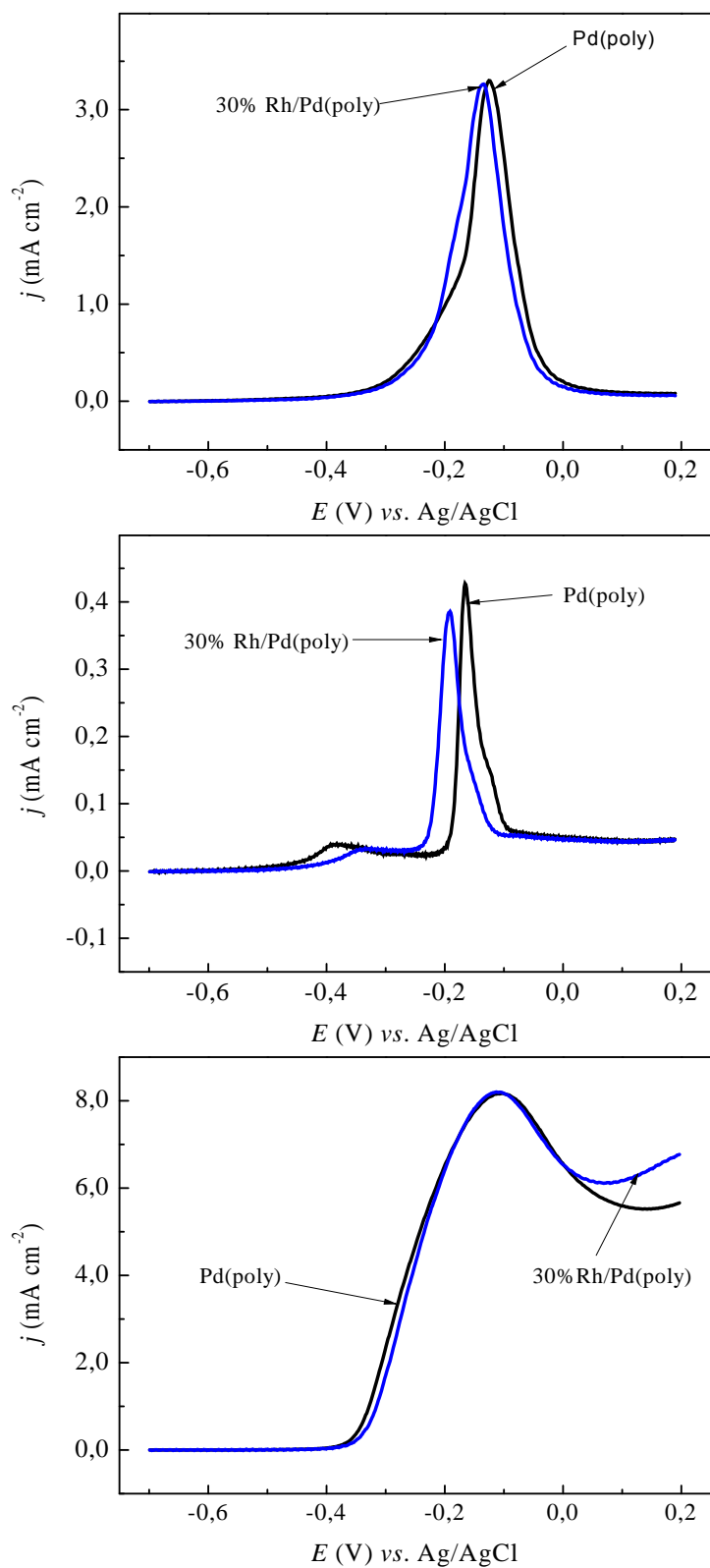
Krive oksidacije metanola, dobijene na Rh/Pd(poly) bimetalnim elektrodama, pokazuju da oksidacija metanola kreće se na oko 20 mV pozitivnijem potencijalu. Međutim, sa daljim porastom potencijala obe elektrode bivaju aktivnije od istog paladijuma i maksimume gustine struje, iako niže, postižu brže na negativnijem potencijalu. Postignuti maksimumi na 0,14 V iznose  $2,94 \text{ mA cm}^{-2}$  i  $3,26 \text{ mA cm}^{-2}$  za 18% i 30% Rh/Pd(poly), redom.

Odnosi intenziteta maksimuma gustina struje dobijenih pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ( $I_b/I_f$ ) predstavljeni su tabelarno u tabeli 3.7.

**Tabela 3.7.** Tabelarni pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje neželjenim produktima

Elektroda	$(I_b/I_f)$
Pd(poly)	0,50
18% Rh/Pd(poly)	0,41
30% Rh/Pd(poly)	0,40

Obzirom da je modifikovana 30% Rh/Pd(poly) pokazala bolju aktivnost u odnosu na 18% Rh/Pd(poly), voltamogrami dobijeni na njoj za reakciju oksidacije metanola, ugljenmonoksida i formaldehida su predstavljeni u istoj oblasti potencijala zajedno sa voltamogramima dobijenim na istoj paladijumskoj elektrodi (slika 3.26.). Poređenjem voltamograma za oksidaciju metanola (slika 3.26.a) i formaldehida (slika 3.26.c) može se reći da se reakcija odvija u skoro istoj oblasti potencijala, i to kako na istom paladijumu tako i na modifikovanoj elektrodi.



Slika 3.26. Pore enje aktivnosti za oksidaciju: a) metanola, b) CO i c) formaldehida na Pd(poly) i 30% Rh/Pd(poly) u istoj oblasti potencijala

Ovo je u saglasnosti sa injenicom da se metanol na paladijumu oksiduje u glavnom preko formaldehida odnosno tzv. formatnim putem [17,18,59,60]. Sa druge strane oksidacija ugljenmonoksida se na modifikovanoj elektrodi odigrava na nižim potencijalima (slika 3.26.b), i to u oblasti koja odgovara potencijalima na kojima je oksidacija metanola izraženija. Ve je poznato da se oksidacija CO na rodijumu odigrava na nižim potencijalima u odnosu na paladijum pa se može zaključiti da se na ovim potencijalima oksidacija CO odigrava na deponovanom rodijumu i da se u toj oblasti potencijala na modifikovanoj elektrodi jednim delom odigrava i preko oksidacije ugljenmonoksida odnosno tzv. karbonatnim putem.

Postignuti katalitički efekat u reakciji oksidacije CO a samim tim i u reakciji metanola se u ovom slučaju može pripisati elektronskom efektu ostvarenom između paladijumske supstrate i deponovanog rodijuma. Elektronski efekat podrazumeva promenu elektronskog stanja paladijumske osnove usled interakcije sa deponovanim rodijumom. Posledica je slabljenje energije adsorpcije odnosno slabljenje veze između površine elektrode i adsorbovanog ugljenmonoksida.

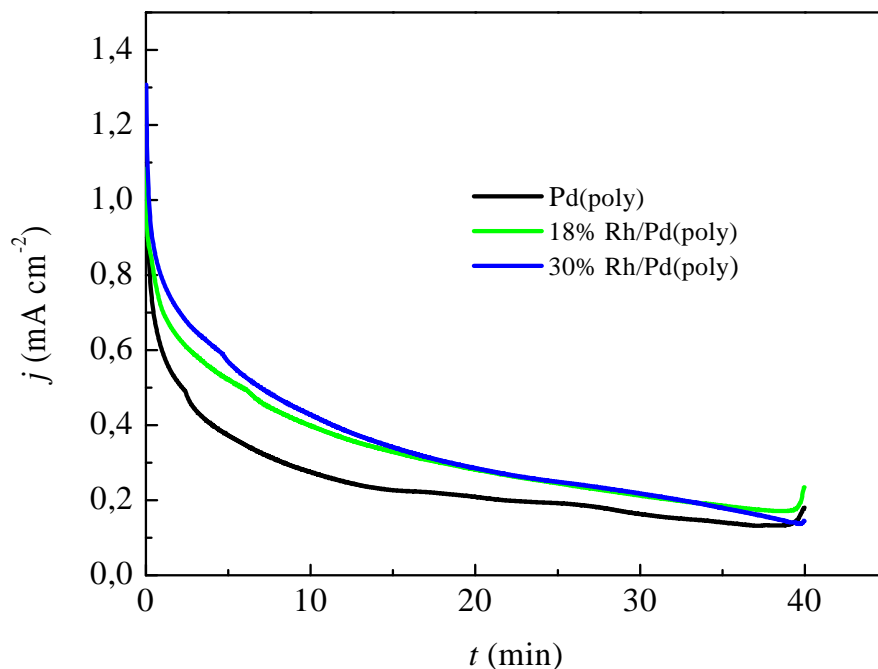
Bifunkcionalni mehanizam je u skladu sa zaključkom na osnovu karakterizacije bimetalne elektrode cikličnom voltametrijom u potpunosti isključeno. Naime, na cikličnom voltamogramu (slika 3.20.) je oigledna inhibiranost adsorpcije hidroksilnih jona usled prisustva deponovanog rodijuma na površini polikristalnog paladijuma.

#### **3.2.4.1. Hronoamperometrija**

Stabilnost i aktivnost u vremenu bimetalnih Rh/Pd(poly) elektroda ispitivana je hronoamperometrijski. Dobijene hronoamperometrijske krive prikazane su na slici 3.27. zajedno sa krivom dobijenom za istu polikristalnu paladijumsku elektrodu. Krive su dobijene merenjem gustine struje tokom 40 minuta na konstantnom potencijalu od -0,20 V.

Izraženi pad gustine struje na svim elektrodama u prvih 5 minuta posledica je blokiranja površine elektrode nagomilavanjem reakcionih intermedijera odnosno CO i drugih ugljenih vrsta tokom reakcije oksidacije metanola. Tokom daljeg

vremena gustina struje na bimetalnim Rh/Pd(poly) elektrodama sporije opada i na kraju se izjednačavaju sa vrednostima dobijenim za istu paladijumsku elektrodu.

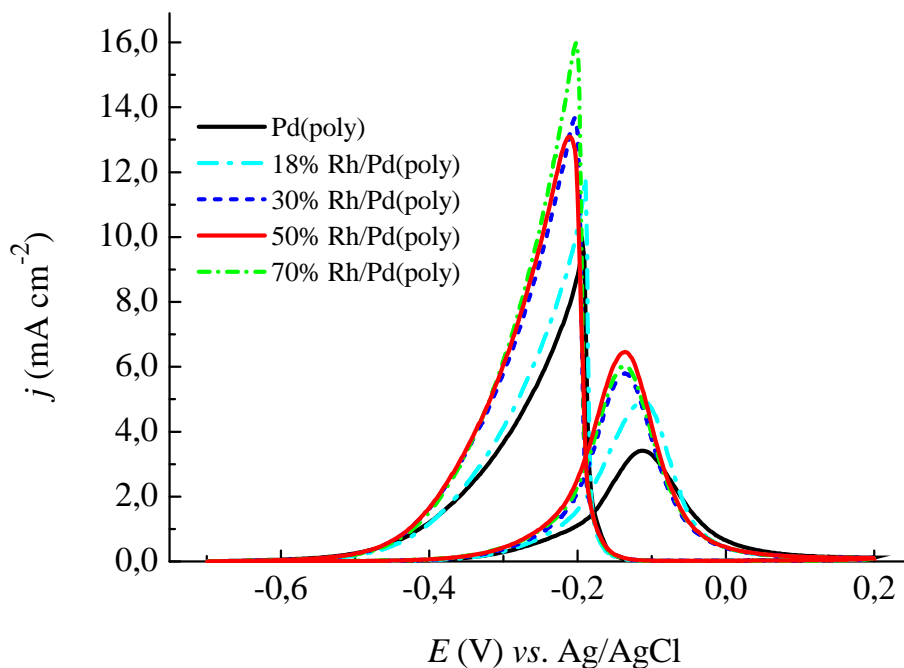


**Slika 3.27.** Hronoamperometrijske krive dobijene u (0,4 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,1 M KOH) rastvoru zadržavanjem potencijala na konstantih 0,20 V u vremenu od 40 minuta

Hronoamperometrijsko merenje je dalo rezultat saglasan rezultatu dobijenom ciklovoltometrijski, odnosno potvrđena je činjenica da su 18% Rh/Pd(poly) i 30% Rh/Pd(poly) elektrode aktivnije u oblasti potencijala oko -0,2 V od polikristalne paladijumske elektrode.

### 3.2.5. Oksidacija etanola na Rh/Pd(poly) elektrodama

Aktivnost modifikovanih elektroda za reakciju oksidacije etanola u alkalnom rastvoru, izučavana je cikličnom voltametrijom i dobijeni voltamogrami, upoređeni sa dobijenim na istom paladijumu, prikazani su na slici 3.28.



**Slika 3.28.** Oksidacija etanola na Pd(poly), 18%, 30%, 50% i 70% Rh/Pd(poly) u (0,4 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Anodnom polarizacijom Pd(poly) elektrode elektrooksidacija etanola počinje na potencijalu od -0,37 V i, pri daljoj polarizaciji, gustina struje raste i dostiže maksimum na oko -0,10 V. Idući ka pozitivnijim potencijalima, gustina oksidacione struje opada i pada na nultu vrednost pri potencijalu od 0,20 V.

Osvrtom na ciklični voltamogram paladijuma u osnovnom rastvoru, može se zaključiti da rast gustine struje pri oksidaciji etanola praktično prati formiranje i rast sloja paladijum-hidroksida a da, nakon postizanja maksimuma, kreće se da opada uporedo sa pojavom formiranja paladijum (II) oksida koji, zajedno sa reakcionim intermedijerima, blokira aktivnu površinu elektrode.

U povratnom smeru, pri katodnoj polarizaciji elektrode, reakcija je blokirana sve do  $-0,12$  V usled prisustva oksida paladijuma. Redukovanje paladijum (II) oksida do paladijum hidroksida omoguava dalju oksidaciju preostalog etanola pa gustina struje ponovo po inje da raste i dostiže svoj maksimum na  $-0,19$  V. Nakon postignutog maksimuma, oksidaciona struja po inje da opada, zajedno sa opadanjem koli ine prisutnog paladijum hidroksida, da bi na  $-0,60$  V dostigla nultu vrednost. Ina e, ovaj rezultat dobijen ciklometrijom za elektrooksidaciju etanola na površini iste Pd(poly) elektrode je u saglasnosti sa ranije objavljenim radovima [74-76].

Prisustvo spontano deponovanog rodijuma, na površini paladijumske elektrode, pomera po etka reakcije elektrooksidacije ka, nešto malo, nižim vrednostima potencijala. Me utim, intenzitet maksimuma gustine struje dostiže vrednost i do dva puta ve u, u odnosu na isti za slu aj nemodifikovane paladijumske elektrode. Na slici 3.28 se može videti da sve modifikovane elektrode pokazuju znatno ve u aktivnost u elektrooksidaciji etanola u alkalnoj sredini. Njihova aktivnost raste sa porastom pokrivenosti elektrodne površine rodijumom sve do pokrivenosti od 50%, da bi elektroda sa najve om pokrivenoš u (70%) pokazala nešto nižu aktivnost u odnosu na ostale modifikovane elektrode, ali i dalje ve u od aktivnosti osnovne elektrode. Sa porastom potencijala raste i aktivnost bimetalnih elektroda, a to pove anje postaje naro ito vidljivo na potencijalima pozitivnijim od  $-0,30$  V.

Najve i maksimum gustine oksidacione struje od  $6,5 \text{ mA cm}^{-2}$  postignut je za elektrodu 50% Rh/Pd(poly), dok isti iznosi  $3,4 \text{ mA cm}^{-2}$  za Pd(poly) elektrodu. Maksimum je postignut na potencijalu od  $-0,14$  V, ina e  $30$  mV negativnijem od potencijala maksimuma gustine struje postignutog na polikristalnom paladijumu.

Nivo tolerancije površine elektrode na trovanje jako adsorbovanim reakcionim intermedijerima, nastalim u procesu elektrooksidacije etanola, može se proceniti kao odnos inteziteta maksimuma gustine struje katodne ( $I_b$ ) i maksimuma gustine struje anodne ( $I_f$ ) polarizacije. Izra unati odnosi su prikazani u tabeli 3.8.

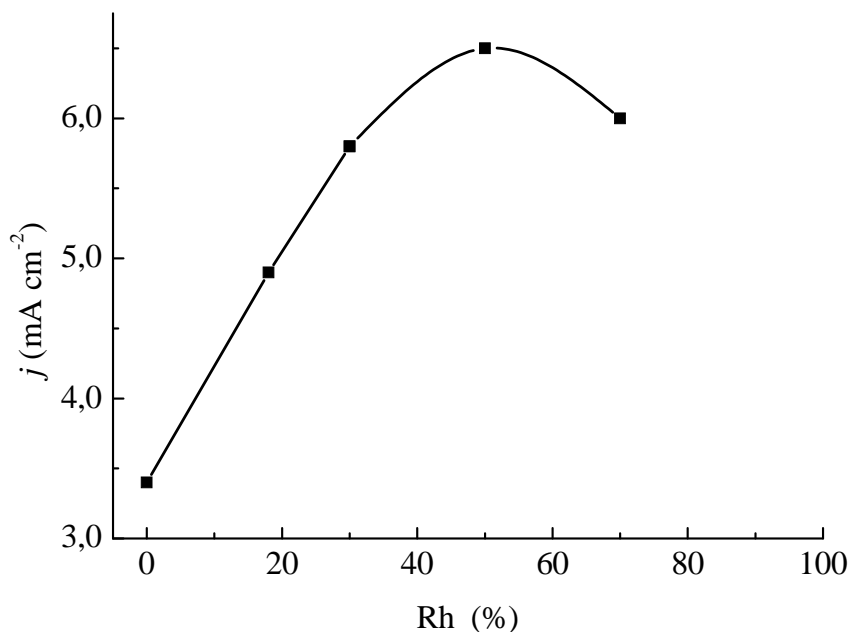
Mera tolerancije dobijena za ist paladijum ukazuje na podložnost trovanju površine elektrode neželjenim me uproductima reakcije oksidacije etanola. Me utim isto tako iz dobijenih vrednost za modifikovane elektrode može se zaklju iti da su bimetalne površine tolerantnije od površine osnovne elektrode. Pri tome, elektroda sa pokrivenoš u od 50% površine deponovanim rodijumom, pored toga što se pokazala

najaktivnijom u reakcijama elektrooksidacije acetaldehida i etanola, pokazuje i najveću otpornost na trovanje površine.

**Tabela 3.8.** Tabela pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje neželjenim produktima

Elektroda	$(I_p/I_f)$
Pd(poly)	2,84
18% Rh/Pd(poly)	2,65
30% Rh/Pd(poly)	2,36
50% Rh/Pd(poly)	2,03
70% Rh/Pd(poly)	2,38

Grafik zavisnost maksimuma gustine struje oksidacije etanola na bimetalnim Rh/Pd(poly) elektrodama od pokrivenosti površine paladijumske elektrode rodijumom prikazan je na slici 3.29.



**Slika 3.29.** Grafik zavisnosti maksimuma gustine struje, postignutih na modifikovanim elektrodama, od pokrivenosti površine paladijuma rodijumom, izraženoj u procentima

Kao što je već pomenuto u terijskom uvodu, oksidacija etanola na paladijumu u alkalnoj sredini se odigrava dualnim putem (mehanizmom) (dual-pathway), u oba

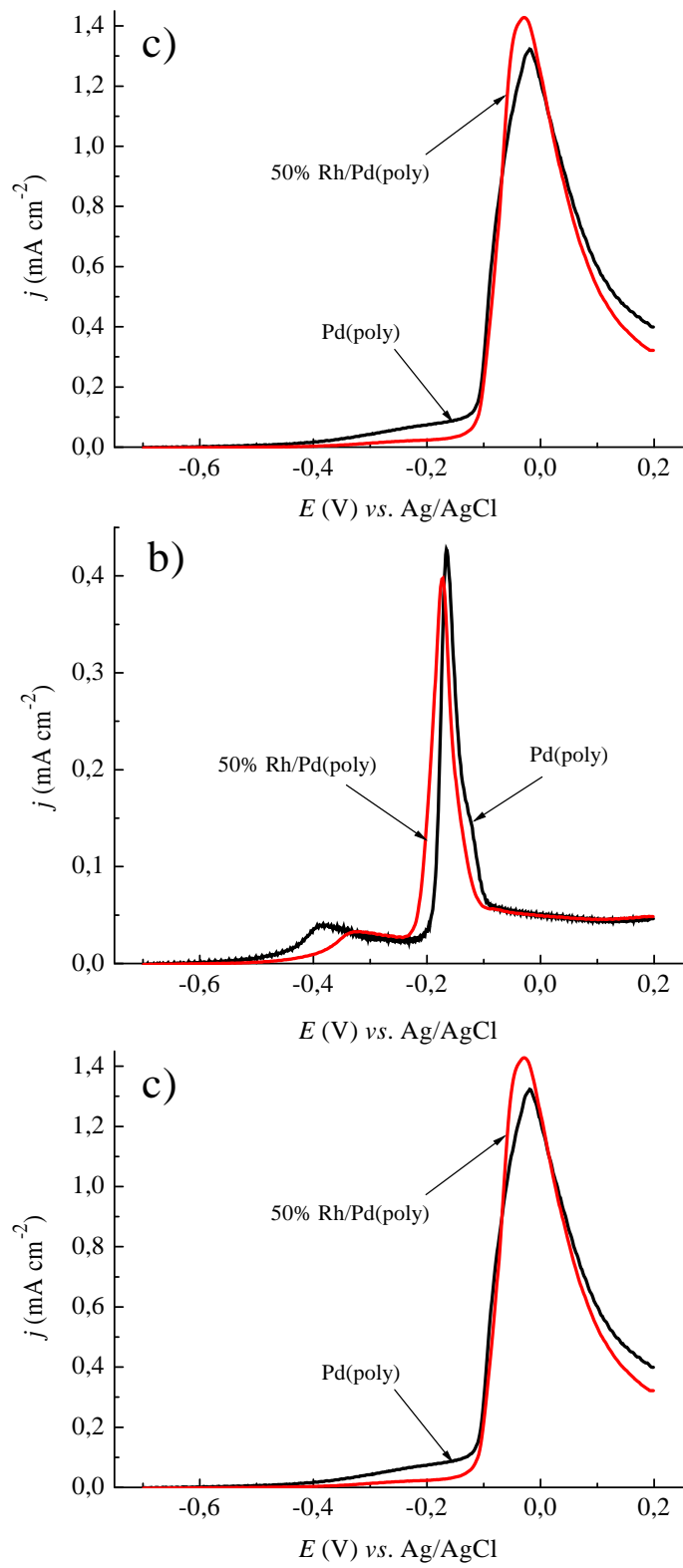


slučaj kretavši od adsorpcije molekula etanola na nižim potencijalima i nastavljaju i na višim oksidacijom ugljenmonoksida (C1) ili acetaldehida (C2) putem.

U cilju sticanja što boljeg uvida u mogući i reakcioni mehanizam, i objašnjenja glavnih razloga postizanja povećanja aktivnosti modifikacijom paladijumske elektrode deponovanim rodijumom, ciklovoltametrijske krive za etanol, ugljenmonoksid i acetaldehid, dobijene na istom paladijumu i na najaktivnijoj 50% Rh/Pd(poly) elektrodi, predstavljene su u istoj oblasti potencijala na slici 3.30. Poređenjem voltametrijskih krivih za oksidaciju etanola (slika 3.30.a) i ugljenmonoksida (slika 3.30.b) se vidi da oksidacija ova dva molekula najverovatnije intenzitetom se odvija praktično na istim potencijalima. Pored toga, poređenjem krivih elektrooksidacije etanola na modifikovanoj i osnovnoj paladijumskoj elektrodi vidi se da je Rh/Pd(poly) usled prisustva deponovanog rodijuma znatno aktivnija od paladijumske elektrode.

Dalje, visoka aktivnost modifikovane elektrode za oksidaciju ugljenmonoksida ukazuje na to da se reakcija elektrooksidacije etanola jednim delom odvija putem C1 mehanizma do ugljendioksida kao glavnog produkta. Neaktivnost obe elektrode u oksidaciji acetaldehida (slika 3.30.c) na ovim potencijalima ukazuje na mogućnost odigravanja reakcije dualnim putem, C1 mehanizmom do ugljenmonoksida i C2 mehanizmom do acetaldehida kao glavnih produkata. Sa druge strane, elektrode su na višim potencijalima aktivne u oksidaciji acetaldehida što znači da se na tim potencijalima etanol oksiduje do acetata putem C2 mehanizma.

Blokiranje (trovanje) površine elektrode, adsorbovanim ugljenmonoksidom, je glavni problem kod reakcije elektrooksidacije malih organskih molekula na plemenitim metalima. Pобољшanje aktivnosti oksidacije alkohola prisustvom ad-atoma drugih metala na elektrodnoj površini se objašnjava bifunkcionalnim mehanizmom ili nastalim elektronskim efektom. U nekim slučajevima to poboljšanje je posledica kombinacije oba efekta.



**Slika 3.30.** Pore enje aktivnosti za oksidaciju: a) etanola, b) CO i c) acetaldehida na Pd(poly) i 50% Rh/Pd(poly) u istoj oblasti potencijala

Bifunkcionalni mehanizam podrazumeva u eš e oksidovanih vrsta, na prvom mestu na nižim potencijalima adsorbovanih hidroksilnih jona na površini dodatog metala, u pove anju brzine reakcije oksidacije ugljenmonoksida. S obzirom da deponovana ostrva rodijuma na površini paladijuskog supstrata inhibira adsorpciju hidroksilnih jona, što se ogleda u odsustvu odgovaraju eg pika na ciklovoltamogramu (slika 3.20.), postizanje kataliti kog efekta putem bifunkcionalnog mehanizma može biti isklju eno.

Elektronski efekat podrazumeva promenu elektronskog stanja paladijumske osnove usled interakcije sa deponovanim slojem drugog metala, u ovom slu aju rodijuma. Posledica je slabljenje energije adsorpcije ometaju ih intermedijera i neželjenih produkata, odnosno, što je najbitnije, slabljenje veze izme u površine elektrode i adsorbovanog ugljenmonoksida. Tako je na primer legiranjem platine rodijumom spuštena platinska 5d traka ime je oslabljena Pt-CO veza i omogu ena lakša elektrooksidacija ugljenmonoksida [132]. Uzimaju i u obzir rezultat dobijen CO stripping-voltometrije i izra unati odnos ( $I_b/I_f$ ) za elektrooksidaciju etanola može se zaklju iti da se fenomen elektronske modifikacije paladijuma desio i u ovom slucaju usled interakcije sa ad-atomima rodijuma. Kona ni rezultat toga je smanjenje mogu nosti blokiranja tj. trovanja površine elektrode i pove anje aktivnosti i bzone reakcije oksidacije ugljenmonoksida.

Smanjenje trovanja površine elektrode može biti i posledica smanjenja broja centara adsorpcije jako (u koordinaciji mosta) adsorbovanog ugljenmonoksida na površini polikristalnog paladijuma usled prekrivenosti elektrode deponovanim rodijumom [109]. Elektronski efekat tako e uti e i na korak dehidrogenizacije etanola kao i na raskidanje C-C veze u etanolu. Ve je pokazano da dodavanje rodijuma platini ubrzava proces dehidrogenizacije etanola [133,134], pa se isti efekat može pretpostaviti i u slu aju paladijuma.

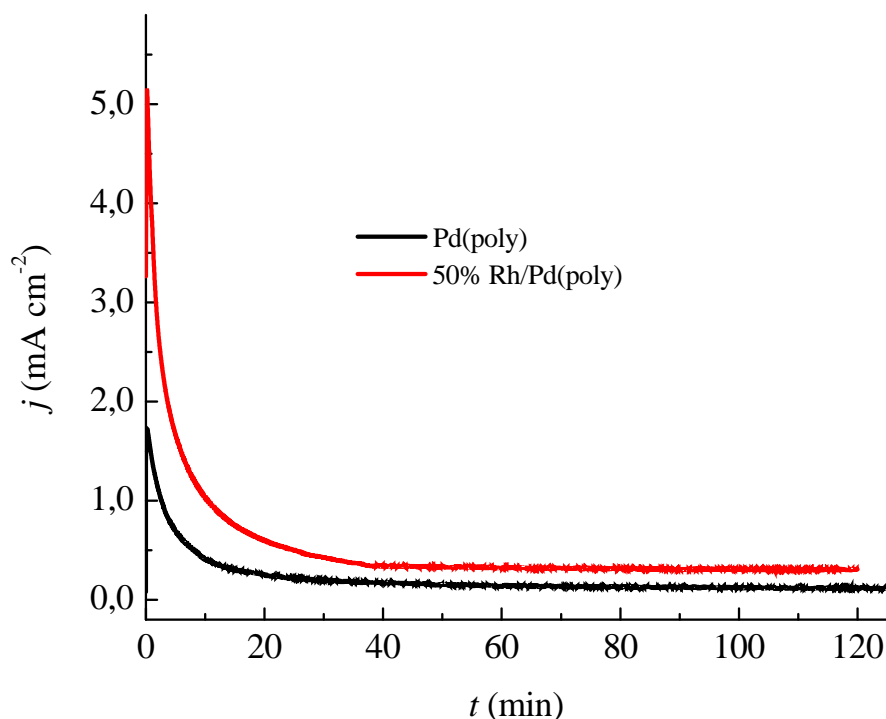
Razlika u mehanizmu reakcije oksidacije etanola na paladijumu i na rodijumu je u tome što na rodijumu do kidanja C-C veze dolazi na znatno nižim potencijalima što rezultira nastajanjem CO i CH<sub>x</sub> vrsta koje bivaju oksidovane do ugljendioksida putem C1 mehanizma dok se na paladijumu karbonatne vrste formiraju preko acetaldehida tj. C2 mehanizmom [74,75,77]. S toga može se o ekivati da se deponovanjem rodijuma na

paladijumu omoguđava raskidanje C-C veze na nižim potencijalima i povećava udeo C1 reakcionog mehanizma u odnosu na nemodifikovanu paladijumsku elektrodu.

Na osnovu predhodnog razmatranja može se zaključiti da deponovani rodijum katališe kidanje C-C veze u etanolu na nižim potencijalima i da dalje potpomaže uklanjanje adsorbovanog ugljenmonoksida što dovodi do povećanja ukupne brzine reakcije elektrooksidacije etanola na površini bimetalne Rh/Pd(poly) elektrode.

### 3.2.5.1. Hronoamperometrija

Pored aktivnosti elektrodne površine, jako je bitno ispitati i stabilnost elektrode tokom vremena pri oksidaciji etanola, kao i podložnost površine trovanju tj. njenom blokiranju adsorbicijom intermedijera ili produkata reakcije. U tu svrhu urađena su hronoamperometrijska merenja i dobijeni rezultati za modifikovanu 50% Rh/Pd(poly) i istu Pd(poly) elektrodu su prikazani na slici 3.31.



**Slika 3.31.** Hronoamperometrijske krive dobijene u (0,4 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH +0,1 M KOH) rastvoru zadržavanjem potencijala na konstantih 0,20 V u vremenu od 120 minuta

Hronoamperometrijske krive su dobijene na konstantnom potencijalu od -0,2 V za vreme trajanja od 120 minuta za rastvor 0,4 M etanola u 0,1 M kalijum-hidroksidu. Nakon po etnog skokovitog rasta, usled po etka reakcije elektrooksidacije etanola, gustina struje naglo opada u prvih 15 minuta, nakon ega se stabilizuje i pokazuje znatno sporiji pad. Taj pad ja ine struje je u vezi sa blokiranjem površine elektrode adsorbovanim intermedijerima i neželjenim produktima nastalih tokom reakcije oksidacije etanola koji onemogu avaju adsorpciji i dalju oksidaciju molekula etanola.

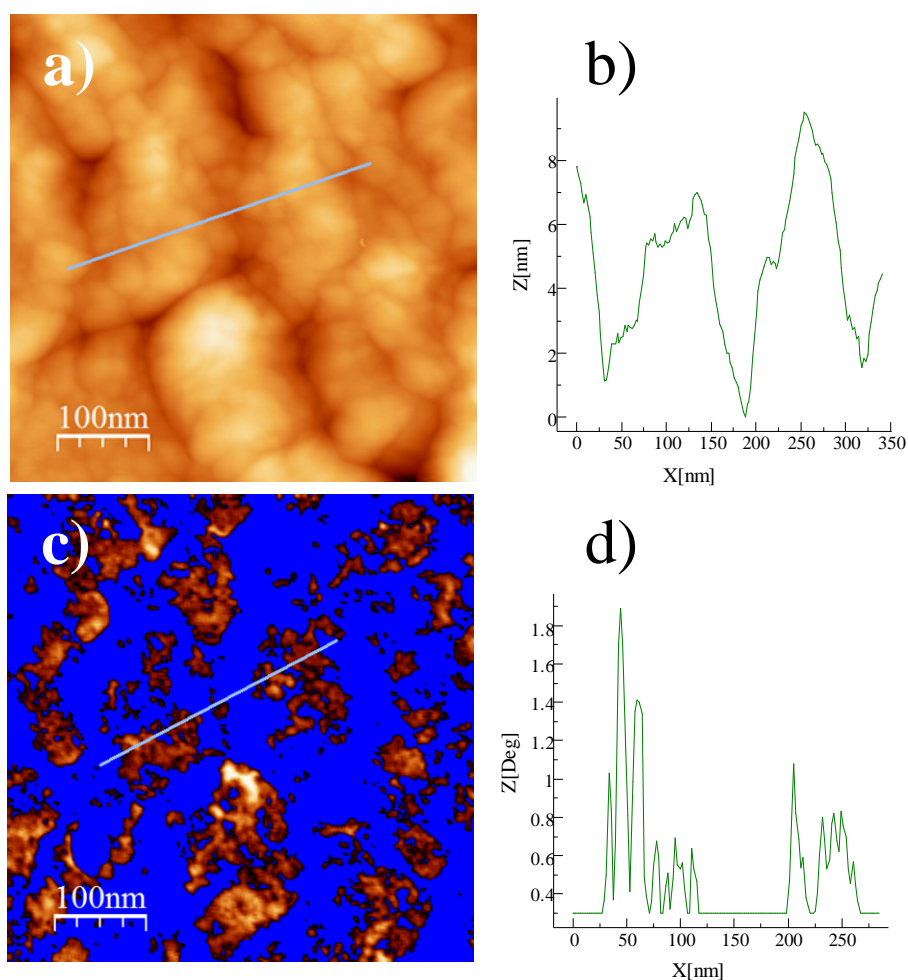
Uprkos, u po etku više izraženom padu, gustina struje oksidacije etanola u slu aju 50% Rh/Pd(poly) elektrode je ve a sve vreme u odnosu na gustiu struje dobijenu na nemodifikovanoj elktrodi. To ukazuje na bolju aktivnost i dugovremensku stabilnost bimetalne elektrode kao i na pove annje tolrerancije na trovanje površine elektrode ugljenmonoksidom. Rezultat dobijen hronoamperometrijom jos jednom pruža potvrdu, predhodno dobijenih i objašnjenih, prednosti koriš enja bimetalne površine za elektrooksidaciju etanola nad istom paladijumskom elektrodom.

### 3.3. Elektrooksidacija metanola i etanola na Ru/Pd(poly)

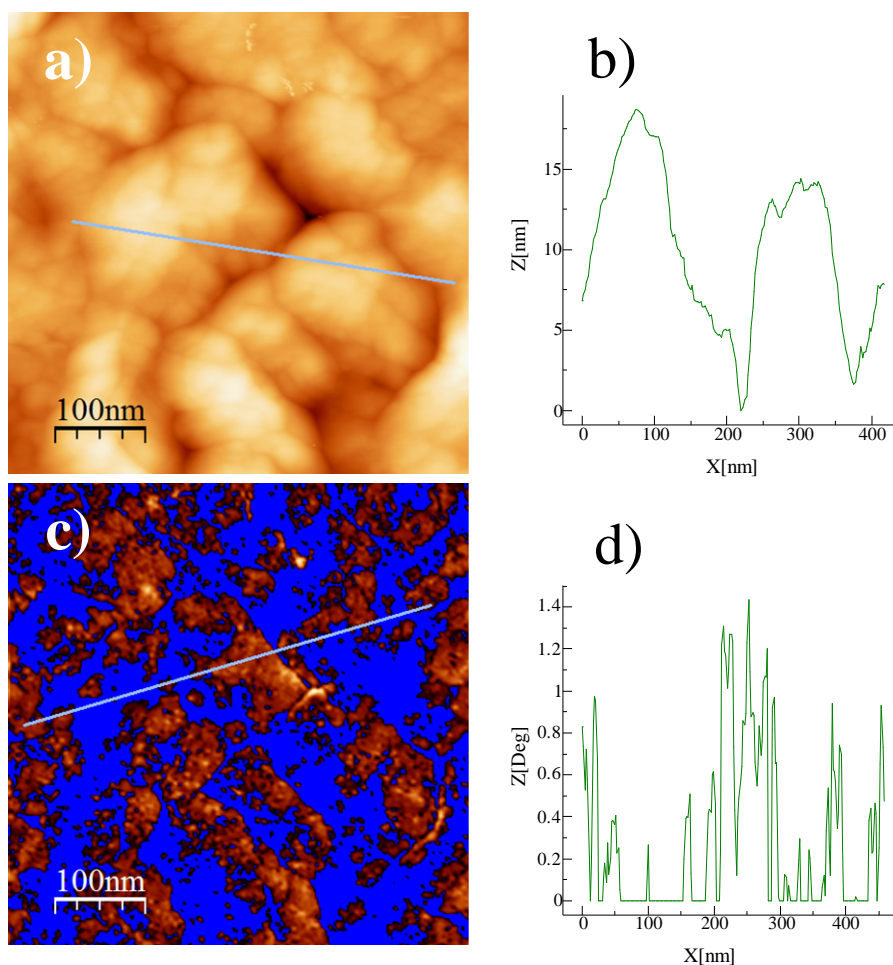
#### 3.3.1. Karakterizacija površine Ru/Pd(poly) bimetalnih elektroda

##### 3.3.1.1. Ex-situ karakterizacija Ru/Pd(poly) površina mikroskopijom atomskih sila (AFM)

Slike 3.32 i 3.33 predstavljaju AFM slike za elektrode dobijene deponovanjem rutenijuma u trajanju od 3 i 30 minuta na polikristalnoj paladijumskoj elektrodi.



**Slika 3.32.** AFM slike ( $500 \times 500$ ) nm<sup>2</sup> površine Ru/Pd(poly) elektrode dobijene depozicijom Ru u trajanju od 3 minuta: a) topografska slika, z-range 31,8 nm; b) poprečni presek duž linije prikazane na topografskoj slici; c) odgovarajuća fazna slika, z-range 2,8°; d) poprečni presek duž linije prikazane na faznoj slici



**Slika 3.33.** AFM slike ( $500 \times 500$ ) nm<sup>2</sup> površine Ru/Pd(poly) elektrode dobijene depozicijom Ru u trajanju od 30 minuta: a) topografska slika, z-range 41,5 nm; b) poprečni presek duž linije prikazane na topografskoj slici; c) odgovarajuća fazna slika, z-range 4,2°; d) poprečni presek duž linije prikazane na faznoj slici

Topografska AFM slika površine Ru/Pd(poly) elektrode sa vremenom depozicije od 3 minuta (slika 3.32.), pokazuje da su ostrva rutenijuma uglavnom deponovana na ivicama različitih kristalita paladijuma od kojih se površina polikristalne paladijumske elektrode sastoji. Na osnovu oblika poprečnog preseka (slika 3.32.b), dobijenog duž linije označene na slici 3.32.a), može se utvrditi postojanje manjih ostrva rutenijuma deponovanih na površinama većih kristalita paladijuma. Na osnovu analize više poprečnih preseka, dobijenih duž više različitih linija, označenih na više odgovarajućih AFM slika, dobijena je usrednjena visina rutenijumskih ostrva reda veličine 0,5-2,5 nm. Ovde treba naglasiti da ostrva rutenijuma grade aglomerate pa na osnovu topografskih AFM slika nije moguće precizno odrediti veličine ostrva po

površini. Zato se bo na veli ina deponovanih ostrva odre uje na osnovu odgovaraju ih faznih AFM slika. Shodno tome, precizna procena površinske pokrivenosti paladijuma deponovanim rutenijumom, izražena u procentima, je dobijena na osnovu faznih AFM slika.

Analizom odgovaraju e fazne AFM slike (slika 3.32.c) jasno se vide deponovana ostrva rutenijuma koja se, u ovom slu aju po boji, razlikuju od nepokrivene površine paladijumske osnove koja se vidi kao pozadina u plavoj boji. Za površinsku pokrivenost polikristalne paladijumske elektrode, deponovanim ostrvima rutenijuma, izraženu u procentima dobijena vrednost je  $(30 \pm 3)$  %. Analiza odgovaraju eg popre nog preseka (slika 3.32.d) pokazuje da se veli ine deponovanih ostrva i njihovih aglomerata kre u od 5 do 20 nm.

Ostrva rutenijuma dobijena spontanijem deponovanjem u trajanju od 30 minuta (slika 3.33.a) su ve a i višlja od ostrva dobijenih sa vremenom depozicije od 3 minuta. Srednja visina ovih ostrva dobijena iz popre nog preseka (slika 3.33.b) iznosi 1-3 nm, a pokrivenost dobijena na osnovu fazne slike (slika 3.33.c) je  $(50 \pm 5)$  %. Na osnovu popre nog preseka fazne slike (slika 3.33.d) dobijene vrednosti za veli inu ostrva rutenijuma iznose 10-25 nm, dok veli ine aglomerata dostižu vrednosti i do 100 nm. Vrednosti dobijene na osnovu karakterizacije mikroskopom ataomskih sila, rutenijumom modifikovane polikristalne paladijumske elektrode, predstavljene su u tabeli 3.9:

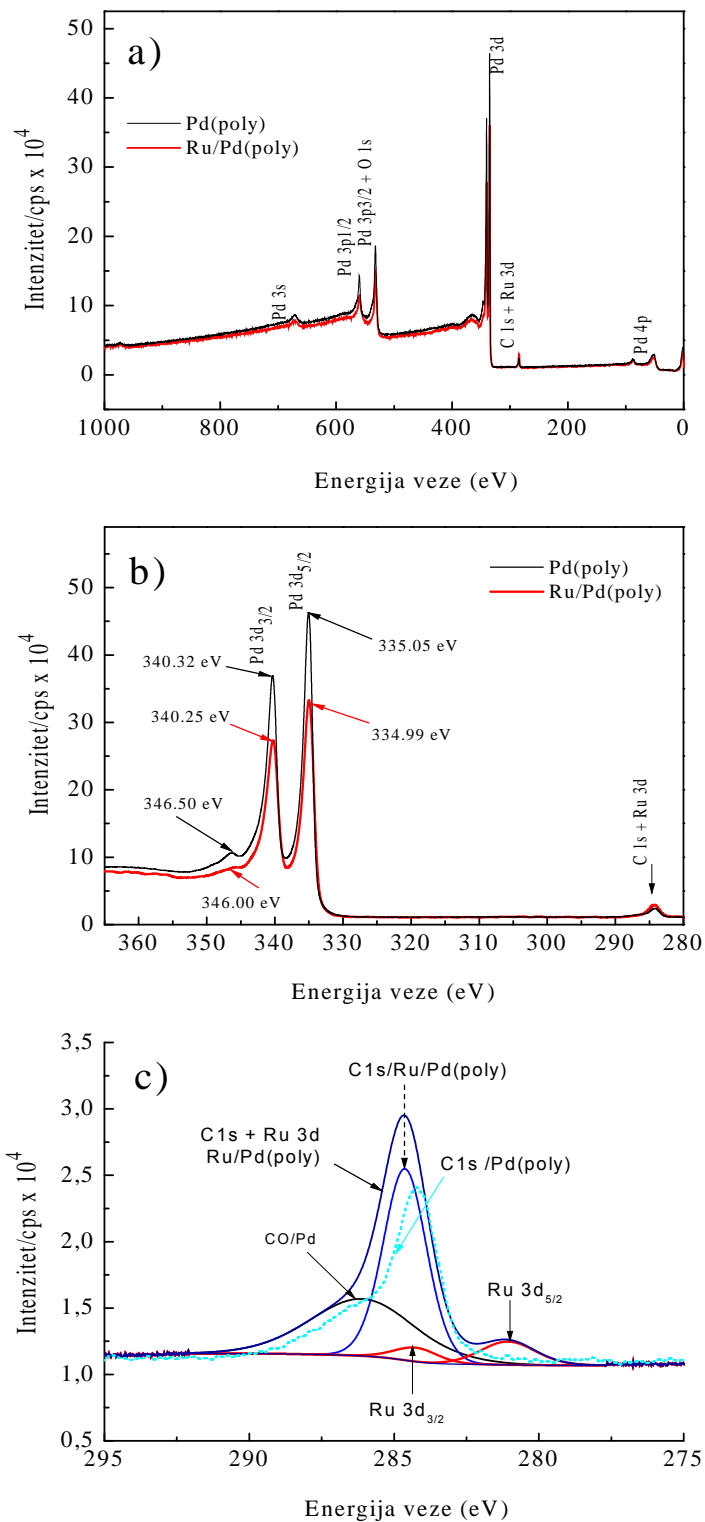
**Tabela 3.9.** Tabelarni pregled rezultata dobijenih na osnovu AFM slika Ru/Pd(poly) površina

Elektroda	Visina ostrva (nm)	Veli ina ostrva i njihovih aglomerata (nm)	Pokrivenost (%)
Ru/Pd(poly)(3 min.)	0,5-2,5	5-20	$30 \pm 3$
Ru/Pd(poly)(30 min.)	1,0-3,0	10-100	$50 \pm 5$

### 3.3.1.2. XPS analiza Ru/Pd(poly) nanostruktura

XPS spektar površine 30% Ru/Pd(poly) elektrode preklopljen sa spektrom iste Pd(poly) elektrode, snimljenog radi sticanja boljeg uvida u oksidaciona stanja deponovanog rutenijuma, predstavljen je na slici 3.34.





**Slika 3.34.** XPS spektar Pd(poly) i 30% Ru/Pd(poly) elektrode: a) pregledni spektar; b) uve ani spektar energije veze Pd 3d linije i Ru 3d linije preklapljene sa C 1s; c) fitovane energije veze C 1s i Ru 3d linije

Pregledni spektar (slika 3.34.a) pokazuje položaje glavnih linija karakterističnih za glavni element osnovne elektrode tj. paladijum. To su fotoelektronske linije: Pd 3d, Pd 3p, Ru 3d, O 1s i C 1s koji potiču od polkristalnog paladijumskeg supstrata, deponovanih ostrva rutenijuma, oksidovanih vrsta i od, u vidu ne isto e nanetog ugljenika, redom. Na uve anom spektru iste Pd(poly) i 30% Ru/Pd(poly) elektrode (slika 3.34.b) se vide Pd 3d i C 1s fotoelektronske linije koje se pojavljuju u oblasti energije veze od 280 do 365 eV. Za istu Pd(poly) elektrodu, Pd 3d dubletna fotoelektronska linija, sastavljena od Pd 3d<sub>5/2</sub> i Pd 3d<sub>3/2</sub> linija koje se pojavljuju na 340,32 eV i 335,05 eV, može se pripisati metalnom stanju paladijuma [123].

Spektar snimljen za 30% Ru/Pd(poly), me utim, pokazuje da su, usled prisustva rutenijuma na površini paladijumskeg supstrata, intenziteti ovih dveju linija umanjeni, dok je intezitet C 1s linije uve an. Tako e se uo ava preklapanje Ru 3d i C 1s fotoelektronskih linija što e biti razmatrano u daljnjem tekstu. Dalje, može se videti da je energija veze linije Pd 3d<sub>5/2</sub> pomerena ka nižim vrednostima za 0,15 eV, dok je energija 3d<sub>3/2</sub> linije pomerena u istom smeru za 0,10 eV, u odnosu na poziciju tih linija u slu aju iste Pd(poly). Ove male promene u elektronskom stanju paladijuma, usled prisustva na njemu deponovanog rutenijuma, ukazuju na pojavu elektronskog efekta iako je oksidaciono stanje paladijuma ostalo nepromenjeno.

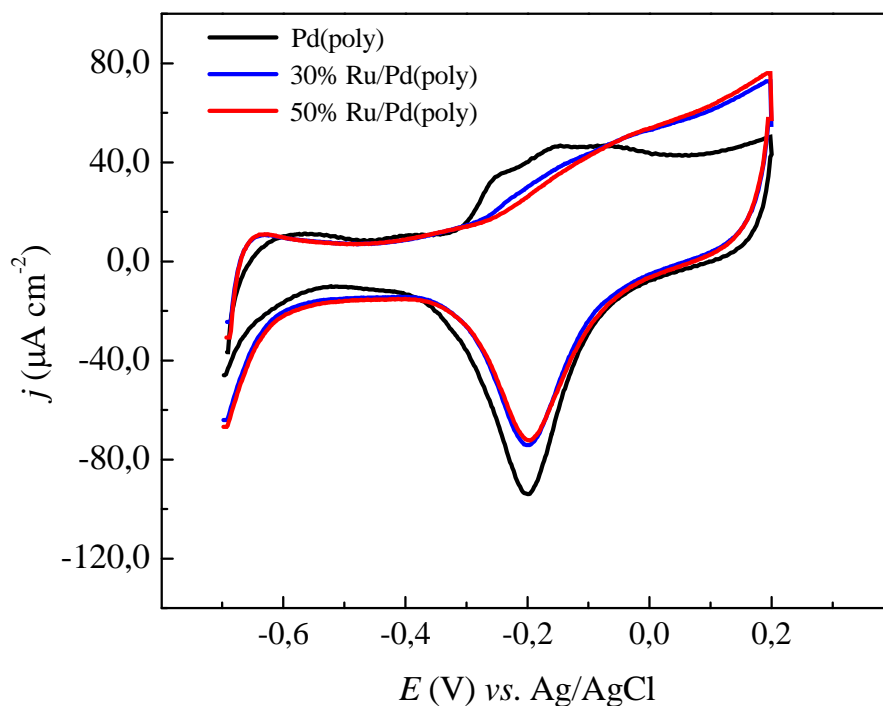
Zbog znatno manjeg intenziteta Ru 3d fotoelektronske linije i njenog preklapanja sa C 1s linijom, njihove oblasti i spektri visoke rezolucije su snimljeni odvojeno i predstavljeni su na slici 3.34.c). Spektar je fitovan sa etiri osnovne fotoelektronske linije. Linija 30% Ru/Pd(poly) elektrode, koja je najve eg inteziteta i pojavljuje se na 284,6 eV, odgovara C 1s piku grafita [135], sli no liniji koja se javlja na 284,2 eV u slu aju iste Pd(poly) elektrode [136].

Široka fotoelektronska linija koja se pojavljuje na 286,1 eV je, u slu aju iste Pd(poly) elektrode, pripisana je ugljenmonoksidu adsorbovanog na površini paladijum, jer se javlja u obliku ramena u XPS spektru. U ovom slu aju je verovatnije da ta linija odgovara ugljeniku koji potiče iz ugljenmonoksida adsorbovanog na površini paladijuma [126] i/ili ugljenmonoksidu adsorbovanom na površini rutenijuma [137]. Ru 3d spektar fitovan jednim 3d<sub>5/2</sub> dubletom na 281,1 eV za 1,3 eV pomerenim u odnosu na liniju metalnog rutenijuma (279.8 eV) [138] može biti pripisana ili RuO<sub>2</sub> oksidnoj vrsti

[138] ili Ru/RuO<sub>x</sub> [139]. Druga Ru 3d<sub>3/2</sub> fotoelektronska linija nalazi se na 284,3 eV i odgovara metalnom stanju rutenijuma [138] ili Ru/RuO<sub>x</sub> [140]. Uzimajući u obzir rezultate dobijene rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom može se zaključiti da je deponat rutenijuma mešavina rutenijuma u metalnom stanju i različitih oksidovanih RuO<sub>x</sub> vrsta.

### 3.3.1.3. Karakterizacija Ru/Pd(poly) površina cikličnom voltametrijom

Ciklični voltamogrami bimetalnih Ru/Pd(poly) elektroda, dobijenih spontanom deponovanjem rutenijuma sa vremenima deponacije 3 i 30 minuta, prikazani su na slici 3.35, zajedno sa voltamogramom polikristalne paladijumske elektrode. Voltamogrami su snimljeni brzinom od 50 mV s<sup>-1</sup> u 0,1 M rastvoru kalijum-hidroksida.



**Slika 3.35.** CV krive snimljene za Pd(poly), 30% Ru/Pd(poly) i 50% Ru/Pd(poly) u 0,1 M KOH-u brzinom snimanja od 50 mV/s

Za karakterizaciju Pd(poly) i modifikovanih Ru/Pd(poly) elektroda cikličnom voltametrijom odabrana je oblast potencijala od -0,7 do 0,2 V u odnosu na Ag/AgCl, 3

M KCl referentnu elektrodu. Donja odnosno negativna granica izabrana je tako da se izbegne apsorpcija i izdvajanje veće količine vodonika od strane paladijuma. Naime poznato je da se na površini paladijuma pored adsorpcije vodonika, na dovoljno negativnim potencijalima dešava i intenzivna apsorpcija vodonika [103,141-143]. Sa druge strane, pozitivna granica od 0,2 V je još uvek dovoljno negativna da se izbegne formiranje viših oksida paladijuma, koji se ne mogu uspešno redukovati u povratnom smeru snimanja, a tako je izbegnuto i elektrohemijsko rastvaranje paladijuma na višim potencijalima [103].

Ciklični voltamogram dobijen na istoj Pd(poly) elektrodi je u dobroj saglasnosti sa voltamogramima dobijenim u alkalnim rastvorima [103,143]. Pri pozitivnoj polarizaciji Pd(poly) elektrode, nakon malog predpika na potencijalu -0,41 V, javlja se široki oksidacioni pik u intervalu potencijala od -0,33 do 0,20 V. Ovaj predpik se javlja usled adsorpcije OH<sup>-</sup>-jona i predstavlja prvi korak u procesu elektrooksidacije paladijuma. Inače, prilikom brzog procesa formiranja sloja Pd-OH<sub>ads</sub>, koji se dešava do potencijala od oko 0,03 V dalje je praćen je oksidacijom površine elektrode i formiranje paladijum (II) oksida (PdO). Pri povratnoj odnosno katodnoj polarizaciji elektrode, javlja se široki redukcionni pik na -0,2 V koji odgovara redukciji nastalog paladijum (II) oksida.

Ciklični voltamogrami modifikovanih Ru/Pd(poly) elektroda su vrlo slični. Poređenjem ovih voltamograma sa voltamogramom za istu Pd(poly), primećuje se odsustvo adsorpcionog predpika na -0,41 V nastalo usled prisustva deponovanog rutenijuma na površini Pd(poly) elektrode. Suzbijenost ovog predpika nastaje zbog blokiranja, za adsorpciju OH<sup>-</sup>-jona aktivnih centara na površini paladijumske elektrode, usled deponovanog rutenijuma, pa formiranja Pd-OH<sub>ads</sub> sloja na tom potencijalu izostaje. Sa druge strane ne pojavljuje se ni, inače izrazito široki pik, karakterističan za rutenijum tj. koji odgovara formiranju oksida rutenijuma u širokoj oblasti potencijala [144,145], najverovatnije usled veoma jakog uticaja podloge odnosno paladijuma.

Idući dalje ka pozitivnijim potencijalima, primećuje se blaga inhibiranost oksidacionih pikova, odnosno formiranja paladijum (II) oksida, što kao posledicu ima pojavu redukcionnih pikova nižeg intenziteta pri katodnoj polarizaciji. Inače, kao i u slučaju iste paladijumske, redukcionni pikovi modifikovanih Ru/Pd(poly) elektroda se

pojavljaju tako e na potencijalu od -0,2 V, što ponovo ukazuje na vrlo jak uticaj paladijumskog supstrata.

Inteziteti redukcionih pikova bimetalnih elektroda skoro da su isti, što dovodi do zaklju ka da su prakti no nezavisni od stepena pokrivenosti površine elektrode deponovanim rutenijumom. Ovde bi trebalo napomenuti da postojanje oksida rutenijuma na površini bimetalne elektrode, dokazano rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom, nije jasno vidljivo na cikličnim voltamogramima, ali e njihovo prisustvo biti diskutovano u daljem tekstu.

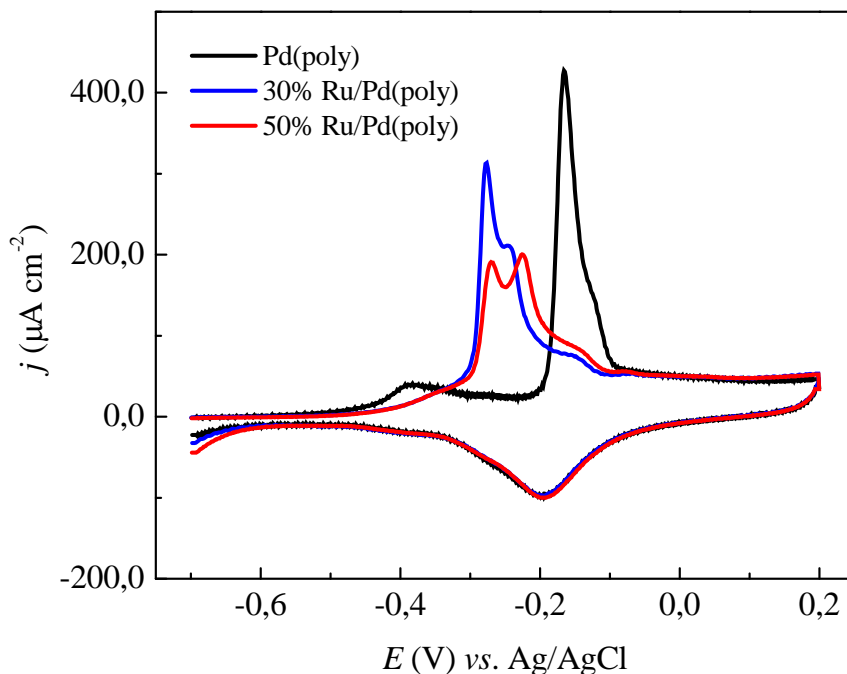
### **3.3.2. Aktivnost Ru/Pd(poly) površina za oksidaciju mogu ih reakcionih intermedijera**

#### **3.3.2.1. CO stripping-voltometrija na Ru/Pd(poly) elektrodama u 0,1 M KOH-u**

Ugljenmonoksid se javlja kao reakcioni intermedijer u procesu elektrooksidacije etanola i prisutan je na površini elektrode u obliku jako adsorbovanog molekula koji blokira aktivnu površinu i time ometa dalju oksidaciju etanola. Pored toga on može aktivno da učestvuje u reakciji i da se oksiduje do ugljendioksida. U svakom slučaju u cilju određivanja mehanizma reakcije etanola pod datim uslovima, pa je stoga od velikog značaja ispitati aktivnost modifikovanih elektroda i kada je reč o oksidaciji ugljenmonoksida.

Krive elektrooksidacije CO na istoj Pd(poly), kao i na modifikovanim 30% Ru/Pd(poly) i 50% Ru/Pd(poly) elektrodama, prikazane su na slici 3.36. Na slici se vidi da kriva za nemedifikovanu Pd(poly) elektrodu pokazuje široki predpik u oblasti potencijala od -0,6 do -0,2 V, koji se odnosi na oksidaciju slabije adsorbovanog, i jedan glavni pik oksidacije je adsorbovanog ugljenmonoksida. Glavni oksidacioni pik na Pd(poly) elektrodi je sa centrom na -0.165 V i nalazi se u oblasti potencijala formiranja oksida paladijuma.

Inače kao što je već rečeno, CO može biti veoma jako adsorbovan na površini paladijuma zahvaljujući i dominanciji vezivanja molekula ugljenmonoksida u koordinaciji mosta, tj vezivanjem za dva atoma paladijuma, nad linearnim vezivanjem, odnosno vezivanjem za jedan atom paladijuma [109].



**Slika 3.36.** CO stripping-voltametrijia iste Pd(poly) i modifikovanih Ru/Pd(poly) elektroda snimljen u 0,1 M KOH-u brzinom snimanja od 50 mV/s

Kod krivih oksidacije CO na bimetalnim Ru/Pd(poly) površinama nema izraženog predpika i na svim elektrodama oksidacija CO kreće na potencijalu oko -0,48 V. Ovo je najverovatnije posledica činjenice da je količina adsorbovanih OH<sup>-</sup>-jona na površini modifikovanih elektroda manja nego što je to slučaj kod iste površine paladijumske elektrode.

Glavni pik oksidacije ugljenmonoksida na modifikovanim površinama se sastoji od tri preklapljene pika sa centrima na različitim potencijalima. Centri prvog i poslednjeg pika se javljaju na istom potencijalu od -0,27 i -0,14 V kod svih elektroda, dok su srednji pikovi sa centrima na -0,24 V za 30% Ru/Pd(poly) i -0,22 V u slučaju 50% Ru/Pd(poly). Najveća aktivnost u oksidaciji ugljenmonoksida od svih modifikovanih pokazala je 30% Ru/Pd(poly) elektroda.

Podeljenost glavnog oksidacionog pika je posledica razlika u procesu oksidacije CO na različitim delovima elektrodne površine. Naime već je pokazano da se u slučaju Ru/Pt i Ru/Pd bimetalnih površina, oksidacioni pikovi sa različitim

intenzitetima se javljaju na različitim potencijalima [75,146,147]. U tim slučajevima brzina i potencijali na kojima se CO oksiduje zavise od toga da li se oksidacija vrši na površini deponovanog metala, na Ru/Pt tj. Ru/Pd ivicama ili na površini korišćenog supstrata.

I u ovom slučaju rezultati dobijeni CO stripping-voltametrijom su iskorisćeni za izražavanje elektrohemijski aktivne površine elektroda modifikovanih spontanom depozicijom rutenijuma. Dobijeni rezultati, prikazani su u tabeli 3.10, i pokazuju da se elektrohemijski aktivne površine elektroda vrlo malo razlikuju od geometrijske površine elektrode. Pri izražavanju je u obzir uzet literaturni podatak da naelektrisanje potrebno za uklanjanje jednog monosloja adsorbovanog CO iznosi  $424 \mu\text{C cm}^{-2}$  [103].

**Tabela 3.10.** Tabelarni pregled rezultata za elektrohemijski aktivne površine elektroda dobijenih na osnovu CO stripping-voltametrije

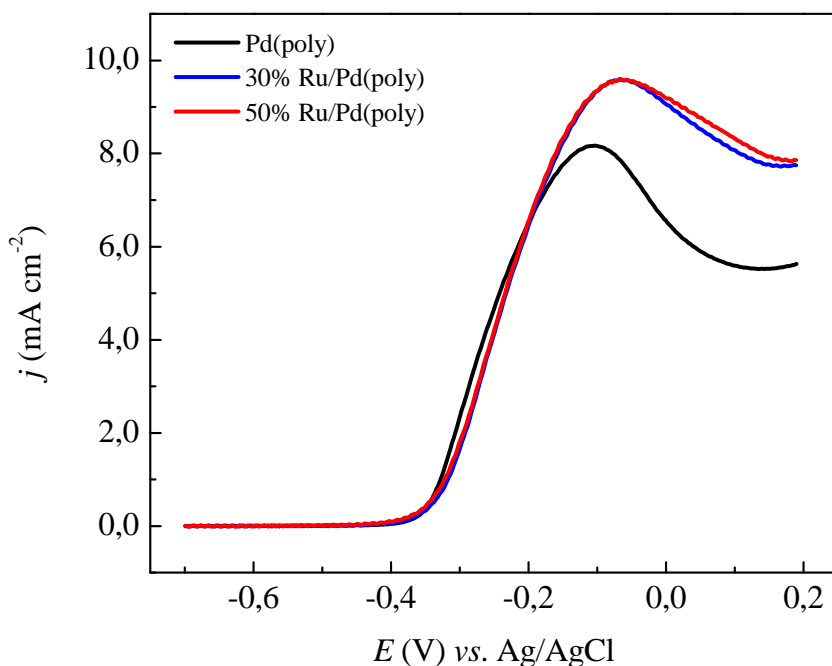
Elektroda	Geometrijska površina elektrode (cm <sup>2</sup> )	Elektrohemijski aktivna površina elektrode (cm <sup>2</sup> )
Pd(poly)	0,196	0,197
30% Ru/Pd(poly)		0,209
50% Ru/Pd(poly)		0,205

### 3.3.2.2. Oksidacija formaldehida na Ru/Pd(poly) u 0,1 M KOH-u

Ciklični voltamogrami oksidacije formaldehida na Pd(poly) i modifikovanim Ru/Pd(poly) elektrodama snimljeni u (0,4 M HCHO + 0,1 M KOH) rastvoru prikazani su na slici 3.37.

Reakcija na polikristalnoj paladijumskoj elektrodi počinje na -0,4 V i maksimum gustine oksidacione struje od  $8,86 \text{ mA cm}^{-2}$  postignut je na -0,11 V. Na 30% i 50% Ru/Pd(poly) elektrodama oksidacija formaldehida počinje na gotovo istom potencijalu kao i kod osnovne paladijumske elektrode ali postižu veće maksimume gustine struje na višim potencijalima. Potencijal na kome obe elektrode postižu maksimum gustine struje je -0,07 V, odnosno za 40 mV pozitivniji u odnosu na maksimum postignut na Pd(poly) elektrodi. Maksimum gustina struje, dobijenih na 30% Ru/Pd(poly) i 50% Ru/Pd(poly) elektrodama iznosi  $9,6 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Pore enjem oblasti potencijala na kojima se reakcija oksidacije formaldehida na ovim elektrodama odigrava, sa potencijalima na osnovnom ciklusu voltamogramu, vidi se da su to potencijali na kojima se formira sloj oksida paladijuma.



Slika 3.37. Oksidacija formaldehida na Pd(poly), 30% i 50% Ru/Pd(poly) u (0,4 M HCHO + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

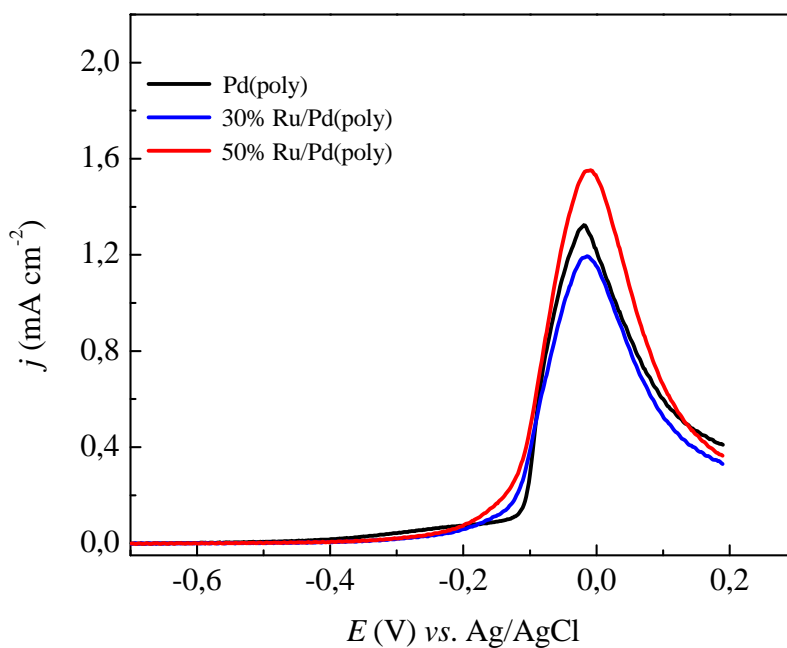
### 3.3.2.3. Oksidacija acetaldehida na Ru/Pd(poly) elektrodama

Ciklični voltamogrami za 0,2 M rastvor acetaldehida u 0,1 M kalijumhidroksidu, dobijeni na istoj Pd(poly) i modifikovanim Ru/Pd(poly) elektrodama, prikazani su na slici 3.38.

Reakcija elektrooksidacije acetaldehida na paladijumskoj polikristalnoj elektrodi počinje na potencijalu -0,15 V i maksimum gustine struje od 1,32 mA cm<sup>-2</sup> dostiže na potencijalu -0,02 V. Po etak oksidacije acetaldehida na modifikovanim Ru/Pd(poly) elektrodama pomeren je za oko 100 mV ka višim potencijalima i kreće u oblasti potencijala formiranja paladijum (II) oksida.



Za obe pripremljene Ru/Pd(poly) elektrode potencijal glavnog pika oksidacije acetaldehida pomeren je za oko 10 mV ka pozitivnijim potencijalima u odnosu na istu polikristalnu paladijumsku elektrodu.

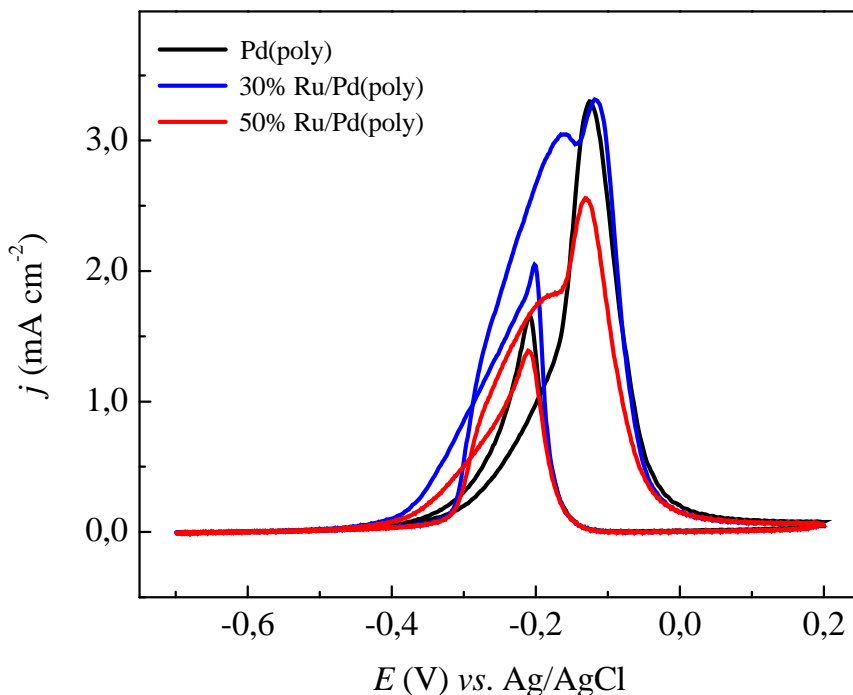


**Slika 3.38.** Oksidacija acetaldehida na Pd(poly), 30% i 50% Ru/Pd(poly) u (0,2 M C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

U slučaju 50% Ru/Pd(poly) elektrode maksimum gustine struje oksidacije je viši od postignutog maksimuma na Pd(poly) i iznosi 1,47 mA cm<sup>-2</sup>, što je indikator povećane aktivnosti ove elektrode za reakciju oksidacije acetaldehida. Međutim maksimum gustine struje postignut pri oksidaciji acetaldehida na 30% Ru/Pd(poly) je niži i iznosi 1,15 mA cm<sup>-2</sup>.

### 3.3.3. Oksidacija metanola na Ru/Pd(poly)

Ciklični voltamogrami elektrohemijske oksidacije metanola na istoj Pd(poly) modifikovanim Ru/Pd(poly) elektrodama u (0,4 M CH<sub>3</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru predstavljenu su na slici 3.39.



**Slika 3.39.** Oksidacija metanola na Pd(poly), 30% i 50% Ru/Pd(poly) u (0,4 M CH<sub>3</sub>OH + 0,1 M KOH) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

Aktivnost paladijuma za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini je prilično niska i reakcija se odigrava u oblasti potencijala od -0,35 V (potencijal po etka formiranja PdOH sloja) do 0,09 V (na kome je formiran pun monosloj PdOH). Maksimum gustine struje oksidacije iznosi 3,28 mA cm<sup>-2</sup> i postignut je na -0,12 V.

Pri katodnoj polarizaciji u povratku oksidacija se odigrava od -0,13 do -0,35 V sa veoma malom postignutom gustinom struje (1,62 mA cm<sup>-2</sup>). Znatno niža gustina struje je posledica prisustva reakcionih intermedijera nastalih pri anodnoj polarizaciji elektrode, adsorbovanih na površini elektrode ili ostalih u njenoj blizini.

Krive oksidacije metanola, dobijene na Ru/Pd(poly) nanostrukturama, pokazuju da reakcija na njima počinje na potencijalu za oko 20 mV pozitivnijem u

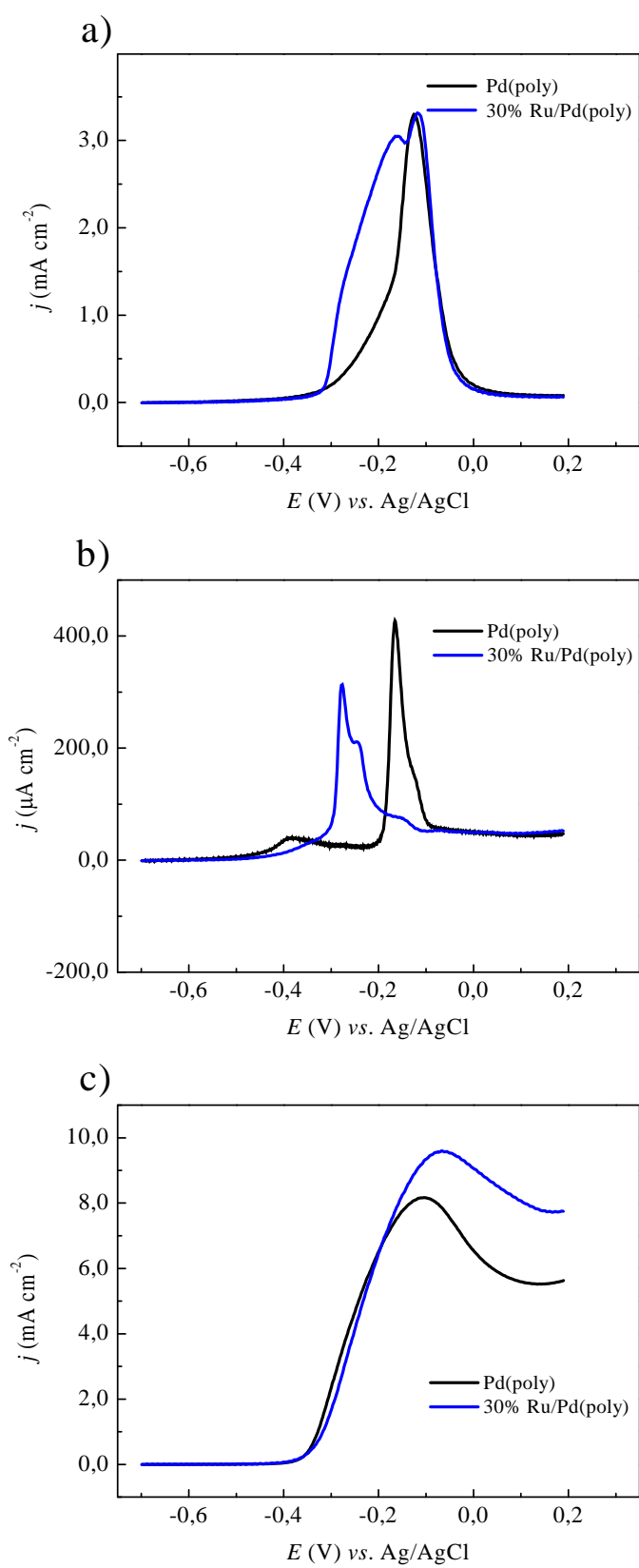
odnosu na potencijal iste elektrode ali je na njima znatno brži rast gustine struje. Brži rast struje postignut je na obe, 30% i 50% Ru/Pd(poly) elektrode, pri čemu maksimum gustne struje 30% Ru/Pd(poly) elektrode postignut na -0,16 V iznosi 3,05 mA cm<sup>-2</sup> dok je kod 50% Ru/Pd(poly) elektrode znatno niži. Izračunati odnosi maksimuma gustina oksidacije metanola u polaznom i povratnom smeru polarizacije, koji predstavljaju meru tolerancije ka trovanju elektrodne površine, prikazani su u tabeli ispod.

**Tabela 3.11.** Tabelarni pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje neželjenim produktima

Elektroda	$(I_b/I_f)$
Pd(poly)	0,50
30% Ru/Pd(poly)	0,48
50% Ru/Pd(poly)	0,54

Dakle može se reći da su ove elektrode aktivnije za reakciju elektrooksidacije metanola na nižim potencijalima ali da su gustine struje postignute pri reakciji na ovim površinama nešto niže u odnosu na čist paladijum. Tako se može zaključiti da aktivnost bimetalnih elektroda opada sa povećanjem vremena depozicije rutenijuma, što je u vezi sa povećanjem pokrivenosti elektrodne površine depozitom. Uzimajući u obzir eksperimentalno dobijene aktivnosti bimetalnih i paladijumske elektrode i literaturni podatak o neaktivnosti Ru za ovu reakciju u ovoj oblasti potencijala [53], može se zaključiti da se oksidacija metanola dešava u glavnom na paladijumskoj površini elektrode i eventualno na samim ivicama deponovanih ostrva rutenijuma. Najaktivnija elektroda dobijena je deponovanjem Ru u trajanju od 3 minuta, što bi značilo da se na taj način dobija najbolji odnos površine prisutnog rutenijuma i površine supstrata tj. obezbeđuje dovoljni deo nepokrivene površine paladijuma, aktivne u oksidaciji metanola. Inače, već je pokazano da rutenijum u višku uprkos činjenici da olakšava uklanjanje adsorbovanih intermedijera, otežava adsorpciju i oksidaciju metanola [148].

Određivanje eventualnog mehanizma reakcije oksidacije metanola na najaktivnijoj 30% Ru/Pd(poly) površini može se izvršiti tumačenjem voltamograma dobijenih oksidacijom CO, formaldehida i metanola predstavljenim u istoj oblasti potencijala zajedno sa voltamogramima dobijenim na osnovnoj paladijumskoj elektrodi (slika 3.40.).



**Slika 3.40.** Pore enje aktivnosti za oksidaciju: a) metanola, b) CO i c) formaldehida na Pd(poly) i 30% Ru/Pd(poly) u istoj oblasti potencijala

Pore enjem voltamograma za oksidaciju metanola (slika 3.40.a), CO (slika 3.40.b) i formaldehida (slika 3.40.c) može se re i da se reakcija odvija u skoro istoj oblasti potencijala, i to kako na istom paladijumu tako i na modifikovanoj elektrodi. To bi zna ilo da se metanol na 30% Ru/Pd(poly) oksiduje u tzv dualnim mehanizmom odnosno karbonatnim i formatnim putem.

Ta oblast potencijala upravo odgovara oblasti potencijala naglog rasta gustine struje oksidacije metanola pa se može re i da se na modifikovanoj elektrodi oksidacija metanola jednim delom odigrava i preko oksidacije ugljenmonoksida odnosno tzv. karbonatnim putem.

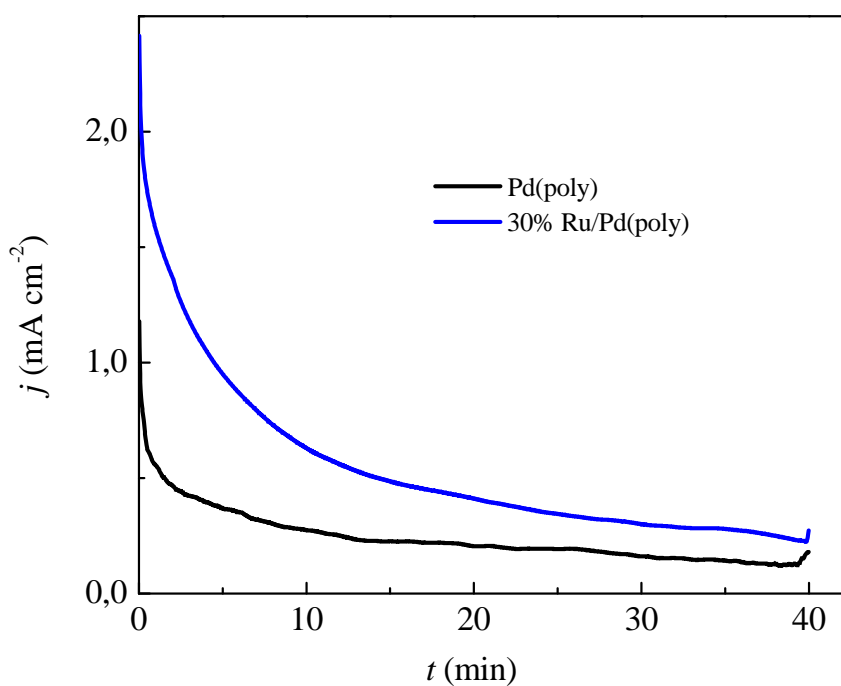
Dakle, može se re i da se oksidacija metanola odvija karbonatnim i formatnim putem istovremeno odnosno tzv. dualnim mehanizmom. To je u saglasnosti sa injenicom da se oksidacija metanola vrši uglavnom na površini paladijuma i mogu e na ivicama ostrva deponovanog rutenijuma pri emu deponovani rutenijum o igledno olakšava oksidaciju adsorbovanog CO sa jedne strane, dok je na drugoj strani favorizovan direktni put oksidacije na površini paladijuma [148,149].

Uzimaju i u obzir mogu nost razli itih reakcionih mehanizama oksidacije metanola u alkalnoj sredini, dobijeno pove anje aktivnosti se može objasniti na više razli itih na ina. Jedno od mogu ih objašnjenja je da se reakcija oksidacije metanola odigrava bi-funkcionalnim mehanizmom. Naime, poboljšanje aktivnosti 30% Ru/Pd(poly) elektrode u reakciji oksidacije metanola na nižim potencijalima (oblast od -0.23 V do -0.35 V) se poklapa sa pove anjem aktivnosti oksidacije ugljenmonoksida. To prakti no zna i da deponovana ostrva rutenijuma obezbe uju RuOH koji ubrzava elektrooksidaciju adsorbovanog CO, i na taj na in favorizuju bi-funkcionalni mehanizam oksidacije metanola [148-151]. Postignuto poboljšanje aktivnosti se može pripisati postignutim elektronskim efektom, odnosno pomeranje maksimuma gustine struje ka nižim potencijalima je posledica elektronske modifikacije paladijumskog supstrata nastale usled prisustva Ru deponovanog na površini elektrode. [148,152,153]. Prisustvo oksida rutenijuma i pomenuti elektronski efekat su potvr eni rezultatima dobijenim rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom.

### 3.3.3.1. Hronoamperometrija

Stabilnost i aktivnost u vremenu bimetalne 30% Ru/Pd(poly) kao i iste Pd(poly) elektrode ispitivana je hronoamperometrijski. Dobijene hronoamperometrijske krive prikazane su na slici 3.41. Krive su dobijene merenjem gustine struje tokom 40 minuta na konstantnom potencijalu od -0,20 V.

Izraženi pad gustine struje na elektrodama u prvih 10 minuta posledica je blokiranja površine elektrode akumulacijom reakcionih intermedijera odnosno CO i drugih ugljeni nih vrsta tokom reakcije oksidacije metanola. Sa daljim porastom vremena gustina struje na 30% Ru/Pd(poly) elektrodi sporije opada i postiže veće vrednosti tokom istavog vremena.

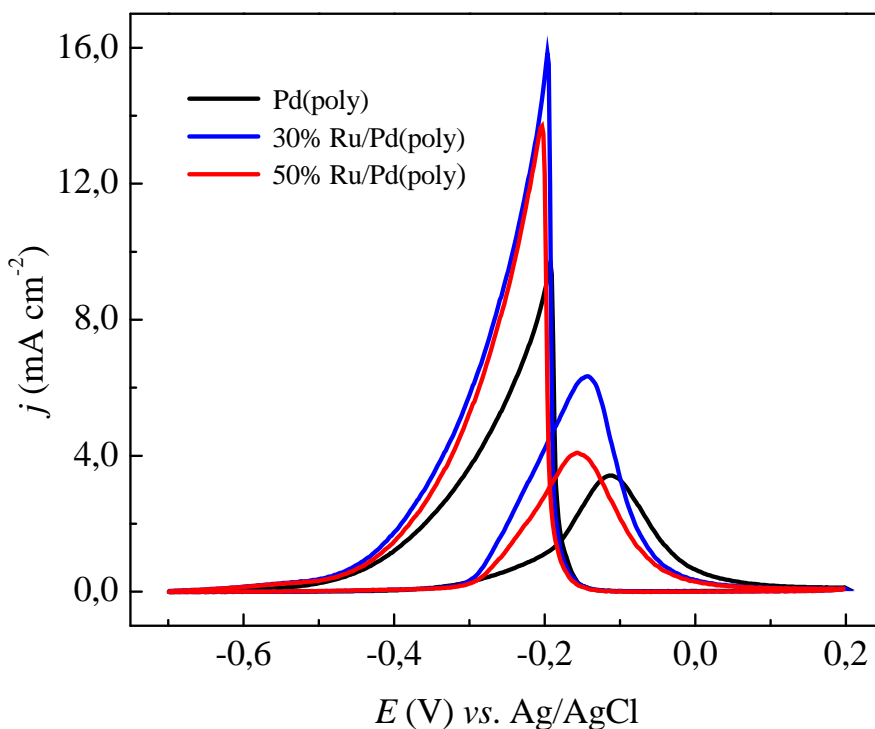


**Slika 3.41.** Hronoamperometrijske krive dobijene u (0,4 M CH<sub>3</sub>OH +0,1 M KOH) rastvoru zadržavanjem potencijala na konstantnih 0,20 V u vremenu od 40 minuta

### 3.3.4. Oksidacija etanola na Ru/Pd(poly) elektrodama

Aktivnost bimetalnih elektroda za oksidaciju etanola u alkalnom (0,4 M  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 0,1 \text{ M KOH}$ ) rastvoru izu avana je cikli nom voltametrijom. Dobijeni voltamogrami, modifikovanih elektroda, upore eni sa voltamogramom dobijenim na istom paladijumu, prikazani su na slici 3.42.

Polarizovanjem Pd(poly) elektrode u smeru pozitivnih potencijala, elektrooksidacija etanola po inje na -0,35 V i daljom polarizacijom, gustina struje raste i dostiže maksimum na oko -0,11 V. Idu i dalje ka pozitivnim potencijalima, ja ina oksidacione struje opada i pada na nultu vrednost pri potencijalu od 0,20 V. Pore enjem sa cikli nim voltamogramom paladijuma dobijenim u osnovnom rastvoru (slika 3.35.), može se zaklju iti da rast gustine struje pri oksidaciji etanola prakti no prati formiranje i rast sloja paladijum-hidroksida, a da nakon postizanja maksimuma kre e da opada upore do sa po etkom formiranja paladijum (II) oksida koji, zajedno sa reakcionim intermedijerima, blokira aktivnu površinu elektrode.



**Slika 3.42.** Oksidacija etanola na Pd(poly), 30% i 50% Ru/Pd(poly) u (0,4 M  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,1 \text{ M KOH}$ ) rastvoru. Voltamogrami su snimani brzinom od 50 mV/s

U povratnom smeru, pri katodnoj polarizaciji elektrode, reakcija je blokirana sve do -0,12 V usled prisustva oksida paladijuma. Redukovanje paladijum (II) oksida do paladijum hidroksida omoguava dalju oksidaciju preostalog etanola, pa gustina struje ponovo po inje da raste i dostiže svoj maksimum na -0,20 V. Nakon postignutog maksimuma, oksidaciona struja po inje da opada, zajedno sa opadanjem koli ine prisutnog paladijum-hidroksida, da bi na -0,60 V dostigla nultu vrednost. Ina e, ovaj rezultat dobijen ciklometrijom za elektrooksidaciju etanola na površini iste Pd(poly) elektrode je u saglasnosti sa ranije objavljenim radovima [73-75].

Na, spontanom depozicijom rutenijuma, modifikovanim Ru/Pd(poly) elektrodama elektrooksidacija etanola po inje na skoro istom potencijalu kao i u sluaju paladijumske polikristalne elektrode. Meutim na potencijalima višim od -0,30 V bimetalne elektrode postaju znatno aktivnije od osnovne paladijumske i brže dostižu maksimume gustine struje. Najaktivnija je 30% Ru/Pd(poly) elektroda sa maksimumom gustine struje od 6,80 mA cm<sup>-2</sup> na potencijalu - 0,14 V.

Na manje aktivnoj 50% Ru/Pd(poly) elektrodi maksimum gustine struje, postignut na potencijalu od -0,15 V, iznosi 4,30 mA cm<sup>-2</sup>. Naroito je oigledna, usled prisustva deponovanog rutenijuma na površini, poveanje aktivnosti 30% Ru/Pd(poly) elektrode, gde je vrednost maksimuma skoro dva puta veaa od maksimuma gustine struje dobijenog pri oksidaciji etanola na Pd(poly) površini.

Iu ovom sluaju su izraunati odnosi intenziteta pikova gustina struje dobijenih pri katodnoj i anodnoj polarizaciji ( $I_b/I_f$ ), koji predstavljaju merilo podložnosti trovanju elektrodne površine neželjenim produktima reakcije oksidacije etanola [103]. Izraunate vrednosti za Pd(poly) i modifikovane Ru/Pd(poly) elektrode predstavljene su u tabeli 3.12.

**Tabela 3.12.** Tabelarni pregled rezultata za tolerantnost elektroda na trovanje neželjenim produktima

Elektroda	$(I_b/I_f)$
Pd(poly)	2,84
30% Ru/Pd(poly)	2,48
50% Ru/Pd(poly)	3,41

Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da elektroda dobijena sa vremenom depozicije od 3 minuta (30% pokrivenosti rutenijumom) pokazuje najveću otpornost ka deaktivaciji površine.



Oksidacija etanola na paladijumu u alkalnoj sredini se odigrava dualnim putem (mehanizmom) (dual-pathway), u oba slu aja kretavši od adsorpcije molekula etanola na nižim potencijalima i nastavlja i na višim oksidaciju ugljenmonoksida (C1) ili acetaldehida (C2) putem [68,70].

Do odre ivanja i objašnjenja eventualnog mehanizma reakcije oksidacije etanola na modifikovanim Ru/Pd(poly) elektrodama može se do i pore enjem cikli nih voltamograma oksidacije etanola, CO i acetaldehida predstavljenih u istoj oblasti potencijala. U tom smislu izvršeno je pore enje ovih voltamogram za najaktivniju 30% Ru/Pd(poly) elektrodu, zajedno sa osnovnom polikristalnom elektrodom paladijuma (slika 3.43.).

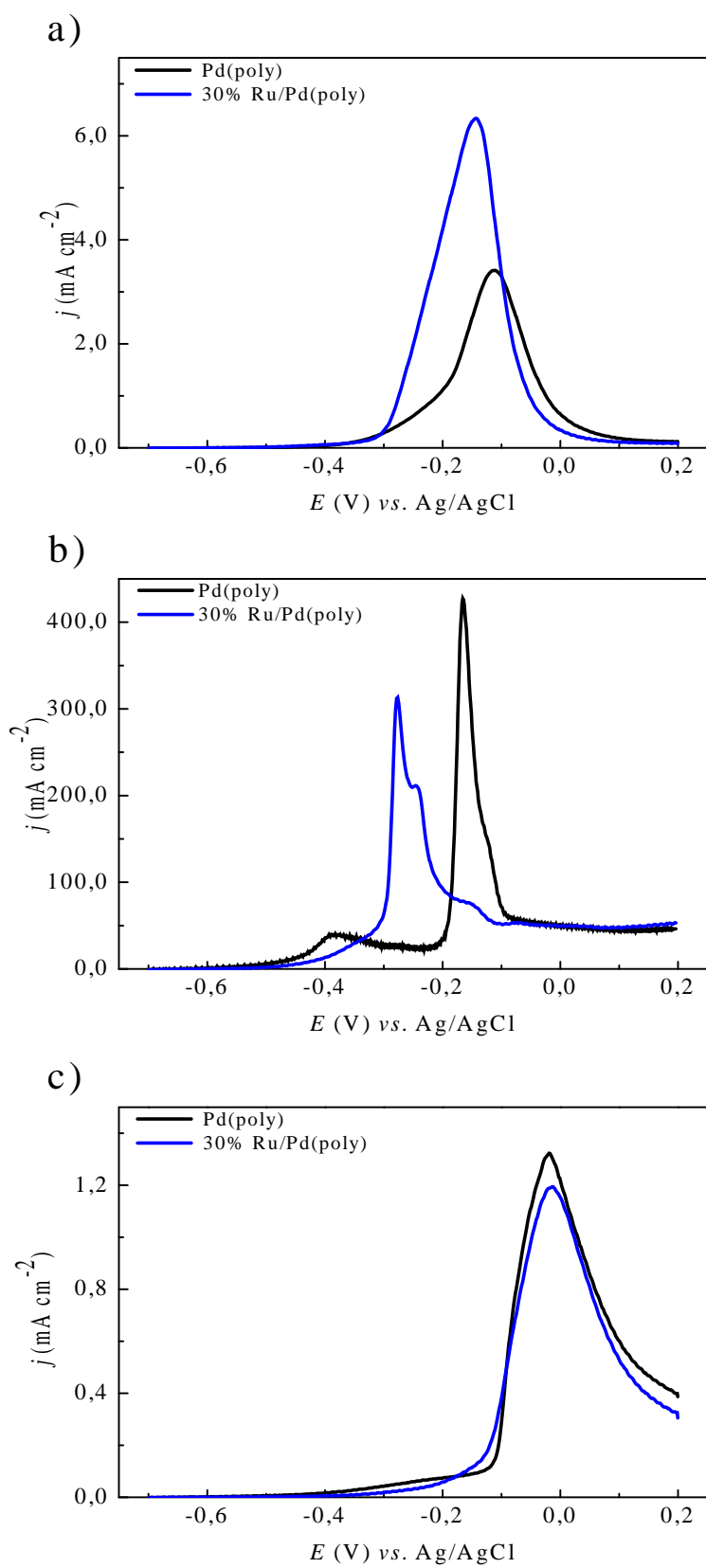
Pore enjem voltametrijskih krivih za oksidaciju etanola (slika 3.43.a) i ugljenmonoksida (slika 3.43.a) se vidi da oksidacija ova dva molekula najve im intenzitetom se odvija prakti no na istim potencijalima, pri emu je 30% Ru/Pd(poly) znatno aktivnija od paladijumske lektrode.

Dalje, visoka aktivnost modifikovane elektrode za oksidaciju ugljenmonoksida ukazuje na to da se reakcija elektrooksidacije etanola najve im delom odvija putem C1 mehanizma do ugljendioksida kao glavnog produkta.

Slaba aktivnost obe elektrode u oksidaciji acetaldehida (slika 3.43.c) na ovim potencijalima tako e ukazuje na odigravanje reakcije C1 mehanizmom. Sa druge strane, na višim potencijalima, mogu je i C2 mehanizam oksidacije etanola preko acetaldehida do acetata, pri emu je za ovu reakciju paladijumska elektroda u ovoj oblasti potencijala aktivnija od 30% Ru/Pd(poly).

Blokiranje (trovanje) površine elektrode adsorbovanim CO je i u ovom slu aju glavni problem kod reakcije elektrooksidacije etanola na elektrodnoj površini. Poboľšanje aktivnosti oksidacije etanola prisustvom ad-atoma drugih metala na elektrodnoj površini se postiže bifunkcionalnim mehanizmom ili nastalim elektronskim efektom, a može biti i posledica kombinacije oba efekta.

Kao i uslu aju metanola zbog adsorpcije hidroksilnih jona na površini ivica Pd-Ru ostrva , oksidacija etanola se odvija bifunkcionalnim mehanizmom. Sa druge strane, elektronski efekat koji podrazumeva promenu elektronskog stanja supstrata ( u ovom slu aju paladijuma) usled interakcije sa deponovanim slojem drugog metala (u ovom slu aju rutenijuma).



**Slika 3.43.** Pore enje aktivnosti za oksidaciju: a) etanola, b) CO i c) acetaldehida na Pd(poly) i 30% Ru/Pd(poly) u istoj oblasti potencijala

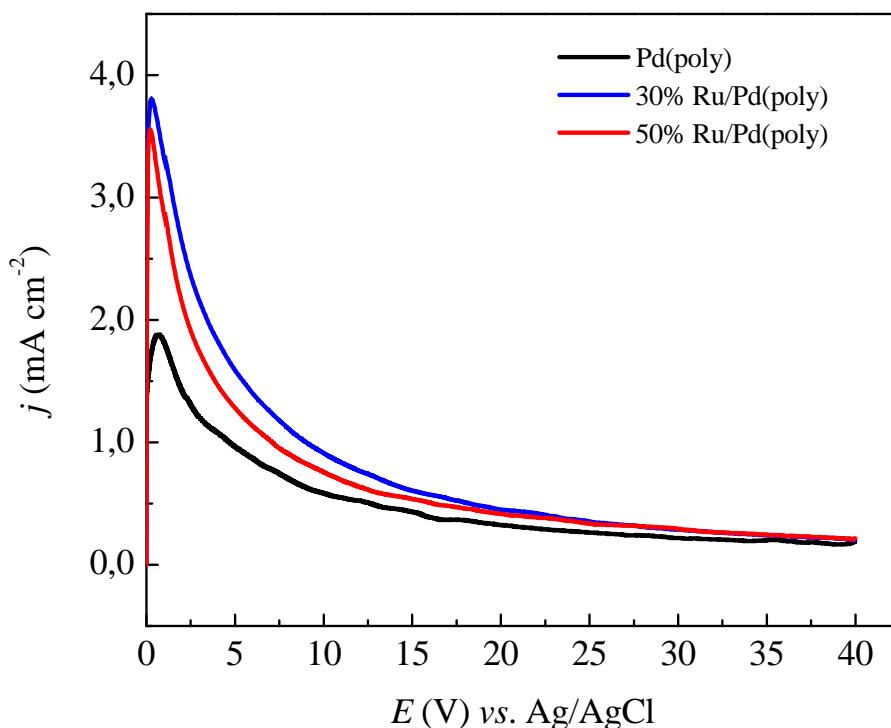
Posledica gore pomenute interakcije je slabljenje energije adsorpcije ometaju ih intermedijera i neželjenih produkata, odnosno, što je najbitnije, slabljenje veze između površine elektrode i adsorbovanog ugljenmonoksida. Tako je na primer legiranjem platine rutenijumom spuštana platinska 5d traka i time je oslabljena Pt-CO veza i omogućena lakša elektrooksidacija ugljenmonoksida [148,150,152,154]. Slično je i u slučaju interakcije paladijuma sa rutenijumom [155], kao i sa drugim metalima kao što je na primer rodijum [156].

Dakle, može se reći da je povećanje aktivnosti 30% Ru/Pd(poly) u odnosu na aktivnost Pd(poly), koje se ogleda u lakšoj oksidaciji CO i etanola, nastaje kao rezultat oba efekta ostvarenog interakcijom između atoma supstrata paladijuma i rutenijuma, spontano deponovanog na površinu paladijumske elektrode.

### 3.3.4.1. Hronoamperometrija

Pored aktivnosti elektrodne površine, jako je bitno ispitati i stabilnost elektrode tokom vremena pri oksidaciji etanola, kao i podložnost površine trovanju tj. njenom blokiranju adsorpcijom intermedijera ili produkata reakcije. U tu svrhu urađena su hronoamperometrijska merenja i dobijeni rezultati za modifikovanu 30% i 50% Ru/Pd(poly) i istu Pd(poly) elektrodu su prikazani na slici 3.44.

Hronoamperometrijske krive su dobijene zadržavanjem elektroda na konstantnom potencijalu od -0,2 V u trajanju od 40 minuta u rastvoru etanola u kalijum hidroksidu. Nakon početnog skokovitog rasta, usled početka reakcije elektrooksidacije etanola, gustina struje naglo opada u prvih 15 minuta, nakon čega se stabilizuje i pokazuje znatno sporiji pad. Pad gustine struje je u vezi sa blokiranjem površine elektroda adsorbovanim intermedijerima i neželjenim produktima nastalih tokom reakcije oksidacije etanola koji onemogućavaju adsorpciju i dalju oksidaciju molekula etanola. Pad gustine struje oksidacije etanola u slučaju bimetalnih 30% i 50% Ru/Pd(poly) elektroda je u početku izraženiji, međutim gustina struje obe elektrode je sve vreme veća u odnosu na gustinu struje dobijenu na Pd(poly). To ukazuje na bolju aktivnost i dugovremensku stabilnost bimetalnih elektroda kao i na povećanje tolerancije na trovanje površine elektrode ugljenmonoksidom.



**Slika 3.44.** Hronoamperometrijske krive dobijene u (0,4 M C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH +0,1 M KOH) rastvoru zadržavanjem potencijala na konstantnih 0,20 V u vremenu od 40 minuta

Poredak aktivnosti elektroda u reakciji elektrooksidacije etanola dobijen hronoamperometrijski je u dobroj saglasnosti sa poretkom stabilnosti dobijenim cikličnom voltametrijom. Sa tim u vezi može se još reći i da oba merenja i ciklična voltametrijom i hronoamperometrija ukazuju na činjenicu da je za reakciju oksidacije etanola aktivnija 30% Ru/Pd(poly) od 50% Ru/Pd(poly) elektrode. Ranije je pokazano da, kada je u višku, rutenijum usporava reakciju oksidacije etanola. Oksidacija na površini samog rutenijuma se ne odigrava jer je neaktivan, a svojim prisustvom na površini blokira centre supstrata aktivne za adsorpciju molekula etanola. U našem slučaju to bi značilo da je duže vreme depozicije rutenijuma nepovoljno, jer sa većom pokrivenošću površine elektrode, opada mogućnost adsorpcije molekula etanola i njegove dalje oksidacije.

## 4. Zaključak

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje reakcija oksidacije malih organskih molekula metanola i etanola na bimetalnim elektrodama dobijenim spontanom depozicijom, uz osvrt na oksidaciju mogu ih intermedijera kao što su ugljenmonoksid, formaldehid i acetaldehid u svrhu boljeg razumevanja mehanizma reakcije oksidacije ova dva alkohola. Kao osnovne elektrode korišene su polikristalne elektrode Pt(poly) i Pd(poly), dok je spontana depozicija vršena iz kiselih rastvora soli PdCl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O i RuCl<sub>3(aq)</sub>. Na taj način su pripremljene bimetalne površine Pd/Pt(poly), Rh/Pd(poly) i Ru/Pd(poly) sa pokrivenostima ispod jednog monosloja. Na osnovu dobijenih i u ovoj tezi predstavljenih rezultata, mogu se doneti sledeći zaključci:

- Na prvom bimetalnom Pd/Pt(poly) sistemu pokazano je da se elektrokatalitička aktivnost platine za reakcije oksidacije metanola i etanola u alkalnoj sredini može znatno povećati u prisustvu spontano deponovanih nanoostrva paladijuma. Površina Pt(poly) elektrode sa 35% pokrivenošću u paladijumom je pokazala najveću elektrokatalitičku aktivnost za reakciju oksidacije metanola, dok je u slučaju oksidacije etanola to bila elektroda sa pokrivenošću od 50%.

Oksidacija CO i formaldehida, kao mogući intermedijeri u reakciji oksidacije metanola, je takođe ispitivana na Pd/Pt(poly) elektrodama u alkalnoj sredini. Ovi rezultati pokazali su da se reakcija elektrooksidacije metanola na modifikovanoj 35% Pd/Pt(poly) elektrodi odigrava pored karbonatnog bar delimično i direktnim tj. formatnim mehanizmom.

U slučaju elektrooksidacije etanola pored oksidacije CO ispitivana je i elektrooksidacija acetaldehida. Pokazano je da prisustvo deponovanog paladijuma na površini platinske elektrode ne povećava aktivnost bimetalne elektrode za reakciju oksidacije acetaldehida. Stoga se može zaključiti da se reakcija oksidacije etanola na 50% Pd/Pt(poly) uglavnom dešava preko oksidacije ugljenmonoksida, odnosno po C1 mehanizmu.

Bimetalne elektrode su u oba slučaja pokazale znatno veću aktivnost u odnosu na oba ista metala, što ukazuje na jak sinergetski efekat platine i paladijuma. Povećanje aktivnosti bimetalnih Pd/Pt(poly) elektroda se u oba slučaja može objasniti istovremeno bifunkcionalnim i elektronskim efektom.

- Drugi ispitivani bimetalni Rh/Pd(poly) sistem dobijen je spontanom deponovanjem rodijuma na površinu paladijumske polikristalne elektrode. Pokazano je povećanje aktivnosti Rh/Pd(poly) elektroda, kako za reakciju elektrooksidacije metanola tako i u slučaju reakcije oksidacije etanola. Pri elektrooksidaciji metanola najbolju aktivnost je pokazala 30% Rh/Pd(poly) dok je u slučaju oksidacije etanola najveća aktivnost dobijena na Pd(poly) elektrodi sa 50-procentnom pokrivenošću deponovanim rodijumom.

U cilju razjašnjenja mehanizma reakcije oksidacije metanola ispitivana je oksidacija intermedijera CO i formaldehida na površinama dobijenih elektroda. Pokazano je da deponovani rodijum katalizuje oksidaciju ugljenmonoksida na modificovanim elektrodama, dok u slučaju oksidacije formaldehida pokrivenost paladijumske elektrode spontanom deponovanim rodijumom ne utiče bitno na aktivnost. Dakle povećanje aktivnosti se ogleda u povećanju aktivnosti oksidacije ugljenmonoksida što vodi zaključku da se oksidacija odigrava karbonatnim putem.

Razjašnjenjem rezultata dobijenih oksidacijom etanola i mogućih intermedijera (CO i acetaldehida) zaključeno je da se reakcija elektrooksidacije etanola jednim delom odvija putem C1 mehanizma. Neaktivnost obe elektrode u oksidaciji acetaldehida na nižim potencijalima ukazuje na mogućnost odigravanja reakcije dualnim putem, C1 i C2 mehanizmom a da je na višim potencijalima moguć i C2 mehanizam.

Kako je bifunkcionalni mehanizam, u skladu sa zaključkom na osnovu karakterizacije bimetalnih elektroda cikličnom voltametrijom, u potpunosti isključeno, postignuti katalitički efekat u reakcijama oksidacije metanola i etanola se pripisuje elektronskom efektu ostvarenom izmeću paladijumskog supstrata i deponovanog rodijuma.

- Slično kao u slučaju predhodna dva sistema, i kod trećeg ispitivanog Ru/Pd(poly) sistema, dobijenog spontanom depozicijom rutenijuma na površinu osnovne polikristalne paladijumske elektrode, ostvaren je elektrokatalitički efekat. Modifikovana 30% Ru/Pd(poly) elektroda pokazala je najveću aktivnost za reakcije elektrooksidacije i metanola i etanola.

Ispitivanje oksidacije CO i formaldehida, kao mogu ih intermedijera u reakciji oksidacije metanola, je pokazalo da se reakcija elektrooksidacije metanola na modifikovanoj 30% Ru/Pd(poly) elektrodi odigrava dualnim mehanizmom.

U vezi reakcije elektrooksidacije etanola pored oksidacije CO ispitivana je i elektrooksidacija acetaldehida. Pokazano je da se reakcija oksidacije etanola na 30% Ru/Pd(poly) uglavnom dešava preko oksidacije ugljenmonoksida, odnosno po C1 mehanizmu, a da je oksidacija putem C2 mehanizma mogu a tek na višim potencijalima.

Pove ana aktivnost bimetalne 30% Ru/Pd(poly) elektrode se, kako u slu aju reakcije elektrooksidacije metanola tako i u slu aju elektrooksidacije etanola, može objasniti bifunkcionalnim mehanizmom i postignutim elektronskim efektom.

- Na kraju, trebalo bi ista i da je od svih ispitivanih bimetalnih elektroda najbolji kataliti ki efekat ostvaren je na Pd/Pt(poly) elektrodi. Ovaj rezultat je od velikog zna aja jer se radi o pove anju aktivnosti platine, ina e do sada najaktivnijeg istog metala. Na osnovu dobijenih i u tezi prikazanih rezultata se može zaklju iti da se spontanom depozicijom mogu dobiti veoma aktivne bimetalne elektrodne površine za reakciju elektrooksidacije malih organskih molekula. Na taj na in dobijeni rezultati se mogu iskoristiti kao podatak od klju nog zna aja u dizajniranju katalizatora sa optimalnim površinskim sadržajem odgovaraju ih metalnih komponenti u razli itim bimetalnim sistemima.

## 5. LITERATURA

1. T. B. Johansson, L. Burnham, Renewable Energy Sources for Fuels and Electricity, Island press, Washington DC (1993)
2. H. Lund, Energy 32 (2007) 912
3. I. Dincer, Renewable Sustainable Energy Rev. 4 (2000) 157
4. S. Chu, A. Majumdar, Nature 488 (2012) 294
5. F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Sec. Edition, Elsevier, San Diego USA (2013)
6. A.J. Appleby, F.R. Foulkes, Fuel cell handbook, Van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York, United States (1988)
7. A. Heinzl, V.M. Barragan, J. Power Sources 84 (1999) 70
8. B. C. H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (2001) 345
9. J.O. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 34, Plenum Press: New York, New York (2001)
10. E. Gulzow, J. Power Sources 61 (1996) 99
11. Y. Wang, L. Li, L. Hu, L. Zhuang, J. Lu, B. Xu, Electrochem. Commun. 5 (2003) 662
12. R.R. Adzic, M.L. Avramovic, A.V. Tripkovic, Electrochim. Acta 29 (1984) 1353
13. Y.G. Chen, L. Zhuang, J.T. Lu, Chin. J. Catal. 28 (2007) 870
14. J. Taraszewska, G. Roslonek, J. Electroanal. Chem. 364 (1994) 209
15. K. Miyazaki, N. Sugimura, K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, J. Power Sources 178 (2008) 683
16. J.R. Varcoe, R.C.T. Slade, Electrochem. Commun. 8 (2006) 839
17. E. Hao Yu, K. Scott, R.W. Reeve, J. Electroanal. Chem. 547 (2003) 17
18. J.S. Spendelow, A. Wieckowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 2654
19. M. Jing, L. Jiang, B. Yi, G. Sun, J. Electroanal. Chem. 688 (2013) 172
20. V. M. Nikolic, A. Krkljes, Z. Kacarevic Popovic, Z. V. Lausevic, S. S. Miljanic, Electrochem. Commun. 9 (2007) 2661
21. I. Stoševski, J. Krsti, N. Voki, M. Radosavljevi, Z. Kacarevi Popovi, Š. Miljani, Energy 90 (2015) 595



22. I. Stoševski, J. Krsti , J. Miliki , B. Šljuki , Z. Ka arevi -Popovi , S. Mentus, Š. Miljani , *Energy* 101 (2016) 79
23. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abea, M. Matsuoka, Z. Ogumia, *J. Power Sources* 150 (2005) 27
24. K. Scott, E. Yua, G. Vlachogiannopoulos, M. Shivare, N. Duteanu, *J. Power Sources* 175 (2008) 452
25. Jin-Ho Kim, Hae-Kyoung Kim, Kwang-Taek Hwang, Jai-Young Lee, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 768
26. J.O'M.Bockris, S.Srinivasan, *Fuel Cells:Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969
27. G.Horanyi, *Catal. Today* 19 (1994) 285
28. Arun Bahl,B.S. Bahl,G.D. Tuli, *Essentials of Physical Chemistry*, S. Chand & Company Ltd., New Delhi (2014)
29. J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry Sec. Edition Vol. 1*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1998)
30. B.V. Tilak, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 51
31. R. Adži , *Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 1 Ch. 4.3*, Wiley-VCH Publishers
32. V.S. Bagotzky, Y.B. Vassiliev, I.I. Pyshnograeva, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 2141
33. S. Trasatti, H. Gerischer, C.W. Tobias, *Advances In Electrochemical Science and Engineering Vol. 2*, Weinheim (1992)
34. S. Trasatti, A. Wieckowski, *Interfacial Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*, Marcel Dekker, New York (1999)
35. T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663
36. M. Koper, *Surf. Sci.* 548 (2004) 1
37. T. Iwasita, Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications, Electrocatalysis, Vol. 2*, John Wiley & Sons Ltd. (2003)
38. M. Krausa, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 307
39. T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir* 16 (2000) 522

40. J.S. Spendelow, P.K. Babu, A. Wieckowski, *Solid State Mater. Sci.* 9 (2005) 37
41. A.V. Tripkovic, S. Strbac, K. Dj Popovic, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 484
42. Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8234
43. A. Santasalo-Aarnio, Y. Kwon, E. Ahlberg, K. Kontturi, T. Kallio, M. Koper, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 466
44. V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, B.N. Grgur, N.M. Markovic, *Chem. Ind.* 56 (2002) 273
45. G. Gökagac, J.M. Leger, F. Hahn, *Z. Naturforsch.* 58b (2003) 423
46. C. Zhu, S. Guo and S. Dong, *Chemistry* 19 (2013) 1104
47. J. Datta , A. Dutta, M. Biswas, *Electrochem. Commun.* 20 (2012) 56
48. A. N. Geraldesa, D. Furtunato da Silvab, E. S. Pinob, J. C. Martins da Silvab, R. F. Brambilla de Souza, P. Hammerc, E. V. Spinacéb, A. O. Netob, M. Linardib, M. Coelho dos Santosa, *Electrochim. Acta* 111 (2013) 455
49. Q. Hea, W. Chenb, S. Mukerjeea, S. Chenb, F. sek Laufekc, *J. Power Sources* 187 (2009) 298
50. A. M. Sheikh, P. S. Correa, E. Leal da Silva, I. D. Savaris, S. C. Amico and C. F. Malfatti, *International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'13), Bilbao (2013)*
51. A. M. Sheikh, E. L. Silva, L. Moares, L. M. Antonini, Mohammed Y. Abellah, C. F. Malfatti, *American Journal of Mining and Metallurgy*, Vol. 2, No. 4 (2014) 64
52. Z. Zhang, L. Xin, K. Sun, W. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 12686
53. L. Ma, H. He , A. Hsu, R. Chen, *J. Power Sources* 241 (2013) 696
54. S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B. Xu, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 9179
55. Y. Suo, I. M. Hsing, *J. Power Sources* 196 (2011) 7945
56. A. Brouzgou, L.L. Yan, S.Q. Song, P. Tsiakaras, *Appl. Catal. B* 147 (2014) 481
57. M. Smiljanic, Z. Rakocevic, A. Maksic, S. Strbac, *Electrochim. Acta* 117 (2014) 336
58. B. Timmer, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, *Surf. Sci.* 18 (1969) 44
59. M. Jing, L. Jiang, B. Yi, G. Sun, *J. Electroanal. Chem.* 688 (2013) 172
60. R. Manoharan, J. Prabhuram, *J. Power Sources* 96 (2001) 220
61. R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* 257 (1988) 9

62. A.O. Neto, J. Nandenha, M.H.M.T. Assumpcao, M. Linardi, E.V. Spinace, R.F.B. de Souza, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 10585
63. E. Antolini, E.R. Gonzalez, *J. Power Sources* 195 (2010) 3431
64. M. Galbe, G. Liden, G. Zacchi, *J. Sci. Ind. Res.* 64 (2005) 905
65. L.R. Lynd, J.H. Cushman, R.J. Nichols, C.E. Wyman, *Science* 251 (1991) 1318
66. Y. Lin, S. Tanaka, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 69 (2006) 627
67. J. Friedl, U. Stimming, *Electrochim. Acta* 101 (2013) 41
68. C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Leger, *J. Power Sources* 105 (2002) 283
69. S.Y. Shen, T.S. Zhao, Q.X. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 575
70. G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.J. Motheo, E.M. Belgsir, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 31
71. R.B. De Lima, H. Varela, *Gold Bull.* 41 (2008) 15
72. C. S. Lai, T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11(44) (2009) 10446
73. R. B. Kutz, B. Braunschweig, P. Mukherjee, D. D. Dlott, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Lett.* 2011 2 (17) 2236
74. Z.X. Liang, T.S. Zhao, J.B. Xu, L.D. Zhu, *Electrochim. Acta* 54 (2009)
75. Y.Y. Yang, J. Ren, Q.X. Li, Z.Y. Zhou, S.G. Sun, W.B. Cai, *ACS Catalysis* 4 (2014) 798
76. J. Liu, J. Ye, C. Xu, S.P. Jiang, Y. Tong, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2334
77. D.A. Cantane, F.H.B. Lima, *Electrocatal.* 3 (2012) 324–333
78. X. Wang, W. Wang, Z. Qi, C. Zhao, H. Ji, Z. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 2579
79. Y. Wang, S. Zou, W.B. Cai, *Catalysts* 5 (2015) 1507
80. S.C. Lai, M.T. Koper, *Faraday Discuss.* 140 (2009) 399
81. S.T. Nguyen, H.M. Law, H.T. Nguyen, N. Kristian, S. Wang, S.H. Chan, X. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 507
82. T. Schober, V. Sorajic, A. Meinseberg, *Metallography* 8 (1975) 359
83. G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930
84. S. N. Magonov, *Surface Analysis with STM and AFM, Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, VCH (1996).

85. C.M. Mate, M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1942
86. Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. Elings, *Surf. Sci.* 290 (1993) L688.
87. T. R. Thomas, *Rough Surfaces*, 2<sup>nd</sup> edition, Imperial College Press, London (1999)
88. Horiba Scientific, DeltaPsi2 Software, Reference Manual, NP/DeltaPsi2R.Fm/264202e06/01/2010. Part Number: 31 087 091.
89. Y. Leng, *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, JohnWiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore (2008)
90. J. Wang, *Analytical Electrochemistry Second Edition*, Wiley-VCH (2000)
91. V. S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006)
92. M. Zinke-Allmang, *Thin Solid Films* 346 (1999) 1
93. L.K. Ono, B. Yuan, H. Heinrich, B. Roldan Cuenya, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 22119
94. C.R. Parkinson, M. Walker, C.F. McConville, *Surf. Sci.* 545 (2003) 19
95. H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Klotzer, E. Kleimenov, D. Teschner, S. Zafeiratos, M. Havecker, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, J. Han, F.H. Ribeiro, B. Aszalos-Kiss, T. Curtin, D. Zemlyanov, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2980
96. T. Schalow, B. Brandt, M. Laurin, S. Schauermann, S. Guimond, H. Kuhlbeck, J. Libuda, H.J. Freund, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2528
97. G. Jerkiewicz, *Electrocatal.* 1 (2010) 179
98. S. Strbac, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1597
99. M. Arenz, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Surf. Sci.* 573 (2004) 57
100. G. Jerkiewicz, A. Wieckowski, *Interfacial Electrochemistry: Experimental, Theory and Applications*, Marcel Dekker, New York (1999)
101. S.J. Xia, V.I. Birss, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3659
102. C.C. Hu, T.C. Wen, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 495
103. M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583
104. G. Macfie, A. Cooper, M.F. Cardosi, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8394

105. J.S. Spendelow, G.Q. Lu, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 215
106. M.C. Perez, A. Rincon, C. Gutierrez, *J. Electroanal. Chem.* 511 (2001) 39
107. N.M. Markovic, T.J. Schmidt, B.N. Grgur, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8568
108. P. Waszczuk, T.M. Barnard, C. Rice, R.I. Masel, A. Wieckowski, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 599
109. K. Nishimura, K. Kunimatsu, M. Enyo, *J. Electroanal. Chem.* 260 (1989) 167
110. A.C. Garcia, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4309
111. F. Alcaide, G. Alvarez, P. L. Cabot, H. J. Grande, O. Miguel, A. Querejeta, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 4433
112. C. H. Cui, J. W. Yu, H. H. Li, M. R. Gao, H. W. Liang, S. H. Yu, *ACS Nano* 5 (2011) 4211
113. M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 267
114. E. Christoffersen, P. Liu, A. Ruban, H.L. Skriver, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 199 (2001) 123
115. L.C. Grabow, B. Hvolbæk, J.K. Nørskov, *Top. Catal.* 53 (2010) 298
116. B. Hammer, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71
117. K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 1085
118. S.S. Mahapatra, A. Dutta, J. Datta, *Int. J. Hydrog. Energy* 36 (2011) 14873
119. Y. Zhang, G. Chang, H. Shu, M. Oyama, X. Liu, Y. He, *J. Power Sources* 262 (2014) 279
120. S. S. Li, J. J. Lv, Y. Y. Hu, J. N. Zheng, J. R. Chen, A. J. Wang, J. J. Feng, *J. Power Sources* 247 (2014) 213
121. J. Zhang, M. Huang, H. Ma, F. Tian, W. Pan, S. Chen, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1298
122. R. Gupta, S.K. Guin, S.K. Aggarwal, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 314
123. C.J. Jenks, S. L. Chang, J.W. Anderegg, P.A. Thiel, D.W. Lynch, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 54 (1996) 6301
124. C.J. Powell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 185 (2012) 1

125. V.I. Nefedov, M.N. Firsov, I.S. Shaplygin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 26 (1982) 65
126. P.M.Th.M. van Attekum, J.M. Trooster, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 2335
127. L. Pedocchi, M.R. Ji, S. Lizzit, G. Comelli, G. Roviida, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 76 (1995) 383
128. M. Rebholz, R. Prins, N. Kruse, *Surf. Sci.* 259 (1991) L797
129. P.D. Schulze, S.L. Shaffer, R.L. Hance, D.L. Utley, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1 (1983) 97
130. S. Štrbac, M. Smiljanic, Z. Rakocevic, *J. Electroanal. Chem.* 755 (2015) 115
131. Z. Cataldi, R.O. Lezna, M.C. Giordano, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1988) 61
132. F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2963
133. A. Calderón-Cárdenas, J.E. Ortiz-Restrepo, N.D. Mancilla-Valencia, G.A. Torres- Rodriguez, F.H.B. Lima, A. Bolaños-Rivera, E.R. Gonzalez, W.H. Lizcano- Valbuena, *J. Braz. Chem. Soc.* 25 (2014) 1391
134. H.J. Kim, S.M. Choi, S.H. Nam, M.H. Seo, W.B. Kim, *Appl. Catal. A* 352 (2009) 145
135. Y. Xie, P.M.A. Sherwood, *Surf. Sci. Spectra* 1 (1992) 367
136. F. Arezzo, E. Severini, N. Zacchetti, *Surf. Interface Anal.* 22 (1994) 218
137. W. Wurth, C. Schneider, R. Treichler, E. Umbach, D. Menzel, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 7741
138. D.J. Morgan, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 1072
139. A.J. McEvoy, W. Gissler, *Phys. Status Solidi A*, 69 (1982) K91
140. J.Y. Shen, A. Adnot, S. Kaliaguine, *Appl. Surf. Sci.* 51 (1991) 47
141. G. Denuault, C. Milhano, D. Pletcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3545
142. M.H. Martin, A. Lasia, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6317
143. S. Štrbac, M. Smiljani , Z. Rako evi , *J. Electroanal. Chem* 755 (2015) 115
144. R.C. Walker, M. Bailes, L.M. Peter, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1289
145. Jai Prakash, Humberto Joachin, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2289–2296
146. J. M. Fisher, N. Cabello-Moreno, E. Christian, D. Thompsett, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12(5) (2009) B77
147. H. Hartmann, T. Diemant, J. Bansmann, R.J. Behm, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1456

148. F. J. Scott, C. Roth, D. E. Ramaker, *Kinetics J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 11403
149. T. Frelink, W. Visscher, J. A. R. van Veen, *Langmuir* 12 (1996) 3702
150. T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Surf. Sci.* 335 (1995) 353
151. W. Sugimoto, K. Aoyama, T. Kawaguchi, Y. Murakami, Y. Takasu, J. *Electroanal. Chem.* 576 (2005) 215
152. P. Liu, J.K.Nørskov, *Fuel Cells* 1(3-4) (2001) 192
153. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 480
154. H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, Q. Xin, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6622
155. H. Hartmann, T. Diemant, A. Bergbreiter, J. Bansmann, H.E. Hoster, R.J. Behm, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1439
156. A. Maksic, M. Smiljanic, Š. Miljanic, Z. Rakocevic, S. Štrbac, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 323

## 6. BIOGRAFIJA AUTORA

Aleksandar Maksić rođen je 01.05.1972. godine u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju prirodno-matematičkog smera završio je u Beogradu. Diplomirao je 2003. godine na Fakultetu za fiziku hemiju u Beogradu sa prosečnom ocenom 8,82 i ocenom 10 za diplomski rad "Ušteda energije pri dobijanju vodonika elektrolizom iz alkalnih rastvora primenom jonskih aktivatora". Oktobra 2014. godine upisao je doktorske studije na Fakultetu za fiziku hemiju Univerziteta u Beogradu. Od decembra 2003. godine zaposlen je u Institutu za nuklearne nauke Vinča.

Učestvuje na projektima finansiranih od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije:

1. „Spektroskopska i izotopska istraživanja sistema (eko-, bio- i tehno-)”, (projekat br. 1995, Ministarstva za nauku Republike Srbije), 2003.-2005.
2. „Vodonik na energija - Dobijanje vodonika - Gorivne ćelije - Izotopski efekti” (projekat br. 142067, Ministarstva za nauku Republike Srbije), 2006. – 2010.
3. „Vodonik na energija – razvoj novih materijala: elektroliti kod dobijanje vodonika, vodonikne gorivne ćelije“, (projekt br. 172045, Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Srbije), januar 2011.- oktobar 2011.
4. „Litijum-jon baterije i gorivne ćelije – istraživanje i razvoj”, (projekt br. III 45014, Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Srbije), 2011.-do daljnjeg.
5. „Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali”, (projekt br. III 45005, Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Srbije), 2011.-do daljnjeg.

U periodu od 2003. do 2011. godine u oblasti elektrokatalize i masena spektrometrija bavio se istraživanjem elektrokatalitičkih efekata u procesu elektrolitičkog razvijanja vodonika i/ili razdvajanja izotopa vodonika koja ukazuju na mogućnosti optimizacije procesa upotrebom specifičnih intermetalnih faza prelaznih metala i primenom jonskih aktivatora.

Na tekućim projektima bavi se elektrohemijom, fizikom hemijom materijala i konverzijom energije i radi na istraživanjima koja se odnose na katalizu elektrooksidacije malih organskih molekula.



## Prilog 1.

### Izjava o autorstvu

Potpisani-a: Aleksandar Maksi

broj indeksa: 2014/0313

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Elektrokataliza oksidacije malih organskih molekula na elektrodama platine i paladijuma modifikovanim nanoostrvima paladijuma, rodijuma i rutenijuma – značaj za primenu u gorivnim ćelijama

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Prilog 2.

### Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Aleksandar Maksi

Broj indeksa: 2014/0313

Studijski program: doktorske studije Fakulteta za fizi ku hemiju

Naslov rada: Elektrokataliza oksidacije malih organskih molekula na elektrodama platine i paladijuma modifikovanim nanoostrvima paladijuma, rodijuma i rutenijuma – zna aj za primenu u gorivnim elijama

Mentor: Dr Š epan Miljani , redovni profesor (u penziji) Univerzitet u Beogradu – Fakulteta za fizi ku hemiju  
Dr Svetlana Štrbac, nau ni savetnik Centra za elektrohemiju-Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Potpisani/a: Aleksandar Maksi

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji li ni podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto ro enja i datum odbrane rada.

Ovi li ni podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Prilog 3.

### Izjava o korišćenju

Ovlašćenjem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Markovi“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Elektrokataliza oksidacije malih organskih molekula na elektrodama platine i paladijuma modifikovanim nanoostrvima paladijuma, rodijuma i rutenijuma – značaj za primenu u gorivnim ćelijama

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence, ak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograni ava najve i obim prava koriš enja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sli nom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na na in odre en od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sli nom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Sli na je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.