

Elektrokatalitičke osobine nanočestica legura PtRu/C u oksidaciji malih organskih molekula: poređenje sa katalizatorom Pt/C

Jelena D. Lović, Ksenija Đ. Popović, Amalija V. Tripković

IHTM – Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

Izvod

Oksidacija metanola, mravlje kiseline i ugljen monoksida ispitivana je na nanočesticama različitih legura PtRu (PtRu/C), i dobijene aktivnosti su upoređene sa aktivnostima na nanostrukturnom platinskom katalizatoru (Pt/C). Katalizatori su okarakterisani difrakcijom X-zraka (XRD) i mikroskopskim tehnikama: mikroskopijom atomskih sila (AFM) i skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM). Elektrokatalitičke osobine svih katalizatora ispitivane su potenciodinamičkim i kvazi-stacionarnim merenjima u alkalnoj i kiselj sredini. Pokazano je da su odgovarajuće elektrode za red veličine aktivnije u alkalnoj u odnosu na kiselu sredinu. Takođe, razlika u aktivnosti između Pt/C i obe PtRu/C elektrode je manje izražena u alkalnoj sredini. Rezultati elektrohemijjskih merenja pokazali su da aktivnost katalizatora PtRu/C zavisi od sastava tj. određena je odgovarajućim Pt/Ru odnosom i stepenom legiranja. Tako je za oksidaciju malih organskih molekula elektroda PtRu-2/C aktivnija od PtRu-1/C. Prisustvo jedne faze u katalizatoru PtRu-2/C, veći stepen legiranja, više Pt/Ru parova čini da ovaj katalizator ima oko dva puta veću aktivnost u svim posmatranim reakcijama u odnosu na PtRu-1/C i oko tri puta u odnosu na Pt/C za oksidaciju metanola i CO, odnosno pet puta za oksidaciju mravlje kiseline.

Ključne reči: elektrohemijjska oksidacija, metanol, nanočestice legure PtRu/C, Pt/C katalizator, XRD, AFM, STM.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Elektrohemijska oksidacija malih organskih molekula predmet je istraživanja poslednjih decenija zbog njihove moguće primene u gorivim ćelijama. Pokazano je da elektrode na bazi platine katalizuju stupnjeve disocijativne hemisorpcije malih organskih molekula [1,2]. Za C₁ jedinjenja, metanol i mravlju kiselinu, kao jedan od proizvoda njihove parcijalne oksidacije detektovan je CO [3–5] koji se čvrsto vezuje za površinu platinske elektrode i na taj način dolazi do trovanja katalizatora. Iz tog razloga su ispitivanja reakcija oksidacije malih organskih molekula usmerena ka pronalazanju elektroda sa većom tolerancijom na CO.

Među različitim legurama na bazi platine, pokazalo se da nanočestice PtRu imaju izuzetnu katalitičku aktivnost u reakciji oksidacije organskih molekula, kao i da su vrlo efikasne u smanjenju trovanja površine elektrode adsorbovanim CO [6–9]. Poboļšana katalitička aktivnost katalizatora PtRu u odnosu na čistu platinu u reakciji oksidacije metanola pokazuje se kroz pomeraj početka reakcije prema nižim potencijalima (za oko 200 mV) i većim gustinama struje reakcije u oblasti potencijala koja je od značaja za praktičnu primenu. Porast aktivnosti katalizatora PtRu u odnosu na čistu platinu objašnjava se bifunkcionalnim mehanizmom [10] i elek-

tronskim efektom [11]. Prema bifunkcionalnom mehanizmu delovanja, na platinskim mestima se adsorbuju intermedijeri, a to je uglavnom CO, koji se uklanjaju sa površine u procesu oksidacije do CO₂ pomoću OH čestica adsorbovanih na Ru. Prema elektronskom efektu, transfer elektrona sa Pt na Ru dovodi do povećane gustine elektrona na Pt, što ima za posledicu smanjenje jačine veze Pt–CO, pa tako i olakšano uklanjanje adsorbata CO sa površine [12,13].

Katalitička aktivnost nanočestica PtRu u oksidaciji malih organskih molekula i njihova tolerancija prema CO u velikoj meri zavisi od sastava bimetalnog katalizatora [14–23]. U literaturi se može naći puno podataka o tome, ali nesuglasice ipak postoje pošto pored sastava i drugi faktori, kao što su veličina čestice, uticaj nosača i drugi parametri, određuju aktivnost bimetalnih katalizatora u oksidaciji metanola i mravlje kiseline. Na primer, pokazano je da nanočestice sa atomskim odnosom Pt:Ru = 50:50 pokazuju najbolju elektrokatalitičku aktivnost i toleranciju prema CO u oksidaciji metanola [24], dok su drugi autori predstavili nanočestice PtRu katalizatora sa atomskim odnosom 70:30 kao najbolji u ovoj reakciji [25]. Može se naći da je, na sobnoj temperaturi u oblasti potencijala od interesa za praktičnu primenu reakcije oksidacije metanola, najbolji katalizator PtRu onaj u kome je atomski odnos Pt:Ru=3:2 [26–28]. Za oksidaciju mravlje kiseline kao najbolja pokazala se legura PtRu sa istim atomskim odnosom Pt i Ru [29], ali i nanostrukturni katalizator sastava 90:10 [30]. Pored sastava katalizatora pri analizi aktivnosti za pos-

NAUČNI RAD

UDK 547.261:544.653.23:669.055

Hem. Ind. 66 (3) 335–347 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111018104L

Prepiska: J.D. Lović, IHTM – Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, p. pr. 473, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: jlovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 18. oktobar, 2011

Rad prihvaćen: 6. december, 2011

matranu reakciju u obzir se mora uzeti i stepen legiranja. Pokazano je da pri istom sastavu katalizatora veću aktivnost u reakciji oksidacije metanola i etanola ima katalizator sa većim stepenom legiranja [31].

U ovom radu ispitivana je oksidacija metanola, mravlje kiseline i CO u kiseloj i alkalnoj sredini na sobnoj temperaturi na nanočesticama komercijalnih katalizatora Pt i PtRu različitog sastava dispegovanih na aktivnom uglju kao nosaču. Cilj rada je bio da se utvrdi uloga Ru u mehanizmu reakcija oksidacije malih organskih molekula, kao i da se pokaže na koji način aktivnost bimetalnih katalizatora zavisi od sastava katalizatora, stepena legiranja i kakav je efekat pH i anjona prisutnih u osnovnom elektrolitu.

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemijska merenja

Korišćeni su komercijalni nanokatalizatori (Tanaka Precious Metals Group, Kikinzoku International K.K.) dispergovani na aktivnom uglju kao nosaču koji sadrže 47,5% Pt, 54% legure PtRu (odnos Pt:Ru = 2:3), u daljem tekstu legure PtRu-1/C, i 33,5% PtRu (odnos Pt:Ru = 3:2), u daljem tekstu PtRu-2/C. Katalizatori su naneseni na nosač od staklastog ugljenika u količini od 20 $\mu\text{g cm}^{-2}$ za Pt, odnosno 15 $\mu\text{g cm}^{-2}$ za PtRu katalizatore. Deponovani sloj katalizatora prekriva se filmom Nafiona debljine 0,2 μm . Primenjena je tehnika rotirajuće disk elektrode sa brzinom rotiranja od 2000 obrt/min.

Ispitivana je elektrohemijska oksidacija metanola (koncentracije 0,5 mol dm^{-3}), mravlje kiseline (koncentracije 0,5 mol dm^{-3}) i ugljen-monoksida. Eksperimenti su rađeni u kiseljoj (0,1 M H_2SO_4) i alkalnoj (0,1 M NaOH) sredini na sobnoj temperaturi (295 K) u atmosferi azota. Elektrode su unošene u osnovni elektrolit pod potencijalom, snimani su ciklični voltamogrami i nakon dobijanja stabilne osnovne krive metanol i mravlja kiselina su dodavani u rastvor pri zadržavanju potencijala na $E = 0,05$ V (RVE) u toku 3 min. Oksidacija CO je ispitivana tako što se čist CO uvodi u elektrolit 30 min dok je radna elektroda zadržavana na potencijalu $E = 0,05$ V. Nakon toga, rastvoreni CO je uklonjen provođenjem azota kroz elektrolit tokom 30 min. Ciklični voltamogram oksidacije adsorbovanog CO je snimljen sa brzinom promene potencijala od 50 mV s^{-1} .

Za ispitivanje oksidacionih i adsorpcionih procesa korišćene su standardne potenciodinamičke (brzina promene potencijala 50 mV s^{-1}) i kvazi-stacionarne (brzina promene potencijala 1 mV s^{-1}) tehnike.

Svi rastvori su pripremani sa ultra čistom vodom (Millipore, specifične otpornosti 18 $\text{M}\Omega\text{ cm}$) i p.a. hemikalijama (Merck). Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Svi potencijali u radu su dati u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (RVE). Specifične gustine struje su date po masi

katalizatora ($\text{mA mg}_{\text{kat}}^{-1}$) da bi se uporedili rezultati dobijeni na elektrodama sa različitim sadržajem katalizatora.

Karakterizacija katalizatora

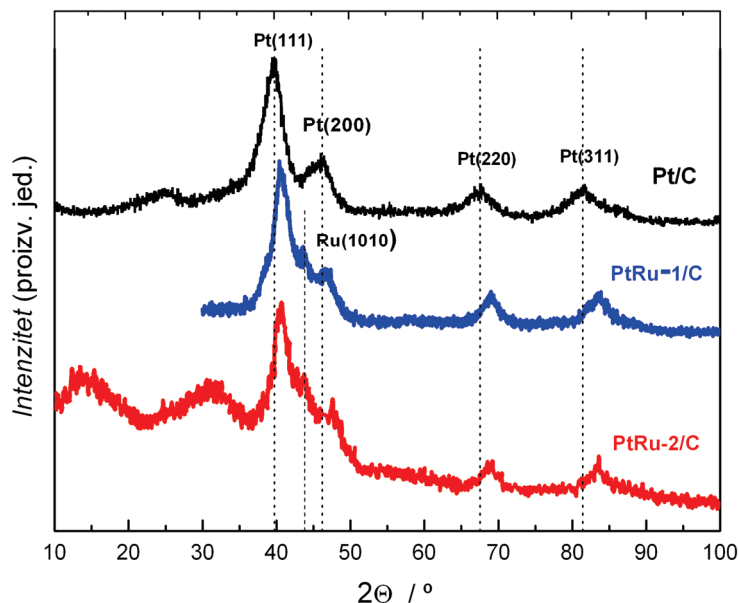
Fazni sastav i veličina kristalita ispitivanih nanostrukturnih katalizatora određivana je tehnikom difrakcije X zraka (XRD) pomoću difraktometra Siemens D5005 (Bruker – AXS, Nemačka), koristeći liniju $\text{CuK}\alpha$ koje se dobija na 40 mA i 40 kV i sa grafitnim monohromatorom. Ugaoni interval snimanja je iznosio 10–135° 2θ , sa korakom 0,04° i vremenskim zadržavanjem od 10 s na svakom koraku. Za obradu dobijenih podataka korišćen je komercijalni softver (EVA).

Topografija nanočestica katalizatora nanetih na elektrodu od staklastog ugljenika ispitivana je mikroskopijom atomskih sila (AFM) i skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM) na sobnoj temperaturi. Korišćen je mikroskop SPM (NanoScope III D, Veeco, USA). Konzola od silicijum nitrida pri konstantnoj sili od 0,06 N m^{-1} (kontaktni mod) upotrebljena je za snimanje pomoću AFM. Metodom STM slike su dobijene u uslovima konstantne udaljenosti vrha senzora (Pt–Ir) od površine uzorka. Uređaj je podešen za rad pri napunu od –300 mV i struji i_t od 1 do 3 nA.

REZULTATI I DISKUSIJA

Fizička karakterizacija

Struktura dva katalizatora PtRu/C ispitivana je difrakcijom X zraka i upoređena je sa strukturom Pt/C katalizatora. Slika 1 pokazuje difraktogramе ispitivanih katalizatora sa naznačena četiri karakteristične difrakcione linije koji odgovaraju (111), (200), (220) i (311) ravnima površinski centrirane kubne (fcc) strukture platine. Dobijeni rezultati su pokazali da se katalizator PtRu-1/C sastoji od dve faze: čvrstog rastvora Ru u Pt i od malih količina čistog Ru ili rastvora Pt u Ru na šta ukazuju difrakcione linije na 43,7 i 58° koji odgovaraju heksagonalnoj (hcp) strukturi rutenijuma [32]. Za razliku od PtRu-1/C katalizator PtRu-2/C sadrži samo jednu fazu. Difrakcioni maksimumi ispitivanih bimetalnih katalizatora su pomereni prema pozitivnijim vrednostima u odnosu na položaj maksimuma čiste platine, ukazujući na skupljanje rešetke platine zbog ugradnje manjeg atoma rutenijuma. Kvantitativna analiza faznog sastava katalizatora i veličina nanočestica izračunata je korišćenjem programa TOPAS. Pomoću širine difrakcione linije Pt(220) izračunata je veličina kristalita korišćenjem Scherrer-ove jednačine [33]. Na osnovu Vegardovog zakona [34] za određivanje parametra rešetke, a , atomskog udela rutenijuma u leguri, x_{Ru} , kao i stepena legiranja, M_{Ru} , bimetalnih katalizatora korišćena je pozicija linije (220). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1.



Slika 1. Difraktogrami katalizatora Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C. Vertikalne linije označavaju pozicije maksimuma čiste Pt i čistog Ru.
Figure 1. XRD patterns of Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts. Vertical lines represent position of peaks of pure Pt and pure Ru.

Tabela 1. Rendgenska strukturalna analiza nanočestica katalizatora Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C
Table 1. XRD analysis of Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts

Katalizator	Stehiometrijski sastav	(220) $2\theta / ^\circ$	d nm	a	x_{Ru}	M_{Ru} %
Pt/C	–	67,5	3,1	0,39166	–	–
PtRu-1/C	Pt:Ru = 2:3	69,5	3,9	0,3859	0,458	56,3
PtRu-2/C	Pt:Ru = 3:2	68,6	4,5	0,3871	0,368	87,3

Analiza rezultata iz tabele pokazuje da se sa povećanjem sadržaja rutenijuma u leguri smanjuje vrednost parametara rešetke, što je u saglasnosti sa do sada objavljenim rezultatima [27,35,36]. Takođe, atomski udeo Ru u katalizatoru PtRu-2/C, $x_{Ru} = 0,368$, nešto je manji od stehiometrijskog sastava čija je vrednost 0,4 ukazujući na to da je najveći broj atoma Ru inkorporiran u fcc strukturu platine, što odgovara visokom stepenu legiranja od 87,3%. S druge strane, izračunati manji stepen legiranja kod katalizatora PtRu-1/C posledica je prisustva dve faze u leguri.

Na slici 2 prikazana je topografija ispitivanih nanokatalizatora dobijenih AFM i STM tehnikama, kao i odgovarajući poprečni preseki površina. AFM slike pokazuju aglomerate katalizatora veličine oko 150 nm za katalizator Pt/C i nekoliko desetina nm za oba PtRu/C katalizatora. Slike dobijene pomoću STM pokazuju da se aglomerati svih ispitivanih nanokatalizatora sastoje od čestica približno sfernog oblika čiji je prečnik od 2 do 6 nm. Ovo je u skladu sa veličinom čestica dobijenom iz merjenja metodom XRD.

Treba napomenuti, da iako tehnike AFM i STM nisu najpogodnije za određivanje veličine nanočestica dispergovanih na nosaču od aktivnog uglja zbog aglome-

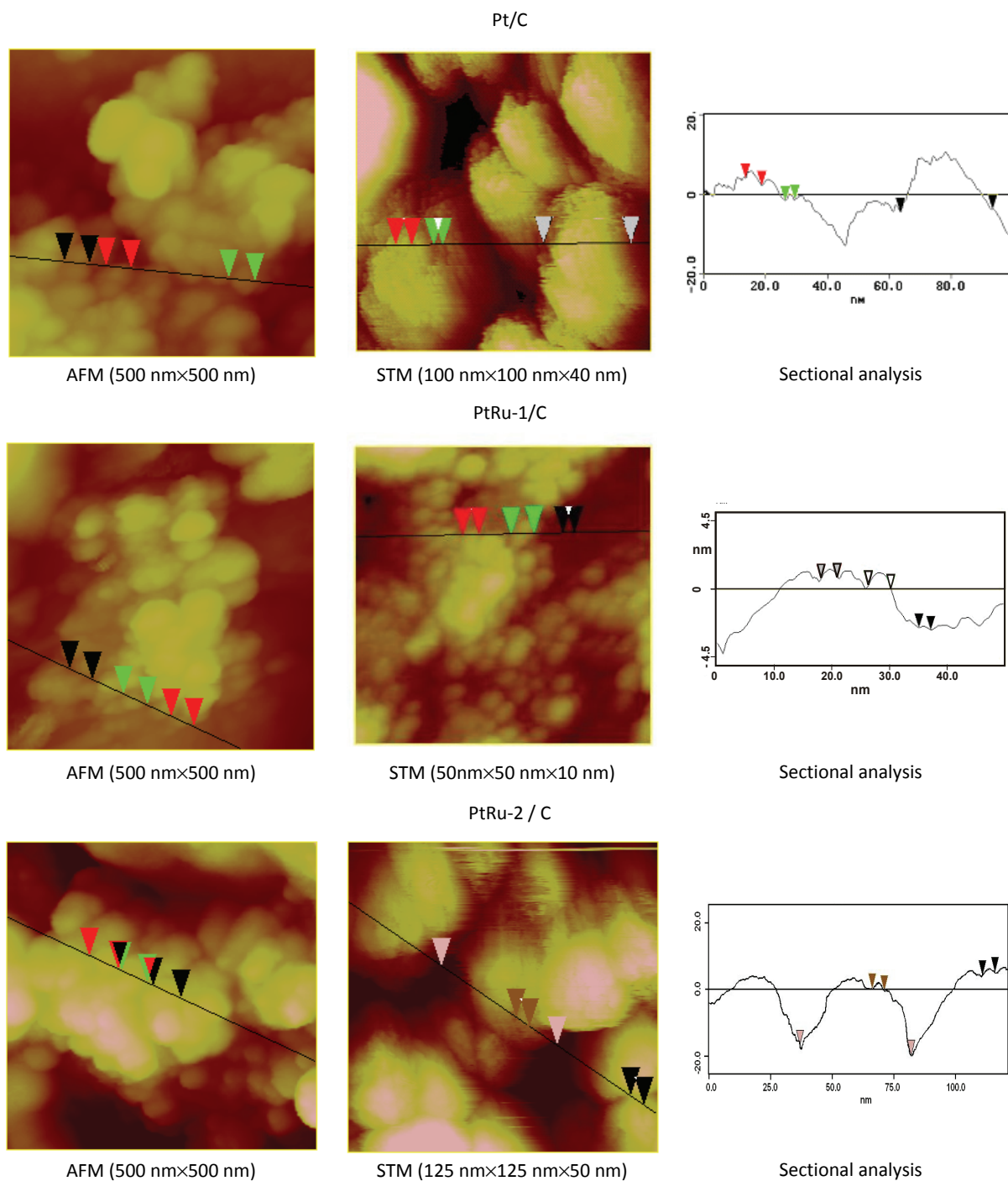
racije, one mogu poslužiti kao komplementarne tehnika TEM i HRTEM koje se najčešće koriste u ove svrhe, kao i tehnici difrakcije X-zraka (XRD) koja je takođe korišćena u ovom radu za fizičku karakterizaciju katalizatora. Naime, tehnikama AFM i STM analiziraju se elektrode u obliku u kome se koriste u elektrohemijским merenjima, što nije moguće kod metoda TEM ili XRD.

Elektrohemijska karakterizacija

Na slici 3 prikazani su ciklični voltamogrami katalizatora PtRu-1/C i PtRu-2/C u 0,1 M NaOH i 0,1 M H₂SO₄. Anodna granica cikliziranja je 0,8 V kako bi se izbeglo rastvaranje Ru iz legure [37]. Na osnovnim krivama se može uočiti oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika (0,05–0,3V) koja je praćena reverzibilnom i ireverzibilnom adsorpcijom/desorpcijom kiseoničnih čestica, kao što su RuOH, Ru₂O, RuO_xH₂O, itd. [38,39] na potencijalima pozitivnijim od 0,3 V. Vodonična oblast je u poređenju sa Pt/C manje izražena zbog sposobnosti Ru da u toj oblasti potencijala adsorbuje OH čestice, nastale disocijacijom vode u kiselj sredini ili razelektrisanjem hidroksilnih jona u alkalnoj sredini, i smanji adsorpciju/desorpciju vodonika na Pt [14,24,40,41]. Poređenje osnovnih voltamograma u alkalnoj i kiselj sredini pokazuje vrlo sličan oblik krivih, sa nešto većim strujama u alkalnom rastvoru, jer anjoni iz kiselog rastvora (anjoni bisulfata) ometaju adsorpciju čestica OH [42], tako da konkurentna adsorpcija utiče na oblik i položaj pseudo-kapacitivnih struja za H_{upd}, OH_{ad} i stvaranje oksida.

Elektrohemijska oksidacija metanola

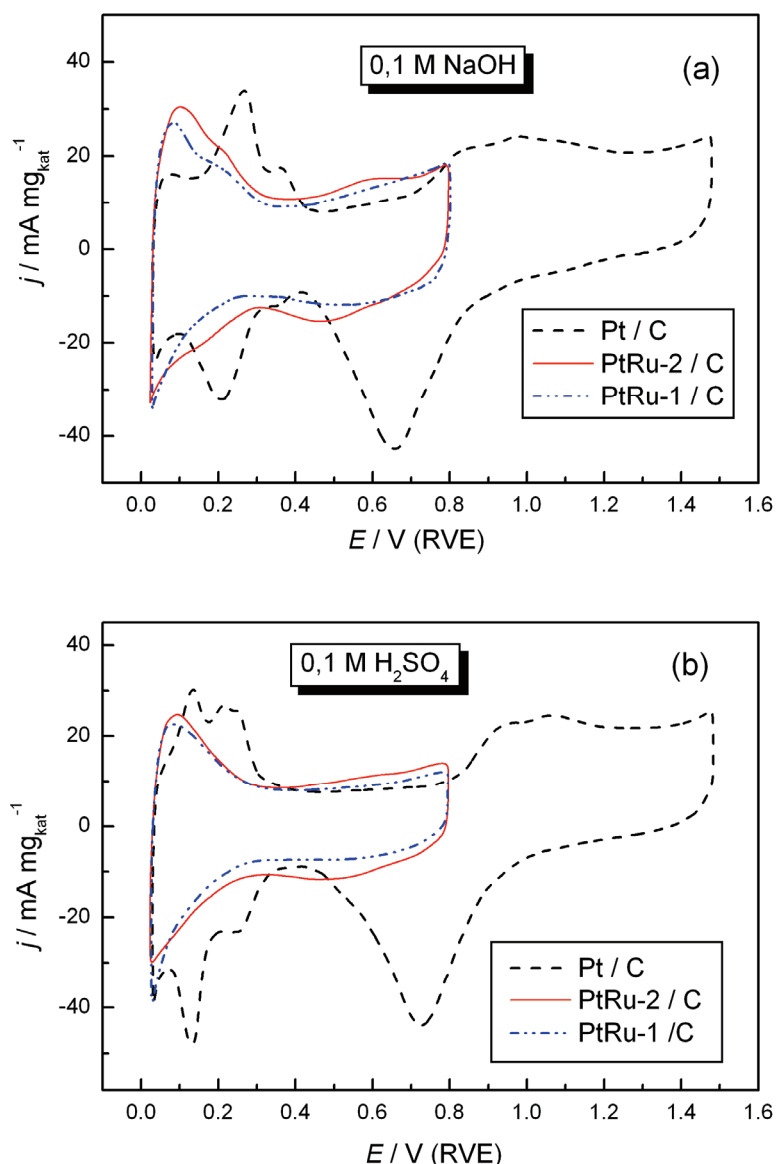
Na slici 4a i 4b prikazane su anodne polarizacione krive za reakciju oksidacije 0,5 M metanola na bimetalnim katalizatorima PtRu/C koje su upoređene sa odgo-



Slika 2. Slike dobijene metodama AFM i STM i odgovarajuća linijska analiza katalizatora Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C.
Figure 2. AFM and STM images and corresponding cross section analysis of Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts.

varajućim polarizacionim krivama dobijenim na Pt/C elektrodi. Početak reakcije oksidacije metanola u alkalnoj sredini povezuje se sa početkom adsorpcije OH čestica, tako da je inicijalni potencijal na svim ispitivanim katalizatorima oko 0,3 V, što je u saglasnosti sa prisustvom OH_{ad} na platini na ovom potencijalu [43]. Prema potenciodinamičkim merenjima, oba katalizatora PtRu/C su aktivnija od Pt/C na nižim potencijalima, da bi na potencijalima pozitivnijim od 0,65 V, Pt/C postao

aktivniji katalizator za posmatranu reakciju. Razlog povećane aktivnosti Pt/C u odnosu na bimetalne katalizatore PtRu/C je prisustvo ireverzibilno adsorbovanih kiseoničnih čestica na Ru (oksida rutenijuma) koje ne učestvuju u reakciji. Isti trend u aktivnosti katalizatora zapažen je i u kiseljoj sredini (slika 4b), mada je potencijal početka reakcije bimetalnih katalizatora pomeren prema negativnijim vrednostima u odnosu na čistu platinu, kao posledica sposobnosti Ru da disosuje vodu

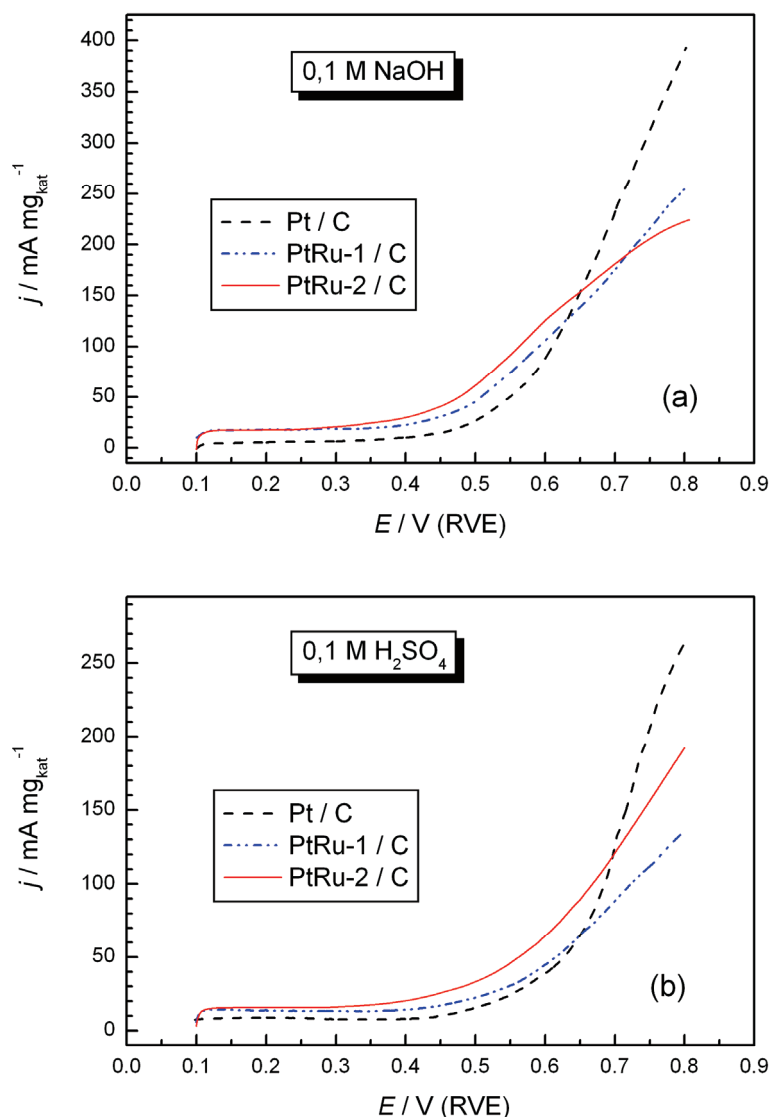


Slika 3. Ciklični voltamogrami katalizatora Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C u 0,1 M NaOH (a) i 0,1 M H₂SO₄ (b); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$.
Figure 3. Cyclic voltammograms of Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts in 0.1 M NaOH (a) and in 0.1 M H₂SO₄ solutions (b).
Scan rate 50 mV s^{-1} ; $T = 295 \text{ K}$.

i adsorbuje čestice OH na nižim potencijalima u odnosu na Pt [35]. Tako u kiselj sredini reakcija oksidacije metanola na PtRu/C katalizatorima počinje na $E \approx 0.4 \text{ V}$, što je skoro 50 mV katodnije u odnosu na Pt/C. Činjenica da su na nižim potencijalima ispitivani katalizatori aktivniji u alkalnoj nego u kiselj sredini potvrđuje ranije postavljenu pretpostavku [44,45] da specifična adsorpcija bisulfatnih anjona inhibira početak reakcije tako što blokira mesta za adsorpciju metanola i/ili zato što uklanja OH_{ad} sa površine.

Kvazi-stacionarne krive oksidacije metanola u alkalnoj i kiselj sredini snimane za 1 mV s^{-1} prikazane su na slikama 5a i 5b. U alkalnoj sredini je za sve ispitivane elektrode utvrđen Tafelov nagib od 120 mV po dekadi, dok je u kiselj sredini Tafelov nagib od 120 mV po de-

kadi dobijen na Pt/C elektrodi i nagib od oko 190 mV po dekadi na bimetalnim PtRu/C katalizatorima. Trend u aktivnosti koji je zapažen u potenciodinamičkim merenjima dobijem je i u kvazi-stacionarnim merenjima, tj. kinetika oksidacije metanola je znatno brža u alkalnoj u odnosu na kiselu sredinu. Specifične gustine struja u uslovima kvazi-stacionarnog merenja upoređene su na $E = 0,5 \text{ V}$, pri čemu je pokazano da su odgovarajuće elektrode za red veličine aktivnije u alkalnoj u odnosu na kiselu sredinu. Takođe, razlika u aktivnosti između Pt/C i obe PtRu/C elektrode je manje izražena u alkalnoj sredini što je posledica sposobnosti Pt da na nižim potencijalima adsorbuje hidroksilne jone [43], koje zatim učestvuju u reakciji oksidacije metanola. Na osnovu slika 5a i 5b vidi se da je u reakciji oksidacije metanola

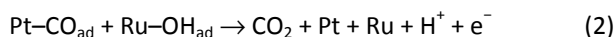
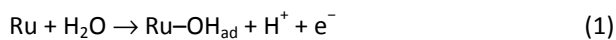


Slika 4. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH na katalizatorima Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C u 0,1 M NaOH (a) i 0,1 M H₂SO₄ (b); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$.

Figure 4. Potentiodynamic curves (first positive going sweep) for the oxidation of 0.5 M CH₃OH on Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts in 0.1 M NaOH (a) and in 0.1 M H₂SO₄ solutions (b). Scan rate 50 mV s^{-1} ; $T = 295 \text{ K}$.

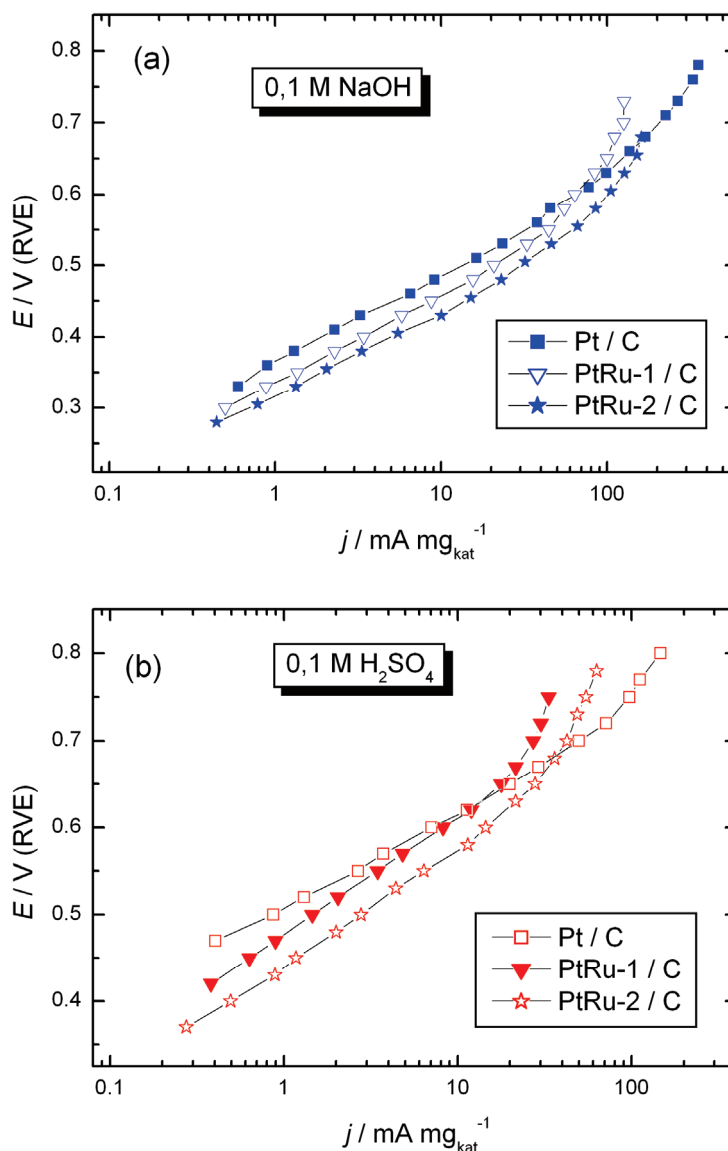
PtRu-2/C približno dva puta aktivniji od PtRu-1/C i tri puta aktivniji od Pt/C na potencijalu $E = 0,5 \text{ V}$.

Poboljšana aktivnost katalizatora PtRu/C u odnosu na Pt/C u reakciji oksidacije malih organskih molekula objašnjava se bifunkcionalnim mehanizmom delovanja [10]. Prema ovom mehanizmu adsorbovani intermedijeri, a u reakciji oksidacije metanola to je uglavnom CO nastao dehidrogenacijom, oksidišu se do CO₂ i uklanjaju sa površine elektrode zahvaljujući kiseoničnim česticama adsorbovanim na atomima Ru:



Na ovaj način atomi Pt koji su bili blokirani adsorbovanim CO mogu ponovo da učestvuju u oksidaciji

metanola, održavajući aktivnost katalizatora. Prema bifunkcionalnom mehanizmu, adsorpciona dehidrogenacija metanola zavisi od Pt, dok oslobađanje platinskih mesta na kojima je bio adsorbovan CO, zavisi od Ru, tako da katalitičke osobine katalizatora PtRu u velikoj meri zavise od sastava posmatranog bimetalnog katalizatora. Na osnovu predstavljenih elektrohemijskih merenja, pokazano je da je u reakciji metanola najaktivnija elektroda sa katalizatorom PtRu-2/C. Razlog ovome je verovatno dobra distribucija atoma Pt i Ru na površini, tj. zbog optimalnog broja parova Pt/Ru neophodnih za odigravanje ove reakcije. U katalizatoru sa većim sadržajem Ru, tj. PtRu-1/C, dolazi do segregacije atoma Ru i stvaranja ostrva čistog Ru ili Pt i samim tim manjeg broja parova Pt/Ru, pa je i aktivnost katalizatora manja [46].



Slika 5. Tafelovi dijagrami za oksidaciju 0,5 M CH_3OH na katalizatorima Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C u 0,1 M NaOH (a) i 0,1 M H_2SO_4 (b); $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$.

Figure 5. Tafel plots for oxidation of 0.5 M CH_3OH solution on of Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts in 0.1 M NaOH (a) and in 0.1 M H_2SO_4 solutions (b). Scan rate 1 mV s^{-1} ; $T = 295 \text{ K}$.

Zavisnost aktivnosti elektroda PtRu od sastava katalizatora u reakciji oksidacije metanola, prema objavljenim rezultatima, pokazala je da su bimetalni katalizatori sa nešto većim udelom Pt aktivniji u posmatranoj reakciji, mada odgovarajući odnos zavisi od eksperimentalnih uslova [26,28,47].

Sledeći bitan aspekt u razmatranju aktivnosti bimetalnih katalizatora je elektronski efekat izazvan legiranjem. Uopšteno, dodatak Ru u rešetku Pt dovodi do promena u elektronskoj strukturi Pt zbog kontrakcije rešetke (prečnik atoma Ru je manji od prečnika Pt) i prenošenja naelektrisanja. Povećana gustina elektrona na Pt u katalizatorima PtRu zbog transfera elektrona sa Ru na Pt, detektovana spektroskopskim tehnikama [48–50], i potvrđena proračunima po teoriji funkcionala

gustine (DFT) [51] stvara slabiju vezu između Pt i adsorbata nastalih iz metanola, tj. Pt i CO_{ad} [52]. Ipak, postoje kontraverze oko toga da li do transfera elektrona uopšte dolazi zbog male razlike u elektronegativnosti između Pt i Ru [49]. U svakom slučaju, promenom elektronske strukture legirajućih metala menja se jačina veze adsorbata za površinu što utiče na aktivnost bimetalnog katalizatora. Jačina interakcije između Pt i Ru zavisi od stepena legiranja [31]. Kod katalizatora PtRu-2/C, koji ima veći stepen legiranja u odnosu na PtRu-1/C (tabela 1), interakcija između Pt i Ru je jača, odnosno veza Pt–CO je slabija, tako da ovaj katalizator pokazuje bolju elektrokatalitičku aktivnost u reakciji oksidacije metanola. Generalno posmatrano, vrlo je teško (skoro i nemoguće) utvrditi koji od ova dva efekta, bi-

funkcionalni efekat ili elektronski efekat, imaju odlučujući uticaj na aktivnost katalizatora PtRu u oksidaciji metanola. Po svemu sudeći u slučaju metanola to je bifunkcionalni efekat.

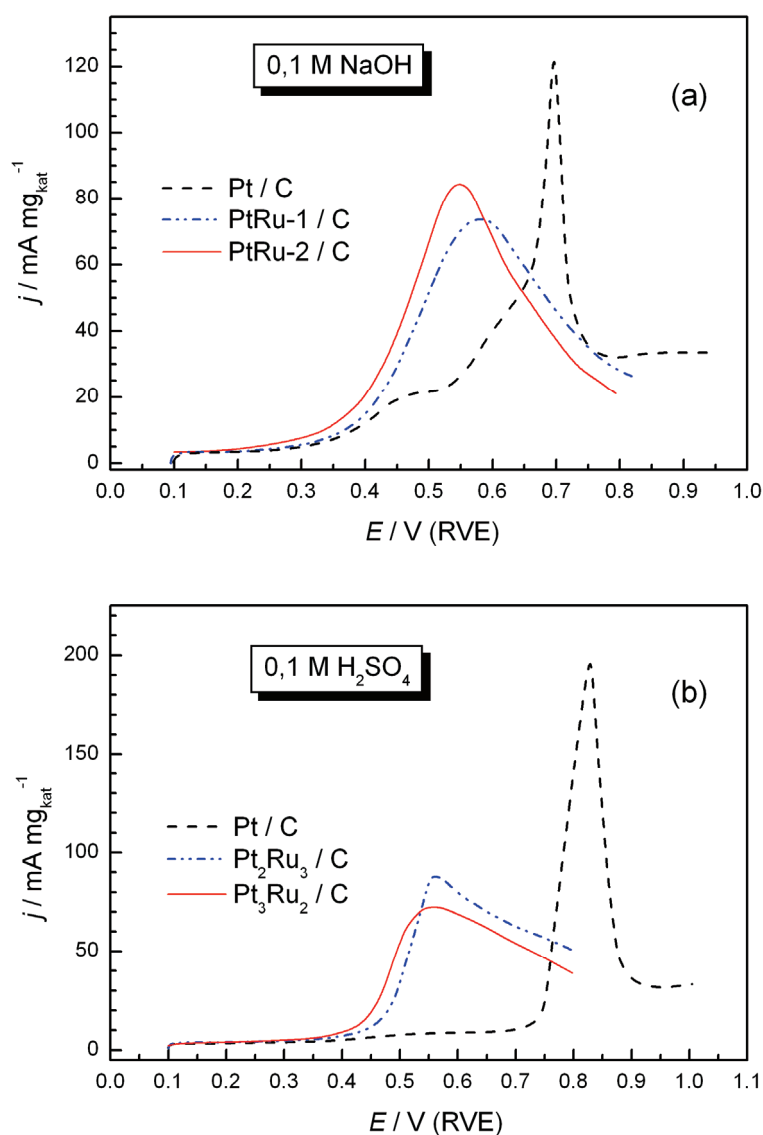
Elektrohemijska oksidacija adsorbovanog CO

S obzirom na to da je CO_{ad} intermedijer u oksidaciji malih organskih molekula [3–5], ispitivana je aktivnost PtRu/C katalizatora u oksidaciji adsorbovanog CO, a dobijeni rezultati su upoređeni sa elektrodom Pt/C [6–9]. Na slikama 6a i 6b predstavljeni su prvi anodni ciklusi u reakciji oksidacije adsorbovanog CO na ispitivanim elektrodama u alkalnoj i kiselj sredini. S obzirom da u oblasti potencijala do 0.3 V nema strujnih maksimuma karakterističnih za desorpciju vodonika, zaključuje se da

su površine ispitivanih elektroda skoro potpuno pokrivene adsorbovanim CO.

Zapaženo je da potencijal početka reakcije kao i položaj strujnog vrha zavisi od sastava katalizatora. Najveća aktivnost za oksidaciju adsorbovanog CO u oba ispitivana elektrolita dobijena je na katalizatoru PtRu-2/C. Analiza dobijenih rezultata pokazuje da su bimetalni katalizatori aktivniji za oksidaciju adsorbovanog CO od Pt/C do visokih pozitivnih potencijala, što ukazuje na značaj bifunkcionalnog mehanizma delovanja. Dobijene aktivnosti u kiselj i alkalnoj sredini su upoređene i pokazano je da je ta razlika znatno manja u alkalnom rastvoru.

Može se reći da se oksidacija CO na katalizatorima PtRu u kiselj i alkalnoj sredini odigrava po kvazi-bi-



Slika 6. Ciklični voltamogrami za oksidaciju CO adsorbovanog na katalizatorima Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C u 0,1 M NaOH (a) i 0,1 M H_2SO_4 (b); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$.

Figure 6. CO anodic stripping voltammograms on Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts in 0.1 M NaOH (a) and in 0.1 M H_2SO_4 solutions (b). Scan rate 50 mV s^{-1} ; $T = 295 \text{ K}$.

funkcionalnom mehanizmu [53], jer u kiselini i Pt i Ru mogu da adsorbuju CO, dok u alkalnoj sredini oba metala mogu da adsorbuju OH.

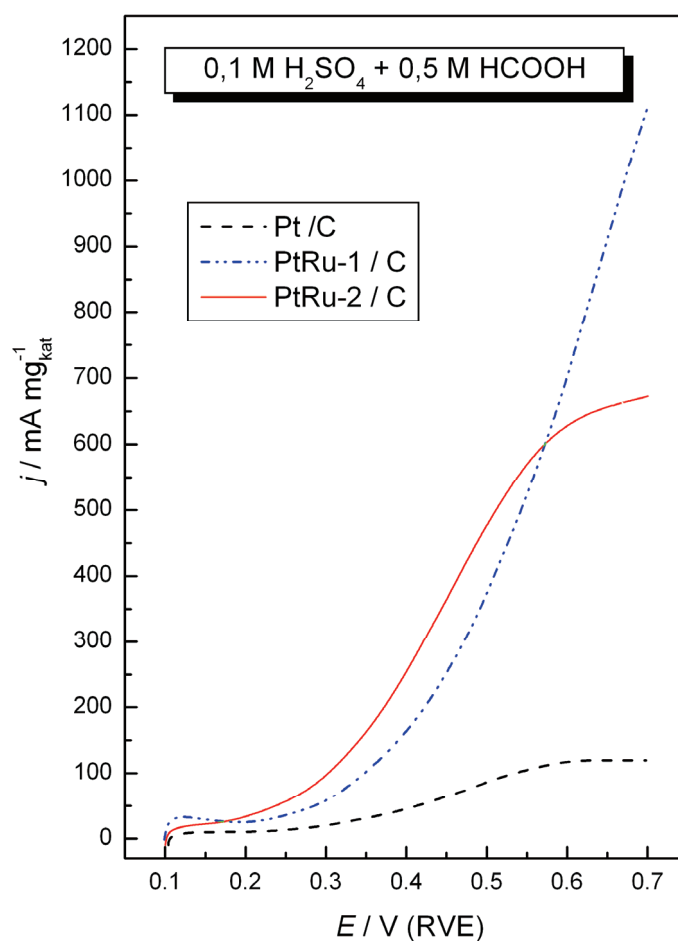
Dodatno, na aktivnost bimetalnih katalizatora u oksidaciji adsorbovanog CO ima uticaja i elektronski efekat, kod koga Ru, kao legirajući element, menja elektronske osobine Pt, što se mora uzeti u razmatranje. S obzirom na to da jačina veze adsorbovanog CO zavisi od stepena legiranja bimetalnog katalizatora [54], pokazano je da katalizator sa većim stepenom legiranja aktivniji za reakciju oksidacije CO. Elektronski efekat je slabije izražen kod bimetalnih katalizatora sa nižim stepenom legiranja. Naime, katalizator PtRu-1/C pokazuje nešto niže oksidacione struje do $E \approx 0.5$ V, kao i pomeraj strujnog vrha prema pozitivnijim potencijalima u odnosu na PtRu-2/C.

Na osnovu predstavljenih rezultata za oksidaciju metanola i adsorbovanog CO može se zaključiti da je aktivnost bimetalnih katalizatora određena bifunkcionalnim mehanizmom koji je poboljšan elektronskim efektom.

Elektrohemijska oksidacija mravlje kiseline

Elektrohemijska oksidacija mravlje kiseline je ispitivana na Pt i na bimetalnim katalizatorima PtRu [9,32,55–57] koji pokazuju bolju aktivnost u odnosu na Pt, pa ispitivanja u radu doprinose dodatnom razumevanju zavisnosti aktivnosti bimetalnih katalizatora od njihove strukture.

Oksidacija mravlje kiseline odvija se po trostrukom reakcionom putu [58–60], a to su: *i*) direktni put (dehidrogenacija), kada se mravlja kiselina oksidiše direktno do CO_2 ; *ii*) idirektni put (dehidratacija), kada se stvara CO_{ad} koji se zatim oksidiše do CO_2 i *iii*) formijatni put, koji podrazumeva stvaranje i oksidaciju formijata do CO_2 . Na slici 7 su predstavljene anodne polarizacione krive za oksidaciju mravlje kiseline na bimetalnim katalizatorima PtRu/C koje su upoređene sa aktivnošću dobijenoj na elektrodi Pt/C. Na bimetalnim katalizatorima PtRu/C reakcija počinje na potencijalu od oko 0.2 V, dok je na katalizatoru Pt/C početak reakcije pomeren prema pozitivnijim potencijalima. Tokom reakcije oksidacije mravlje kiseline stvaraju se intermedijeri koji



Slika 7. Anodne polarizacione krive (anodni početni smer polarizacije) za oksidaciju HCOOH (0,5 M, u rastvoru H_2SO_4 koncentracije 0,1M) na katalizatorima Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$.

Figure 7. Potentiodynamic curves (first positive going sweep) for the oxidation of HCOOH (0.5 M, in 0.1 M H_2SO_4 solution) on Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts. Scan rate 50 mV s^{-1} ; $T = 295 \text{ K}$.

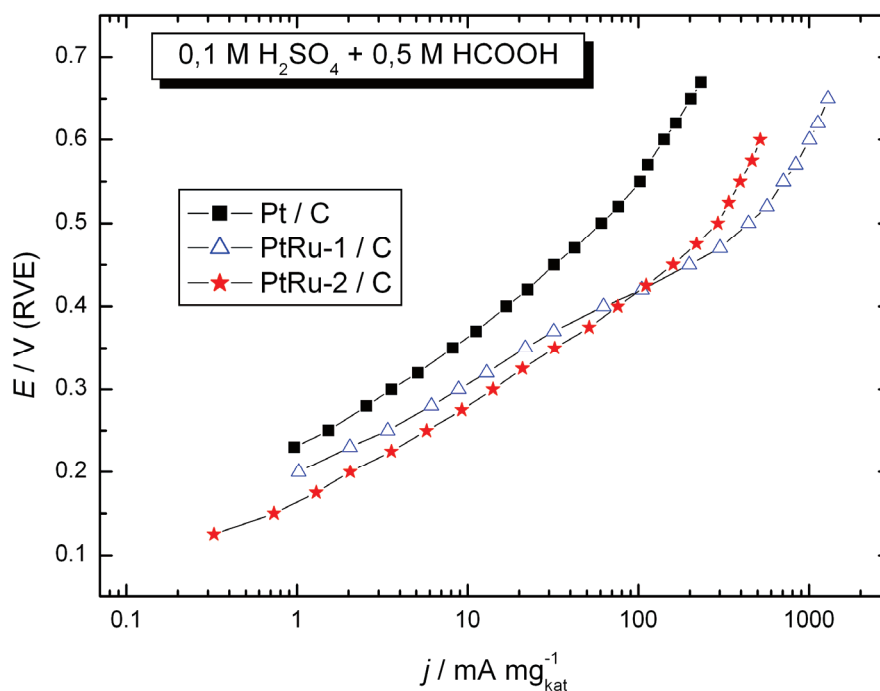
moгу da blokiraju mesta za dalju adsorpciju mravlje kiseline i smanjuju aktivnost posmatrane elektrode. Na bimetalnim katalizatorima oksidacija mravlje kiseline se dešava sa većom brzinom u odnosu na Pt/C, a trend koji je zapažen u potenciodinamičkim zabeležen je i u kvazi-stacionarnim merenjima. Slika 8 pokazuje rezultate merenja pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1} i odgovarajuće Tafelove nagibe. Bimetalni katalizatori su aktivniji i daju Tafelov nagib od 120 mV po dekadi, dok reakcija oksidacije mravlje kiseline na Pt/C ima Tafelov nagib od 150 mV po dekadi zbog stvaranja i nagomilavanja CO_{ad} na površini Pt elektrode [32]. Poređenjem rezultata dobijenih potenciodinamičkim i kvazi-stacionarnim merenjima pokazano je da je katalizator PtRu-2/C dva puta aktivniji od PtRu-1/C i skoro pet puta aktivniji od Pt/C na $E = 0,3 \text{ V}$.

Povećana aktivnost katalizatora PtRu/C u odnosu na Pt/C u reakciji oksidacije mravlje kiseline, kao i u predhodno opisanim reakcijama oksidacije metanola i CO, opisuje se bifunkcionalnim mehanizmom delovanja. U obzir se uzima i elektronski efekat koji postoji na bimetalnim katalizatorima, zahvaljujući kome se smanjuje stepen pokrivenosti površine intermedijerima kao što su formijati i CO_{ad} , tako da se povećava brzina reakcije oksidacije mravlje kiseline po direktnom putu [54]. U tom smislu na katalizatoru sa većim stepenom legiranja tj. sa jače izraženim elektronskim efektom, a to je PtRu-2/C postiže se veća brzina reakcije u odnosu na PtRu-1/C.

Zavisnost gustina struja reakcije oksidacije metanola ili mravlje kiseline od količine Ru u bimetalnom katalizatoru predstavljena je vulkanskom krivom [30,61]. Ovakva zavisnost objašnjena je kombinacijom bifunkcionalnog mehanizma reakcije i elektronskog efekta. Smatra se da postoji konkurencija između aktivacije metanola ili mravlje kiseline, jačine adsorpcije reakcionih intermedijera i bifunkcionalnog mehanizma delovanja. Pod pretpostavkom da elektronski efekat dominantno određuje aktivnost katalizatora, pri visokim stepenima pokrivenosti sa CO_{ad} reaktivnost bi se povećavala sa povećanim sadržajem Ru, što je u suprotnosti sa vulkanskom zavisnošću i našim rezultatima. Ovo kvalitativno potvrđuje značaj bifunkcionalnog mehanizma koji ima veći doprinos od elektronskog efekta [30].

ZAKLJUČAK

Reakcija oksidacije metanola, mravlje kiseline i CO ispitivana je na katalizatorima PtRu/C različitog sastava, a dobijeni rezultati su poređeni sa aktivnošću Pt/C. Oksidacija metanola i CO ispitivana je u alkalnoj i kiseloj sredini kako bi se pokazao uticaj pH i anjona iz osnovnog elektrolita. Utvrđeno je da su odgovarajuće elektrode za red veličine aktivnije u alkalnoj u odnosu na kiselu sredinu. Takođe razlika u aktivnosti između elektroda Pt/C i PtRu/C oba sastava manje je izražena u alkalnom rastvoru.



Slika 8. Tafelovi dijagrami za oksidaciju HCOOH (0,5 M, u rastvoru H_2SO_4 koncentracije 0.1 M) na katalizatorima Pt/C, PtRu-1/C i PtRu-2/C; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 295 \text{ K}$.

Figure 8. Tafel plots for oxidation of HCOOH (0.5 M, in 0.1 M H_2SO_4 solution) on of Pt/C, PtRu-1/C and PtRu-2/C catalysts. Scan rate 1 mV s^{-1} ; $T = 295 \text{ K}$.

Predstavljeni rezultati elektrohemijske oksidacije tanola, CO i mravlje kiseline pokazuju da odgovarajući sastav bimetalnog katalizatora, kao i stepen legiranja, mogu olakšati adsorpciju i ubrzati oksidaciju reakcionih intermedijera, ali mogu uticati i na preusmeravanje reakcionog puta, kao što je to slučaj u reakciji oksidacije mravlje kiseline.

Prisustvo jedne faze u katalizatoru PtRu-2/C, veći stepen legiranja, prisustvo dovoljnog broja Pt/Ru parova čini da je ovaj katalizator oko dva puta aktivniji od katalizatora PtRu-1/C u svim ispitivanim reakcijama i oko tri puta u odnosu na Pt/C za oksidaciju metanola i CO, odnosno pet puta za oksidaciju mravlje kiseline u oblasti potencijala od značaja za praktičnu primenu.

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen u okviru Projekta H172060, finansiranog od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] W. Li, X. Wang, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, Pt–Ru supported on double-walled carbon nanotubes as high-performance anode catalysts for direct methanol fuel cells, *J. Phys. Chem., B* **110** (2006) 15353–15358.
- [2] Y. Lin, X. Cui, C. H. Yen, C. M. Wai, PtRu/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid: A novel electrocatalyst for direct methanol fuel cells, *Langmuir*, **21** (2005) 11474–11479.
- [3] R. Parsons, T. van der Noot, The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research, *J. Electroanal. Chem.* **257** (1988) 9–45.
- [4] B. Beden, J.-M. Leger, C. Lamy, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O.M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), Vol. 22, Plenum, New York, 1992, p. 97.
- [5] T.D. Jarvi, E.M. Stuve, in: *Electrocatalysis*, J. Lipkowsky, P.N. Ross (Eds.), Wiley-VCH, New York, 1998, p. 75.
- [6] J. Jiang, A. Kucernak, Electrooxidation of small organic molecules on mesoporous precious metal catalysts II: CO and methanol on platinum-ruthenium alloy, *J. Electroanal. Chem.* **543** (2003) 187–199.
- [7] E. Antolini, Catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources* **170** (2007) 1–12.
- [8] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation - A DEMS study, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3693–3706.
- [9] J. Jiang, A. Kucernak, The oxidation of small organic molecules: A survey of recent fuel cell related research, *J. Electroanal. Chem.* **630** (2009) 10–18.
- [10] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms, Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.* **60** (1975) 267–273.
- [11] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 156801-1–156801-4.
- [12] F.H.B. Lima, E.R. Gonzalez, Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles, *Appl. Catal. B: Environmental* **79** (2007) 341–346.
- [13] Y.Y. Tong, H.S. Kim, P.K. Babu, P. Waszczuk, A. Wieckowski, E. Oldfield, An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 468–473.
- [14] Z. Jiang, Z. Jiang, Improvements of electrocatalytic activity of PtRu nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes by a H₂ plasma treatment in methanol and formic acid oxidation, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8662–8673.
- [15] G. An, P. Yu, L. Mao, Z. Sun, Z. Liu, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, Synthesis of PtRu/carbon nanotube composites in supercritical fluid and their application as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells, *Carbon* **45** (2007) 536–542.
- [16] L. Cao, F. Scheiba, C. Roth, F. Schweiger, C. Cremers, U. Stimming, H. Fuess, L. Chen, W. Zhu, X. Qiu, Novel nanocomposite Pt/RuO₂xH₂O/carbon nanotube catalysts for direct methanol fuel cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 5315–5319.
- [17] D.L. Boxall, G.A. Deluga, E.A. Kenik, W.D. King, C.M. Lukehart, Rapid synthesis of a Pt₁Ru₁/carbon nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance, *Chem. Mater.* **13** (2001) 891-900.
- [18] [1] W. Chen, J.Y. Lee, Z. Liu, Preparation of Pt and PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes by microwave-assisted heating polyol process, *Mater. Lett.* **58** (2004) 3166–3169.
- [19] S. Wang, X. Wang, S.P. Jiang, PtRu nanoparticles supported on 1-aminopyrene-functionalized multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation, *Langmuir* **24** (2008) 10505–10512.
- [20] Y. Ra, J. Lee, I. Kim, S. Bong, H. Kim, Preparation of Pt–Ru catalysts on Nafion(Na⁺)-bonded carbon layer using galvanostatic pulse electrodeposition for proton-exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* **187** (2009) 363–370.
- [21] Q. Lu, B. Yang, L. Zhuang, J. Lu, Pattern recognition on the structure–activity relationship of nano Pt–Ru catalysts: Methodology and preliminary demonstration, *J. Phys. Chem., B* **109** (2005) 8873–8879.
- [22] L. Liu, C. Pu, R. Viswanathan, Q. Fan, R. Liu, E. S. Smotkin, Carbon supported and unsupported Pt–Ru anodes for liquid feed direct methanol fuel cells, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 3657–3663.
- [23] C. Pan, F. Dassenoy, M.J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset, B. Chaudret, A new synthetic method toward bimetallic ruthenium platinum nanoparticles; Composition induced structural changes, *J. Phys. Chem., B* **103** (1999) 10098–10101.
- [24] Y.-J. Gu, W.-T. Wong, Nanostructure PtRu/MWNTs as anode catalysts prepared in a vacuum for direct methanol oxidation, *Langmuir* **22** (2006) 11447–11452.

- [25] C. Xu, L. Wang, X. Mu, Y. Ding, Nanoporous PtRu alloys for electrocatalysis, *Langmuir*, **26** (2010) 7437–7443.
- [26] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, Performance of methanol oxidation catalysts with varying Pt:Ru ratio as a function of temperature, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 975–980.
- [27] R.J.K. Wiltshire, C.R. King, A. Rose, P.P. Wells, H. Davies, M.P. Hogarth, D. Thompsett, B. Theobald, F.W. Mosselmanns, M. Roberts, A.E. Russell, Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** (2009) 2305–2313.
- [28] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn, Y.-E. Sung, PtRu alloy and PtRu-WO₃ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation fabricated by a sputtering deposition method, *J. Phys. Chem., B* **108** (2004) 5989–5994.
- [29] H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns, Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized PtRu alloys, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1825–1832.
- [30] M.A. Rigsby, W.-P. Zhou, A. Lewera, H.T. Duong, P.S. Bagus, W. Jaegermann, R. Hunger, A. Wieckowski, Experiment and theory of fuel cell catalysis: methanol and formic acid decomposition on nanoparticle Pt/Ru, *J. Phys. Chem., C* **112** (2008) 15595–15601.
- [31] S. Sen, F. Sen, G. Gokagac, Preparation and characterization of nano-sized Pt–Ru/C catalysts and their superior catalytic activities for methanol and ethanol oxidation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 6784–6792.
- [32] A.V. Tripković, G.Lj. Gojković, K.Dj. Popović, J.D. Lović, A. Kowal, Study of the kinetics and the influence of B_{irr} on formic acid oxidation at Pt₂Ru₃/C, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 887–893.
- [33] A. Kowal, P. Olszewski, D. Tripković, R. Stevanović, Nanoscale topography of GC/Pt-C and GC/Pt-Ru-C electrodes studied by means of STM, AFM and XRD, *Mat. Sci. Forum* **518** (2006) 271–276.
- [34] E. Antolini, F. Cardellini, L. Giorgi, E. Passalacqua, Effect of Me (Pt+Ru) content in Me/C catalysts on PtRu alloy formation: An XRD analysis, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000) 2099–2103.
- [35] H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns, Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12020–12029.
- [36] V. Radmilović, H. A. Gasteiger, P. N. Ross Jr, Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation, *J. Catal.* **154** (1995) 98–106.
- [37] L. Santos, F. Colmati, E. R. Gonzalez, Preparation and characterization of supported Pt–Ru catalysts with a high Ru content, *J. Power Sources* **159** (2006) 869–877.
- [38] A.H.C. Sirk, J.M. Hill, S.K.Y. Kung, V.I. Birss, Effect of redox state of PtRu electrocatalysts on methanol oxidation activity, *J. Phys. Chem., B* **108** (2004) 689–695.
- [39] G. Wu, L. Li, B.-Q. Xu, Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 1–10.
- [40] H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross Jr., E.J. Cairns, Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 617–625.
- [41] J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. K. Tang, R. Chen, Z. X. Liang, Multiwalled carbon nanotube supported PtRu for the anode of direct methanol fuel cells, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5245–5252.
- [42] N.M. Marković, P.N. Ross Jr., Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surf. Sci. Reports* **45** (2002) 117–229.
- [43] T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Marković, Temperature-dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolyte: Part 1: CO oxidation, *J. Phys. Chem., B* **105** (2001) 12082–12086.
- [44] N. Marković, P.N. Ross, The effect of specific adsorption of ions and underpotential deposition of copper on the electro-oxidation of methanol on platinum single-crystal surfaces, *J. Electroanal. Chem.* **330** (1992) 499–520.
- [45] A.V. Tripković, K.Dj. Popović, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Marković, Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3707–3714.
- [46] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 3663–3674.
- [47] J. Huang, Z. Liu, C. He, L.M. Gan, Synthesis of PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell, *J. Phys. Chem., B* **109** (2005) 16644–16649.
- [48] E. Antolini, Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review, *Mater. Chem. Phys.* **78** (2003) 563–573.
- [49] A.K. Shukla, A.S. Arico, K.M. El-Khatib, H. Kim, P.L. Antonucci, V. Antonucci, An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons, *Appl. Surf. Sci.* **137** (1999) 20–29.
- [50] S. Mukerjee, J. McBreen, in: 2nd International Symp. on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems, O. Savadoga, P.R. Roberge (Eds.), Montreal, Canada, 1997, pp. 548–559.
- [51] B. Hammer, J.K. Nørskov, Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, *Surf. Sci.* **343** (1995) 211–220.
- [52] A. Murthy, A. Manthiram, Direct kinetic evidence for the electronic effect of ruthenium in PtRu on the dissociative adsorption of methanol, *Electrochem. Commun.* **13** (2011) 310–313.
- [53] K.Dj. Popović, J.D. Lović, A.V. Tripković, P. Olszewski, Activity of carbon supported Pt₃Ru₂ nanocatalyst in CO oxidation, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 965–975.
- [54] Y. Chen, Y. Zhou, Y. Tang, T. Lu, Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt-Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation, *J. Power Sources* **195** (2010) 4129–4134.
- [55] T. Iwasita, W. Vielstich, On-line mass spectroscopy of volatile products during methanol oxidation at platinum in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* **201** (1986) 403–408.
- [56] J.D. Lović, A.V. Tripković, S. Gojković, K. Popović, D. Tripković, P. Olszewski, A. Kowal, Kinetic study of formic

- acid oxidation on carbon-supported platinum electrocatalyst, *J. Electroanal. Chem.* **581** (2005) 294–302.
- [57] J. Jiang, A. Kucernak, Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid, *J. Electroanal. Chem.* **520** (2002) 64–70.
- [58] Y.-X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid—spectroelectrochemical studies in a flow cell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** (2006) 981–985.
- [59] Y.-X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R.J. Behm, Bridge-bonded formate: active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode?, *Langmuir*, **22** (2006) 10399–10408.
- [60] G.-Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, Formic acid decomposition on polycrystalline platinum and palladized platinum electrodes, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 9700–9711.
- [61] S. Ichikawa, Volcano-shaped curves in heterogeneous catalysis, *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 529–535.

SUMMARY

THE ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF CARBON SUPPORTED PtRu/C NANOALLOYS IN OXIDATION OF SMALL ORGANIC MOLECULES: COMPARISON WITH Pt/C CATALYST

Jelena D. Lović, Ksenija Đ. Popović, Amalija V. Tripković

ICTM – Institute of Electrochemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

The electrocatalytic activity of carbon supported PtRu/C catalysts, with different composition, toward the electrooxidation of methanol, CO and formic acid were examined in acid and alkaline solution at ambient temperature using the thin-film rotating disk electrode (RDE) method and compared with activity of Pt/C. The catalysts were characterized by XRD, AFM and STM techniques. XRD pattern revealed that PtRu-1/C catalyst is consisted of two structures e.g. Pt-Ru-fcc and Ru-hcp (the solid solution of Ru in Pt and the small amount of Ru or solid solution of Pt in Ru), as opposed to PtRu-2/C catalyst which is consisted of one structure mostly, Pt-Ru-fcc. According to STM images, PtRu as well as Pt, the particle sizes ranged between 2 and 6 nm, which is in a good agreement with the mean particles size determined by XRD. To establish the activity and stability of the catalysts potentiodynamic and quasi steady-state measurements were performed. It was found that the activity of Pt and PtRu for CO and methanol oxidation is a strong function of pH of solution. The kinetics are much faster in alkaline than in acid solution and the difference between Pt/C and PtRu/C is much less pronounced in alkaline media. The results presented in this work indicate that the activity of PtRu catalysts depends on catalyst composition, e.g., on the Pt/Ru atomic ratio, as well as on the alloying degree of catalysts. Comparison of CO, methanol and formic acid oxidation on PtRu-2/C, PtRu-1/C and Pt/C catalysts revealed that PtRu-2/C is the most active one. It was shown that the PtRu-2/C catalyst, due to fact that it consists of only one phase, with a high alloying degree, through the bifunctional mechanism improved by the electronic effect, achieved activity twice as high as PtRu-1/C in oxidation of all organic molecules investigated, and about three times higher than Pt/C in the oxidation of methanol and CO, and five times higher in formic acid oxidation.

Keywords: Electrochemical oxidation • Methanol • Carbon supported platinum-ruthenium catalysts • Carbon supported platinum catalysts • XRD • AFM • STM