

PA 19017

UNIVERZITET U BEOGRADU
Tehnološko-metalurški fakultet


Jelena Lović

**ELEKTROHEMIJSKA OKSIDACIJA METANOLA I MRAVLJE
KISELINE NA MODEL I REALNIM KATALIZATORIMA**

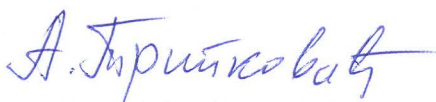
Doktorska disertacija

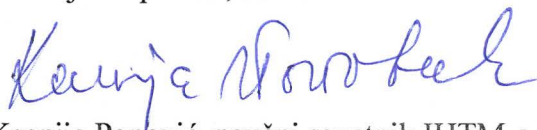
Beograd, 2006.


Mentor:


Dr Snežana Gojković, van. prof.,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije:


Dr Amalija Tripković, naučni savetnik IHTM-a


Dr Ksenija Popović, naučni savetnik IHTM-a


Dr Branimir Grgur, van. prof.,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Datum odbrane: 10. VII 2006.

Datum promocije:

Doktorat tehničkih nauka

Zahvaljujem se Dr Amaliji Tripković i Dr Kseniji Popović na svesrdnoj pomoći tokom izrade teze. Takođe se zahvaljujem profesoru Snežani Gojković na korisnim sugestijama i savetima.

IZVOD

Prema svim dosadašnjim saznanjima o oksidaciji metanola, za odigravanje ove reakcije neophodno je prisustvo OH čestica na površini elektrode. One su neophodne i za oksidaciju mravlje kiseline po jednom od dva paralelna reakciona puta. Predložena je metoda za utvrđivanje potencijala početka adsorpcija OH čestica kojom je pokazano da na monokristalima platine, kao i na platinskom nanokatalizatoru u rastvorima NaOH i HClO₄ adsorpcija OH čestica počinje već u vodoničnoj oblasti. U rastvoru H₂SO₄ primećena je ometajuća uloga anjona nosećeg elektrolita na proces adsorpcije OH čestica i stvaranje oksida s obzirom da su ovi procesi pomereni prema pozitivnijim potencijalima. U okviru elektrohemijske karakterizacije nanostrukturnih katalizatora utvrđene su realna površina Pt katalizatora i prosečna veličina Pt i PtRu čestica koja je u dobroj saglasnosti sa srednjom veličinom čestica određenom STM i XRD metodom.

Oksidacija metanola na monokristalima platine pokazuje značajnu strukturnu osetljivost reakcije. Dešava se na potencijalima na kojima se ostvaruje adsorpcija OH čestica, a dobijena razlika u aktivnosti među monokristalnim platinskim elektrodama objašnjava se različitim stepenom pokrivenosti površine OH_{ad} česticama. Pt/C katalizator koji je opisan Kinošitinim modelom, po svojoj aktivnosti je između aktivnosti (111) i (110) ravni. Do danas jedini detektovani intermedijer u reakciji oksidacije metanola je CO_{ad} koji je u zavisnosti od prisustva OH_{ad} čestica neaktivan ili aktivan intermedijer u reakciji.

Ispitivanje oksidacije metanola na bimetalnom katalizatoru Pt-Ru bilo model ili realnom ukazuje na složen uticaj Ru na ponašanje Pt i to na negativnijim potencijalima kada Ru utiče na raniji početak reakcije, naročito u kiseloj sredini. Takođe Ru utiče na Pt da na negativnijim potencijalima ireverzibilno veže kiseonične čestice. Sličnost u strukturi model i realnog Pt-Ru katalizatora rezultuje u kvalitativno istom ponašanju ovih elektroda (približno isti potencijal početka reakcije i ista vrednost Tafelovog nagiba). Na osnovu utvrđenih dijagnostičkih kriterijuma na realnim katalizatorima kao spori stupanj u oksidaciji metanola predložena je elektrohemijska reakcija između CO_{ad} i OH_{ad}.

Reakcija oksidacije metanola je relativno spora i složena elektrohemijska reakcija, tako da su ovi problemi podstakli ispitivanje drugog organskog molekula, a to je mravlja kiselina. Pokazano je da aktivnost platinskih elektroda zavisi od udela direktnog puta u ukupnoj reakciji tj. od reakcije dehidrogenacije mravlje kiseline. Nastanak čestica otrova (CO_{ad}) u reakciji oksidacije mravlje kiseline zavisi od potencijala, vremena i kristalografske

orijentacije. Na pozitivnijim potencijalima kada dolazi do adsorpcije OH čestica, CO_{ad} se oksidiše do CO_2 i tako postaje reaktivni intermedijer. Uloga rutenijuma u reakciji oksidacije mravlje kiseline je drugačija u odnosu na onu koju ima u reakciju oksidacije metanola iz razloga što je on aktivan za adsorpciju mravlje kiseline za razliku od metanola. Poređenje aktivnosti platinskog i bimetalnog katalizatora u reakciji oksidacije mravlje kiseline pokazuje da je na nižim potencijalima platinski katalizator bio model ili realan aktivniji zbog dominacije direktnog puta u ukupnoj reakciji. Međutim na pozitivnijim potencijalima kada dolazi do oksidacije CO_{ad} bimetalni katalizator postaje aktivniji. Na osnovu utvrđenih dijagnostičkih kriterijuma kao spori stupanj predložen je transfer prvog elektrona i nastanak formijatne čestice. Predloženi mehanizam oksidacije mravlje kiseline ne uzima u obzir zavisnost brzine reakcije od koncentracije H^+ jona.

ABSTRACT

To all the information about methanol oxidation, the presence of OH_{ad} species at the electrode surface is necessary for this reaction. This species are also necessary for the formic acid oxidation at one of two parallel reaction path. The suggested method for the estimation of the potential for incipient formation of the OH_{ad} species shows that the adsorption of OH_{ad} species begins in the hydrogen region in the NaOH and HClO_4 solutions at single crystal platinum electrodes as well as on high surface area Pt catalyst. In the H_2SO_4 solution anions from supporting electrolyte interfere the adsorption of OH_{ad} species and oxide formation moving this processes to more positive potentials. In the frame of the electrochemical characterization of high surface area catalysts it has been estimated the real surface area of Pt catalyst, also the average particle size distribution for Pt and PtRu catalyst which is in good agreement with STM and XRD measurements.

Investigation of methanol oxidation on single crystal platinum surfaces shows structural dependence of the reaction. The reaction starts at the potentials where the adsorption of OH_{ad} species takes place and the difference in activities can be explained in different surface coverage with OH_{ad} species. Pt / C catalyst described by Kinoshita's model closely obey the activities of (111) and (110) surfaces. CO_{ad} species were detected as adsorbed intermediates and they act as poisoning species or reactive intermediates which is determined by the presence of OH_{ad} species.

Investigation of methanol oxidation on bimetallic model or real Pt-Ru catalyst shows complex influence of Ru on the behave of Pt in the sense that Ru sites nucleate oxygen containing species at lower potentials and because of that reaction starts at lower potentials. Also Ru sites influence on Pt atoms to form the irreversible oxygen species at lower potentials than on pure Pt. Similarities in the structure of model and real Pt-Ru catalysts results in the qualitative same behavior of this catalysts (almost the same initial potential of reaction and the same Tafel slope). On the basis of determined diagnostics criteria on real catalysts the electrochemical reaction between CO_{ad} and OH_{ad} species was suggested as rate determining step in methanol oxidation.

Methanol oxidation is relatively slow and complex electrochemical reaction and these problems provoke the investigation of some other organic molecule such as formic acid. It was shown that the activity of platinum electrodes dependence on the contribution of main

part (dehydrogenation of formic acid) in overall reaction. The formation of poisoning species (CO_{ad}) in the reaction of formic acid oxidation depends of potential, time and crystallographic orientation. At more positive potentials when the adsorption of OH_{ad} species occurs, CO_{ad} species can be oxidized to CO_2 and they become a reactive intermediates. The role of ruthenium in formic acid oxidation is different than in methanol oxidation because of it's ability to adsorbed formic acid. Comparison of activities in formic acid oxidation between Pt and PtRu catalysts show that the platinum catalysts (model or real) is more active at lower potentials because of domination of direct path. At more positive potentials because of the facilitate oxidation of CO_{ad} bimetallic catalyst become more active. On the basis of determined diagnostics criteria transfer of first electron and formation of formate species was suggested as rate determining step. Suggested reaction mechanism does not predict the dependence of the reaction rate on the concentration of H^+ ions.

1. UVOD	9
2. TEORIJSKI DEO	11
2.1. REAKCIJA OKSIDACIJE METANOLA	11
2.1.1. Kinetika oksidacije metanola na platini	18
2.2. REAKCIJA OKSIDACIJE CO	20
2.3. PLATINSKI NANOKATALIZATORI U OKSIDACIJI METANOLA	21
2.4. BIMETALNI KATALIZATORI U OKSIDACIJI METANOLA	23
2.5. REAKCIJA OKSIDACIJE MRAVLJE KISELINE	26
3. EKSPERIMENTALNI DEO	30
3.1. RASTVORI, GASOVI I ELEKTRODNI MATERIJALI	30
3.2. ELEKTROHEMIJSKE METODE MERENJA	33
3.3. FIZIČKA KARAKTERIZACIJA ELEKTRODE	37
4. REZULTATI I DISKUSIJA	40
4.1. FIZIČKA KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA	40
4.2. ELEKTROHEMIJSKA KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA	46
4.2.1. Monokristalne platinske elektrode	46
4.2.2. Platinski nanokatalizator	51
4.2.3. Polikristalna platina modifikovana rutenijumom.....	59
4.2.4. Nanokatalizator platina-rutenijum	61
4.3. OKSIDACIJA METANOLA	64
4.3.1. Oksidacija metanola na monokristalnim platiniskim elektrodama	65
4.3.2. Oksidacija metanola na platinskom nanokatalizatoru u alkalnoj sredini	70
4.3.3. Oksidacija metanola na platinskom nanokatalizatoru u kiseljoj sredini	75
4.3.4. Poređenje oksidacije metanola na model i realnim platinskim katalizatorima.....	83
4.3.5. Oksidacija metanola na platini modifikovanoj rutenijumom	88
4.3.6. Oksidacija metanola na nanokatalizatoru platina-rutenijum u alkalnoj sredini....	90
4.3.7. Oksidacija metanola na nanokatalizatoru platina-rutenijum u kiseljoj sredini.....	96
4.3.8. Poređenje oksidacije metanola na platinskim i bimetalnim model i realnim katalizatorima.....	102
4.4. OKSIDACIJA MRAVLJE KISELINE.....	108
4.4.1. Oksidacija mravlje kiseline na monokristalnim platiniskim elektrodama	109
4.4.2. Oksidacija mravlje kiseline na platinskom nanokatalizatoru	111



4.4.3.	Poređenje oksidacije mravlje kiseline na model i realnim platinskim katalizatorima.....	122
4.4.4.	Oksidacija mravlja kiseline na platini modifikovanoj rutenijumom.....	125
4.4.5.	Oksidacija mravlja kiseline na nanokatalizatoru platina rutenijum	126
4.4.6.	Poređenje oksidacije mravlje kiseline na platinskim i bimetalnim model i realnim katalizatorima.....	132
5.	ZAKLJUČAK.....	136
6.	LITERATURA.....	138

1. UVOD

Povećana svest o očuvanju životne sredine uslovila je intenzivna istraživanja u oblasti gorivnih spregova i to posebno onih sa čvrstim polimernim elektrolitom, jer se smatraju najpogodnijim izvorom energije u električnim vozilima, a mogu se koristiti i za napajanje prenosivih uređaja male snage. U ovom tipu gorivnog sprega kao gorivno najčešće se koriste vodonik i metanol. Iako je oksidacija vodonika brza reakcija, problemi sa skladištenjem vodonika učinili su da se metanol smatra boljom alternativom, jer je tečan i pogodniji za manipulaciju. Međutim, oksidacija metanola je prilično spora i složena elektrohemijska reakcija tokom koje dolazi do deaktivacije anode usled adsorpcije intermedijera, tako da je oksidacija metanola predmet istraživanja mnogih timova u celom svetu. S druge strane, problemi sa metanolom su podstakli ispitivanje mravlje kiseline kao potencijalnog goriva.

Glavni tehnički problem za široku primenu gorivnih spregova izazvan je pojavom otrova tokom reakcije što zahteva katalizator od plemenitog metala čija je cena visoka. Sva dosadašnja ispitivanja su pokazala da samo platina i njene legure imaju zadovoljavajuću aktivnost i stabilnost. Modifikovana platina pokazuje efekat katalize kroz bifunkcionalni i ligandni način delovanja adatomska. Veza između aktivnosti realnog katalizatora i njegove strukture je vrlo složena i zavisi od niza parametara kao što su osobine ugljeničnog nosača, raspodela veličine čestica, pojava aglomeracije, tako da je za povećanje iskorišćenja katalizatora (povećanja jačine struje po jedinici mase plemenitog metala) veoma važno utvrditi optimalan sastav katalizatora pri određenim radnim uslovima.

Ispitivanje elektrokatalitičke oksidacije malih organskih molekula kao što su metanol i mravlja kiselina važno je ne samo za konverziju energije, već i za druge oblasti istraživanja. S obzirom da mali organski molekuli imaju relativno jednostavnu strukturu razumevanje prirode njihove interakcije sa površinom metala, kao i reakcioni putevi tokom oksidacije su značajni u uspostavljanju mehanizma elektrodnih reakcija složenijih molekula koji se koriste u elektrosintezi, elektrohidrogenaciji, elektropolimerizaciji i nekim drugim oblastima. Elektrooksidacija malih organskih molekula, naročito C₁ molekula kao što su: CO, HCOOH, HCHO, CH₃OH, služi kao proba za ispitivanje performansi elektrokatalizatora, jer ova reakcija pokazuje kako struktura površine utiče na katalitičke osobine ispitivanog katalizatora. Elektrooksidacija malih organskih molekula se u novije vreme ispituje na molekulskom nivou zahvaljujući spektroskopskim tehnikama koje omogućuju identifikaciju intermedijera i proizvoda reakcije.

U ovom radu biće prikazani rezultati koji se odnose na kinetiku elektrohemijske oksidacije metanola i mravlje kiseline na nizi katalizatora od platine i platine rutenijuma. U cilju uspostavljanja korelacije između makroskopskih parametara kinetike i mikroskopskih parametara strukture korišćene su monokristalne ravni platine kao model sistemi. Zaključci do kojih se došlo na ovim model sistemima su u velikoj meri primenljivi na realne sisteme, a to su disperzni nano katalizatori, za koje je nađeno da se sastoje od mikrodomena (faseta) niskoindeksne orijentacije tj. realni sistemi predstavljaju složen skup model sistema.

Sva elektrohemijska merenja su urađena u Centru za elektrohemiju IHTM-a, pod neposrednim rukovodstvom Dr. Amalije Tripković i Dr. Ksenije Popović. Fizička karakterizacija katalizatora je urađena na Institutu za katalizu i površinsku hemiju u Krakovu pod rukovodstvom Dr. Anžeja Kovala.

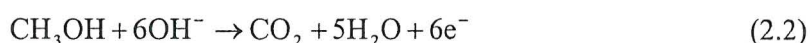
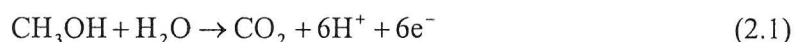
2. TEORIJSKI DEO

U ovom poglavlju dat je prikaz publikovanih radova koji se odnose na ispitivanje intermedijernih čestica i proizvoda koji nastaju tokom reakcije oksidacije metanola i mravlje kiseline na platinskim i bimetalnim PtRu elektrodama, zatim uticaj veličine čestice metalne faze i sastava elektrolita na kinetiku i mehanizam ispitivanih reakcija koji su korišćeni prilikom diskusije rezultata u ovom radu.

2.1. Reakcija oksidacije metanola

Elektrooksidacija metanola je predmet interesovanja fundamentalnih istraživanja zato što predstavlja prototip oksidacije malih organskih molekula ali i primenjenih istraživanja zbog moguće upotrebe metanola u anodnoj reakciji gorivnog sprega. Od 70-ih godina prošlog veka oksidacija metanola se intenzivno proučava i ta istraživanja se mogu svesti na dve glavne teme, a to su: *i*) identifikacija reaktivnih intermedijera, blokirajućih čestica i proizvoda reakcije i *ii*) modifikacija platinske površine kako bi se ostvarila veća aktivnost na nižim potencijalima i veća otpornost na otrove koji se stvaraju u reakciji oksidacije.

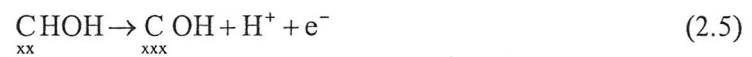
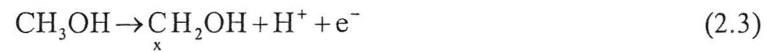
Reakcija oksidacije metanola u kiselim i alkalnim rastvorima odigrava se prema jednačinama:



Najveći broj studija elektrokatalize reakcije oksidacije metanola vezan je za platinu jer je to najaktivniji metal za ispitivanu reakciju^{1,2,3,4,5,6,7,8,9}. Elektrohemijska oksidacije metanola je složena višeelektronska reakcija koja uključuje veći broj elementarnih stupnjeva uz formiranje velikog broja reakcionih intermedijera. U literaturi je predložen veliki broj reakcionih puteva i mogućih mehanizama koji obuhvataju skoro sve do danas predložene reakcione intermedijere^{10,11,12,13,14,15}. Jedan od prvih predloženih mehanizama za adsorpciju metanola koja se dešava u nekoliko dehidrogenacionih stupnjeva predložio je Bagotski (Bagotzky)¹

a) prvi stupanj je adsorpcija metanola na površini elektrode za kojom sledi proces dehidrogenacija metanola (u literaturi se ovaj proces često naziva disocijativna elektrosorpcija)

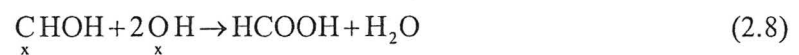




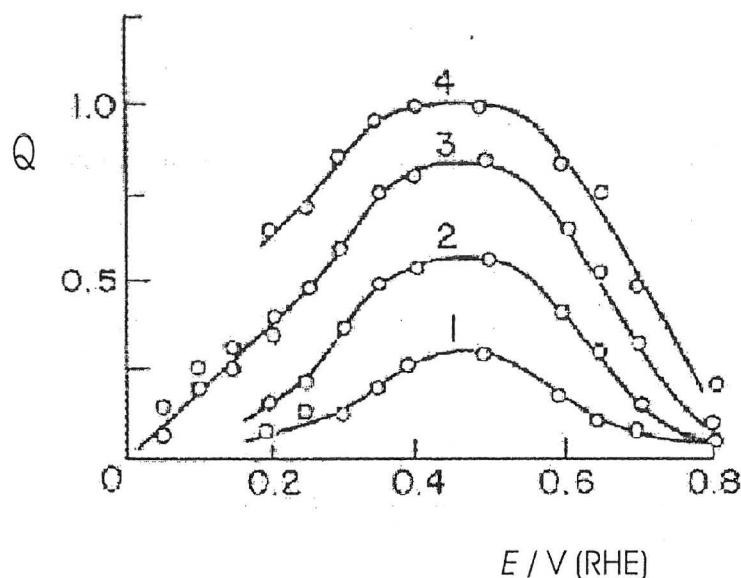
b) disocijativna adsorpcija vode



c) površinska reakcija između čestica nastalih u stupnjevima a) i b)



gde x označava potreban broj susednih atoma platine na površini. Iz reakcionih intermedijera CH_2OH i CHOH mogu nastati formaldehid (HCOH) ili mravlja kiselina (HCOOH) koji se mogu dalje oksidisati do CO_2 ili mogu difundovati u rastvor kada se smatraju reakcionim proizvodima. Ista grupa autora je pokazala kako se u elektrosorpciji metanola stepen pokrivenosti površine intermedijernim česticama menja sa potencijalom na sledeći način (slika 2.1)¹⁶

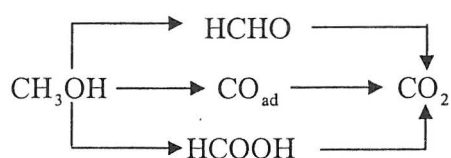


Slika 2.1. Elektrosorpcija metanola na platinskoj elektrodi u 1 M H_2SO_4 . Koncentracije metanola su 1) 10^{-3} , 2) 10^{-2} , 3) 10^{-1} i 4) 1 M

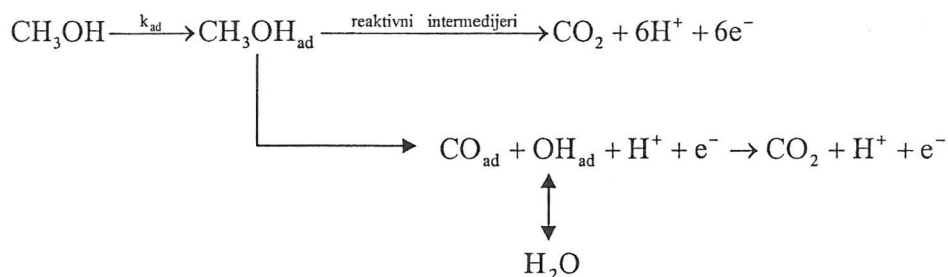
Utvrđivanje prirode adsorbovanih čestica nastalih tokom adsorpcije malih organskih molekula je prilično složen zadatak. Raniji radovi su bili zasnovani na određivanju količine naelektrisanja tokom adsorpcije metanola u oksidaciji adsorbovanih čestica^{2,17,18}. Početkom 80-ih godina u analizi elektrodne površine počelo se sa korišćenjem analitičkih metoda za *in-situ*, *ex-situ* i *on-line* analizu¹⁹. Različite adsorbovane čestice su predložene na osnovu podataka dobijenih diferencijalnom elektrohemijском masenom spektroskopijom (DEMS)^{20,21,22,23} i infra crvenom (IR) spektroskopijom^{10,11,24}. Jedna od DEMS studija je ukazala na postojanje adsorbata čiji je stehiometrijski odnos H:C:O, pri čemu je primena izotopa potvrdila da je to formil čestica (HCO)²¹. IR spektri dobijeni tokom reakcije adsorpcije metanola na 0,35 V na polikristalnoj platini pokazuju trake linearno vezanog CO (na $\sim 2040 \text{ cm}^{-1}$) i trake ($1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$) koje se odnose na C-OH vibracije neke od metanolskih čestica kao što su COH, HCO ili HCOH¹¹. Ove trake su takođe zabeležene u spektrima monokristalnih Pt(100) i Pt(111) ravni. Formil čestica (HCO) je takođe detektovana na polikristalnoj platini IR tehnikom²⁵ i SNIFIRS tehnikom²⁴. Zbog jakog dipolnog momenta CO_{ad} je mnogo lakše detektovati tehnikama IR spektroskopije. Tako je primenom SEIRAS tehnike za oksidaciju metanola na Pt u 0,1 M HClO_4 , pored CO_{ad} vezanog linearno i u konfiguraciji mosta detektovan i formijat, HCOO_{ad} , koji je predložen kao reaktivni intermedijer²⁶. Intenzitet trake koji se odnosi na CO je približno konstantan u oblasti $0,05 \text{ V} < E < 0,5 \text{ V}$, da bi značajno opao na pozitivnijim potencijalima (oksidacija metanola u kiseloj

sredini započinje na $E > 0,5$ V). Istovremeno sa smanjenjem intenziteta CO trake pojavljuje se traka za formijat, a na potencijalu $E = 1,0$ V je njen maksimalan intenzitet. Na tom potencijalu je takođe i strujni pik oksidacije metanola. Traka za formijat nije nađena u toku elektrooksidacije CO_{ad} iz rastvora koji sadrži CO navodeći na zaključak da se formijat stvara direktno elektrooksidacijom metanola. Prisustvo hidroksimetil $(\text{CH}_2\text{OH})_{\text{ad}}$ i metoksidnog $(\text{CH}_3\text{O})_{\text{ad}}$ intermedijera spektroskopskim tehnikama nije detektovano. Adsorpcija metanola u uslovima ultra visokog vakuuma pokazala je da je raskidanje C-H veze energetski povoljnije od raskidanja O-H veze, tako da je na Pt(110) ravni zabeleženo prisustvo metoksidne čestice kao prvog stupnja u adsorpciji metanola²⁷.

Kao proizvodi oksidacije metanola predloženi su: CO_2 , HCHO, HCOOH i metil formijat, HCOOCH_3 (nastao u reakciji metanola sa mravljom kiselinom)^{28,29,30}. Koji će se od ovih proizvoda dobiti zavisi od koncentracije metanola, temperature, hrapavosti površine elektrode i vremena elektrokatalize^{31,32}. DEMS ispitivanja na poroznoj polikristalnoj platini su detektovala CO_2 i HCOOCH_3 kao proizvode reakcije oksidacije metanola¹⁹. FTIR analiza ukazuje na prisustvo HCHO na platiniziranoj platini u 0,1 M HClO_4 ³² kao i na polikristalnoj platini¹⁴, a na poroznoj platini je primenom ove tehnike zabeleženo prisustvo 50% HCHO, 34% HCOOH i 16% CO_2 . Analiza proizvoda reakcije oksidacije metanola primenom tečne hromatografije pokazala je da se najveća količina CO_2 dobija na Pt(111) elektrodi u 0,1 M HClO_4 , dok se u 0,5 M H_2SO_4 kao glavni proizvod reakcije na ovoj elektrodi dobija formaldehid¹⁵. Na polikristalnoj platini u obe ispitivane kiseline HCHO je glavni proizvod reakcije. Primećeno je takođe da se na Pt(111) u rastvoru perhlorne kiseline u odnosu na sumpornu stvara oko 20 puta veća količina CO_2 , dok je količina HCHO i HCOOH u oba ispitivana elektrolita ista. Ova grupa autora je predložila sledeću reakcionu šemu, pri čemu je direktan reakcioni put preko adsorbovanog CO koji nastaje dehidrogenacijom metanola prema mehanizmu koji je predložio Bagotski¹, dok u paralelnom putu nastaje HCHO preko metoksidne čestice $(\text{H}_3\text{CO})_{\text{ad}}$ kao reaktivnog intermedijera :



U cilju analize uticaja prirode katalitičkog materijala i pH vrednosti na reakciju oksidacije metanola koristi se pojednostavljena šema dvostrukog reakcionog puta ^{5,1033} primenljivu u kiselim i alkalnim rastvorima.

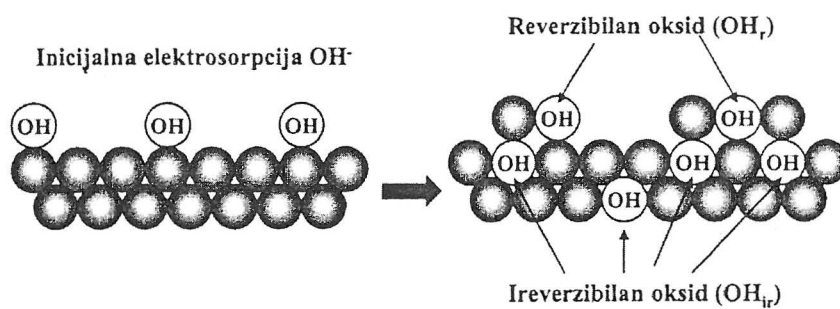


Direktan put je oksidacija adsorbovanog metanola preko reaktivnih intermedijera do CO_2 , dok je paralelni put oksidacija CO_{ad} do CO_2 .

Prvi stupanj je adsorpcija metanola na površini koja je u kompeticiji sa tzv. posmatračkim česticama kao što su H_{upd} i OH_{ad} nastali disocijacijom vode i anjonima nosećeg elektrolita. Pokazano je da adsorbovani molekuli reaktanata mogu sa površine biti lako zamenjeni ovim posmatračkim česticama koje zapravo blokiraju aktivna mesta za adsorpciju metanola ili mravlje kiseline. Čestice otrova nastale dehidrogenacijom metanola ili dehidratacijom mravlje kiseline blokiraju površinu i ometaju direktan reakcioni put, a to je nastanak i oksidacija reaktivnih intermedijera do CO_2 . Posmatračke čestice kao što su: H_{upd} , ClO_4_{ad} , Cl_{ad} , HSO_4_{ad} u celoj oblasti potencijala imaju blokirajući efekat.

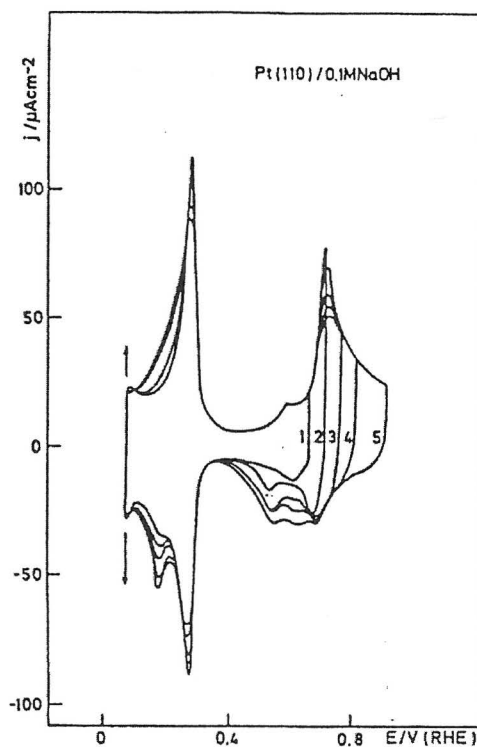
Priroda kiseoničnih čestica koje učestvuju u oksidaciji reaktivnih intermedijera ili CO_{ad} nije utvrđena spektroskopskim tehnikama. Predložena je OH_{ad} čestica nastala disocijacijom vode³⁴. Vieckovski (Wieckowski) je predložio aktivirane molekule vode adsorbovane na površini elektrode³⁵. Koper (Koper) sa saradnicima je pokazao da je disocijacija vode neophodan stupanj kako bi se usaglasili eksperimentalni rezultati sa rezultatima Monte Karlo simulacije³⁶

U literaturi^{37,38} je predloženo postojanje dve vrste OH_{ad} na površini platinske elektrode: na negativnijim potencijalima dolazi do formiranja sloja reverzibilno vezanih čestica $\text{OH}_{\text{ad,r}}$, dok na pozitivnijim potencijalima dolazi do formiranja ireverzibilno vezanih čestica $\text{OH}_{\text{ad,ir}}$ ³⁸. Ireverzibilno adsorbovani hidroksid se nalazi ispod površinskog sloja metala. Do ovoga dolazi u procesu zamene mesta atoma Pt sa OH_{ad} česticama. Šematski prikaz reverzibilno i ireverzibilno vezanih kiseoničnih čestica na površini platinske elektrode prikazan je na slici 2.2.



Slika 2.2. Šematski prikaz formiranja reverzibilnih (OH_r) i ireverzibilnih (OH_{ir}) oksida

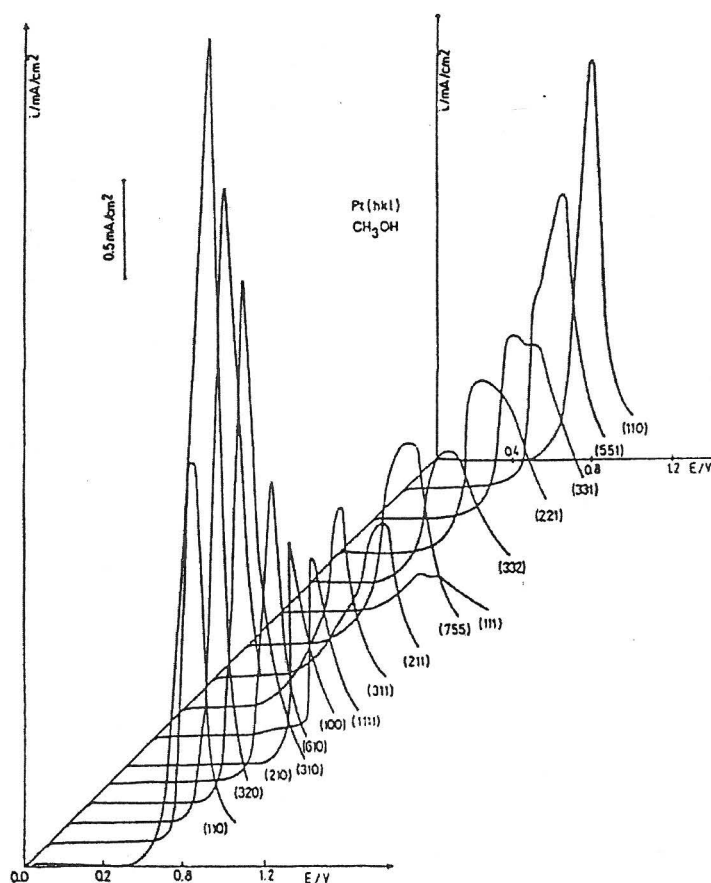
Adsorpcija OH⁻ jona je potpuno reverzibilan proces samo na Pt(111) ravni, pri čemu se stepen ireverzibilnosti povećava u nizu Pt(100), Pt(110)³⁹. Sa pozitiviranjem anodne granice, kako je pokazano na slici 2.3, udeo ireverzibilne komponente se povećava i može se reći da je ukupan stepen pokrivenosti $\text{OH}_{\text{ad}} = \text{OH}_{\text{ad,r}} + \text{OH}_{\text{ad,ir}}$.



Slika 2.3. Ciklični voltamogrami (110) ravni u 0,1 M NaOH snimani za različite anodne granice cikliziranja; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$ ³⁹

U alkalnoj sredini OH_{ad} se adsorbuje na potencijalima iz oblasti adsorpcije / desorpcije vodonika tj. na $\sim 0,2$ V. Jačina Pt-OH veze se povećava za 70-80 kJ mol^{-1} u alkalnoj sredini (206-216 kJ mol^{-1}) u odnosu na kiselu sredinu (136 kJ mol^{-1}). Iz tog razloga se može pretpostaviti da se adsorpcija OH_{ad} na nižim potencijalima dešava na defektima i stepenicama³⁷. Niska koncentracija defekata na površini Pt(111) čini da ova niskoindeksna ravan na potencijalima iz oblasti Tafelove zavisnosti bude manje aktivna od Pt(110) ravni.

Strukturna osetljivost primećena je kod velikog broja reakcija kao što su oksidacija malih organskih molekula, redukcija kiseonika, adsorpcija i izdvajnje vodonika, formiranje oksida i taloženje metala na potencijalu pozitivnijem od ravnotežnog. Korišćenje monokristalnih površina kao površina definisane strukture, daje mogućnost za ispitivanje značaja strukturnih efekata u elektrokatalitičkim reakcijama. Krive anodne polarizacije za oksidaciju metanola na 16 različito orijentisanih monokristala platine iz tri zone stereografskog trougla u kiseljoj sredini prikazane su na slici 2.4⁴⁰.



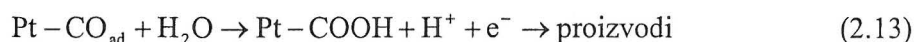
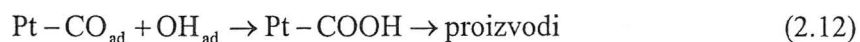
Slika 2.4. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,3 M CH_3OH na monokristalnim platinskim elektrodama u 0,05 M H_2SO_4 ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Oblik voltamograma, položaj pika i struja u piku se razlikuju na različitim monokristalnim elektrodama što ukazuje na značajne strukturne efekte u reakciji oksidacije metanola. Ispitivanje reakcije oksidacije metanola u 0,1 M NaOH sa aspekta strukturnih efekata su pokazala da je od nisko-indeksnih ravni najaktivnija Pt(111), a od visoko-indeksnih Pt(332) ravan⁴¹. Na aktivnost visoko-indeksnih elektroda utiču *i*) gustina stepenica, pri čemu su ravni sa najdužom terasom najaktivnije, kao i *ii*) orijentacija stepenica, tako da je (332) = [6(111) x (111)] aktivnija od (755) = [6(111) x (100)]. Takođe aktivnost monokristalnih platinskih elektroda u reakciji oksidacije metanola određena je stepenom pokrivenosti površine OH_{ad} česticama, pri čemu je aktivnost elektrodne površine izraženija ukoliko je θ_{OH} na nižim potencijalima veće.

Reakcija oksidacije metanola na monokristalima platine zavisi i od prisustva anjona. Ispitivanja su pokazala da jačina interakcije Pt(hkl) sa anjonima raste u nizu: ClO₄⁻ < HSO₄⁻ < Cl⁻ < Br⁻ < J⁻³⁸. Zbog simetrije anjona i geometrije površine jačina interakcije bisulfatnih anjona tetraedarske strukture raste u nizu: Pt(100) ~ Pt(110) < Pt(111), dok su sferni anjoni halida najjače adsorbovani na Pt(100) ~ Pt(110)³⁸.

2.1.1. Kinetika oksidacije metanola na platini

Prva ispitivanja kinetičkih parametara u reakciji oksidacije metanola na polikristalnoj platini u kiseloj sredini dali su Bagotski i Vasiljev (Vassiliev)². U oblasti potencijala 0,42 < E < 0,55 V_{RHE} dobijen je Tafelov nagib od ~ 60 mV dek⁻¹, dok je u oblasti potencijala 0,55 < E < 0,72 V_{RHE} vrednost Tafelovog nagiba 110 mV dek⁻¹. Znatna su odstupanja od Tafelove zavisnosti za manje koncentracije metanola (*c* < 0,1 M) i veće vrednosti potencijala. Brzina adsorpcije metanola u oblasti dvosloja ne zavisi od potencijala, dok je za *E* > 0,65 V_{RHE} oksidacija metanolskih čestica spori stupanj reakcije. Uz pretpostavku Tjomkinovih uslova adsorpcije za metanolske čestice ($\theta_R = \text{const} + 1/f \ln c$, gde je *c* koncentracija metanola), izraz za ukupnu brzinu reakcije je $i = k \exp(\beta f \theta_R) \exp(\beta' FE / RT)$, pri čemu je eksperimentalno dobijena vrednost $\beta = 0,5$, dok β' ima vrednost 1 na nižim potencijalima i 0,5 na višim potencijalima. Oksidacija hemisorbovanih čestica dešava se po jednoj od sledeće dve jednačine:



Ukoliko je reakcija 2.12 spori stupanj, stepen pokrivenosti OH_{ad} česticama određen je Nernstovim izrazom $E_{\text{OH}} = E_{\text{OH}}^0 + RT/F \ln (a_{\text{OH}} a_{\text{H}^+} / a_{\text{H}_2\text{O}})$ kada je $\beta' \sim 1$. Ukoliko je druga reakcija spori stupanj tada je $\beta' \sim 0,5$. Ovo je osnovna analiza mehanizma reakcije oksidacije metanola koju su zatim brojni autori proširivali. Slične kinetičke rezultate dobio je Inada (Inada) sa saradnicima⁴², pri čemu je kao spori stupanj predložena reakcija (2.12) za potencijale $E > 0,55$ V kada je dobijena vrednost Tafelovog nagiba 95 mV dek^{-1} , dok je za niže potencijale predložena reakcija hemisorpcije metanola kao spori stupanj. U literaturi se mogu naći i sledeći kinetički parametri za oksidaciju metanola na polikristalnoj platinskoj elektrodi u kiselj sredini. Tafelov nagib od 120 mV dek^{-1} za oksidaciju $0,1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M HClO}_4$ dobijene je u uslovima rotiranja polikristalne platinske elektrode, dok je u stacionarnim uslovima dobijen nagib od 90 mV dek^{-1} ⁴³. Red reakcije po metanolu u stacionarnim uslovima je $0,23$, dok se u uslovima rotacije menja od $0,5$ do 0 za koncentracije metanola veće od $0,1 \text{ M}$. Red reakcije po metanolu od $0,3$ za brzinu promene potencijala 10 mV s^{-1} i vrednost reda reakcije $0,4$ iz hronoamperometrijskih merenja dobio je Baltrusat (Baltruschat) sa saradnicima ispitujući oksidaciju metanola na polikristalnoj platini u $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ⁴⁴. Neznatan je broj radova u kojima se mogu naći kinetički parametri oksidacije metanola na monokristalima platine. Tako je u radu Herera (Herrero) i saradnika dobijen Tafelov nagib od 120 mV dek^{-1} na ravnima (111) i (110) i 60 mV dek^{-1} na (100) ravni za oksidaciju $0,2 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M HClO}_4$ ⁴⁵. Ovi autori predlažu da je na ravnima (111) i (110) kidanje prvog vodonikovog atoma iz molekula metanola spori stupanj reakcije, dok je na (100) ravni spori stupanj reakcije kidanje drugog vodonikovog atoma iz metanolske čestice nastale u ravnotežnoj reakciji dehidrogenacije prvog vodonikovog atoma iz metanola.

Oksidacija hemisorbovanih intermedijera do CO_2 ispitivana je potenciodinamički i hronoamperometrijski. Kinumacu (Kinumatsu) je pokazao da je na polikristalnoj platini u rastvoru koji sadrži $1 \text{ M CH}_3\text{OH} / 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ stepen pokrivenosti sa CO_{ad} do $0,5 \text{ V}$ konstanta, a zatim naglo opada i dostiže vrednost 0 na $0,7 \text{ V}$ kada se pojačava signal za CO_2 ⁴⁶. Slične rezultate dobili su Korigan (Corrigan) sa saradnicima⁴⁷, kao i Kristensen (Christensen) sa saradnicima⁴⁸. Inverzna korelacija u intenzitetu CO_{ad} i CO_2 pikova ukazuje na mali udeo paralelnog puta u ukupnoj reakciji na nižim potencijalima na polikristalnoj platini.

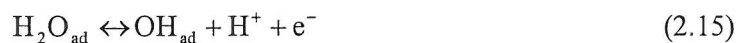
2.2. Reakcija oksidacije CO

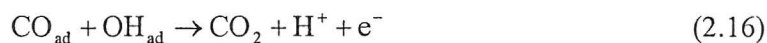
Ugljen monoksid je najjednostavniji C_1 molekul koji se može elektrohemijski oksidisati. Zbog toga reakcija oksidacije CO predstavlja model reakciju za fundamentalana proučavanja elektrooksidacije C_1 molekula. Pored toga elektrohemijska oksidacija CO i drugih C_1 molekula (kao što su metanol i mravlja kiselina) dovode do formiranja reakcionog intermedijera (adsorbovanog molekula ugljen monoksida, CO_{ad}) koji deluje kao katalitički otrov u anodnoj reakciji oksidacije vodonika, metanola ili mravlje kiseline u gorivnoj ćeliji. Zbog činjenice da su platina i platinske legure najbolji katalizatori za reakcije koje se dešavaju u gorivnim ćelijama, najveći broj studija koje se bave problematikom elektrohemijske oksidacije CO urađen je na platini i njenim legurama^{49,50,51,52}.

Određivanje strukture adsorbovanog CO na niskoindeksnim ravnima platine dobijeni su metodom refleksione adsorpcione infracrvene spektroskopije (RAIRAS) sa Furijeovom transformacijom^{53,54}. Rezultati ukazuju na postojanje tri karakteristične trake adsorbovanog CO na površini Pt(111) u rastvoru perhlorne kiseline. Traka na $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$ pripisuje se istežućoj C-O vibraciji molekula CO adsorbovanog na jedan atom Pt (linearno adsorbovani CO_{ad}), traka na $\sim 1840\text{ cm}^{-1}$ odgovara molekulu adsorbovanom između dva atoma Pt (koordinacija mosta), dok je traka na položaju $\sim 1780\text{ cm}^{-1}$ odgovara molekulu CO adsorbovanog na površini između tri atoma Pt (multi koordinisan CO_{ad}). Na ravni Pt(100) detektovane su dve adsorpcione trake na $\sim 2062\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1793\text{ cm}^{-1}$ ⁵⁵. Na ravni Pt(110) javlja se samo jedna traka na $\sim 2080\text{ cm}^{-1}$ ⁵⁶.

Iz rezultata elektrohemijske oksidacije CO u rastvoru 0,05 M H_2SO_4 na monokristalnim ravnima platine razlikuju se dve potencijalne oblasti: *i*) na negativnijim potencijalima se javlja oblast u kojoj se oksidiše slabo vezani CO_{ad} i koja se naziva predoksidaciona oblast³⁷ i *ii*) oblast potencijala u kojoj dolazi do oksidacije čvrsto adsorbovanog CO, a koja se naziva oblast aktiviranja. U predoksidacionoj oblasti brzina reakcije oksidacije CO je struktirno osetljiva reakcija sa redosledom katalitičke aktivnosti u nizu $Pt(111) < Pt(110) \leq Pt(100)$ ⁵⁷.

Predložen je reakcioni mehanizam za oksidaciju CO po Lengmir - Hinšelvud-u (Langmuir-Hinshelwood), u daljem tekstu L-H mehanizam:





uz pretpostavku da je (2.16) stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Ovaj reacioni mehanizam podrazumeva da je OH_{ad} nastao deprotonizacijom molekula vode i zasnovan je na pretpostavci da do adsorpcije OH^- iz rastvora ne dolazi u oblasti potencijala gde započinje oksidacija CO, već na višim potencijalima³⁸.

Do adsorpcije CO dolazi preferencijalno na terasama monokristalnih ravni, dok se adsorpcija OH_{ad} dešava na defektima i stepenicama^{38,39}.

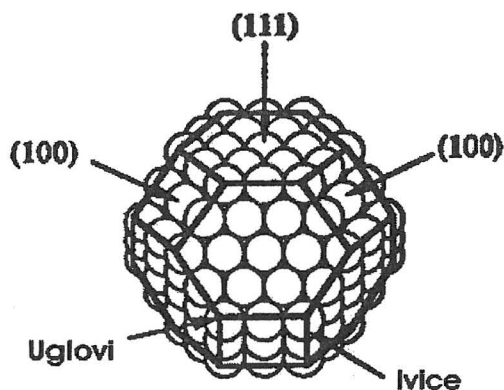
Kinetika oksidacije CO je izrazito zavisna od pH. Oksidacija CO je brža u alkalnom rastvoru u poređenju sa kiselim. Veća brzina reakcije u alkalnom rastvoru gde i je površinska pokrivenost OH_{ad} veća ukazuje da je L-H mehanizam ispravan. U rastvorima kiseline, gde dolazi do jake kompeticije između OH_{ad} i anjona, stepen pokrivenosti θ_{OH} je značajno smanjen u odnosu na alkalni rastvor pa je kinetika reakcije znatno inhibirana pri niskim pH. Stoga je objašnjenje uticaja pH na brzinu oksidacije CO na Pt(hkl), pH zavisna adsorpcija hidroksilnih anjona.

2.3. Platinski nanokatalizatori u oksidaciji metanola

Upotreba aktivnog uglja kao platinskog nosača početkom 70-ih godina prošlog veka, učinila je značajan napredak u tehnologiji gorivnih ćelija. Naime efektivna površina platine je sa $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kakva je bila kod platinskog crnog povećana na preko $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za platinu nanetu na aktivni ugalj. Najčešće se koriste dve metode za dobijanje platinskog katalizatora na ugljeničnom nosaču (u daljem tekstu Pt / C), a to su: *i*) impregnaciona metoda koja podrazumeva impregnaciju ugljeničnog nosača rastvorom platinske soli (H_2PtCl_6 u kiseljoj sredini ili $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ u alkalnoj sredini) za kojom sledi redukcija platine na povišenoj temperaturi i *ii*) koloidna metoda koja se sastoji u adsorpciji koloidne platine na ugljeničnom nosaču ili istovremena redukcija i adsorpcija koloidnog Pt oksida.

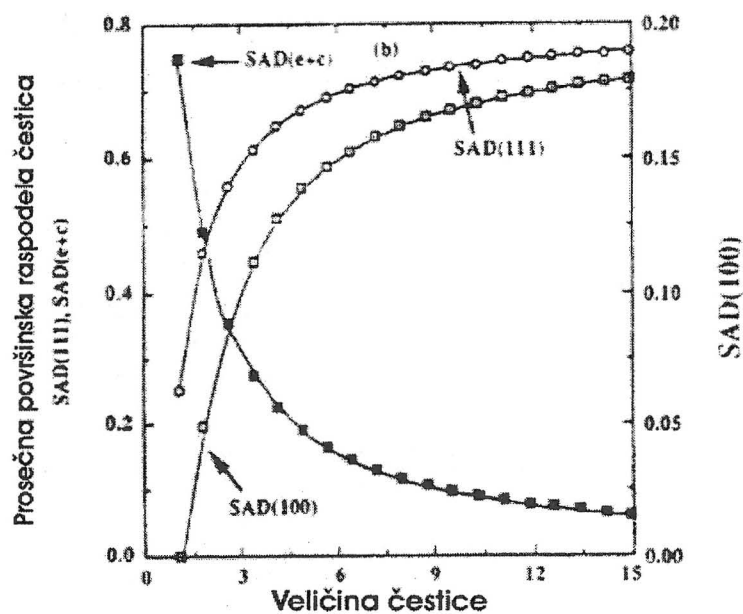
Da bi se ispitale metalne nanočestice i nanostruktura površine koriste se brojne tehnike kao što su IR spektroskopije, adsorpciona spektroskopija X-zraka, skenirajuća tunelirajuća mikroskopija (STM), UHV tehnike, nuklearna magnetna rezonanca (NMR) uključujući tu i elektrohemijske metode.

Ispitivanje strukture i osobina platinskih nanočestica na aktivnom uglju primenom tehnike transmisiona elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HRTEM) pokazuju da Pt nanočestice imaju pljosnat oblik i površinski centriranu strukturu (slika 2.5)⁵⁸.



Slika 2.5. Šematski prikaz platinske nanočestice

Distribucija Pt nanočestica zavisi od količine platine na aktivnom uglju: što je količina platine manja, niži je udeo većih čestica i prosečna veličine čestica. Na slici 2.6 pokazana je distribucija površinskih atoma kubooktaedarske strukture. Zapaža se da udeo atoma na uglovima i ivicama opada sa povećanjem veličine čestica.



Slika 2.6. Raspodela površinskih atoma platinskih nanočestica

U literaturi se može naći podatak da je optimalna veličina platinske čestice za reakciju oksidacije metanola oko 5 nm^{58,59,60,61}. Reaktivnost platinskih nanočestica u elektrooksidaciji metanola pod potenciostatskim uslovima je za vrlo kratko vreme ista kao na platini (50-200

ms), da bi zatim naglo opala⁵⁹. Veće trovanje nanočestica u odnosu na glatku platinu može se objasniti sporom oksidacijom CO_{ad}, mada je još uvek nerazjašnjeno da li je utvrđeni fenomen rezultat elektronskih ili geometrijskih efekata.

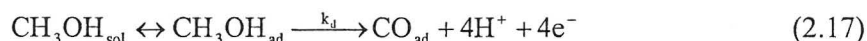
Brojni su problemi koji komplikuju interpretaciju rezultata dobijenih primenom komercijalnih katalizatora. Tu se pre svega misli na trovanje metala nečistoćama iz ugljeničnog materijala, široku distribuciju veličine čestica, aglomeraciju metala i dr. Aglomeracija smanjuje iskorišćenje metala, a takođe drastično menja reaktivnost zbog formiranja nanostrukture sa visokom koncentracijom graničnih zrna koji predstavljaju defekte, smanjuju atomsku gustinu, menjaju koordinacioni broj i međuatomsko rastojanje. Model nanoelektrode sadrže izolovane (nisu u aglomeratima) Pt nanočestice, koje imaju *i*) uzanu distribuciju veličine *ii*) stabilne su sa promenom potencijala *iii*) nema čvrsto adsorbovanih liganada na njihovoj površini *iv*) pričvršćene su za hemijski inertan, čist i neporozan ugljenični nosač.

Podaci o kinetičkim parametrima za reakciju oksidacije metanola na katalizatorima razvijene površine su u manjem broju zastupljeni u literaturi. Tako je na Pt / BP katalizatoru ispitivanje reakcije oksidacije metanola u 0,1 M HClO₄ pokazalo Tafelov nagib od 132 mV dek⁻¹ i red reakcije po metanolu 0,5 za koncentracije metanola 0,01- 0,1 M i 0 za koncentracije metanola 0,1 – 1 M⁶². Na Pt / C katalizatoru u istoj sredini dobijen je nagib Tafelove zavisnosti 80 mV dek⁻¹ i red reakcije po metanolu koji se menja od 0,5 do 0 za koncentracije metanola veće od 0,1 M, dok je red reakcije po H⁺ jonima – 0,6⁴³.

2.4. Bimetalni katalizatori u oksidaciji metanola

Bimetalni katalizatori za reakciju elektrooksidacije metanola najčešće predstavljaju platinu modifikovanu metalom koji zbog svoje oksofilnosti adsorbuju kiseonične čestice na nižim potencijalima, a pri tom ne inhibiraju adsorpciju metanola. To mogu biti atomi metala: Ru, Sn, Re, Os, Ge, Mo i drugi, mada najbolje rezultate pokazuje Pt-Ru katalizator, što je dokumentovano brojnim radovima^{38,49,63,64}. Elektrokatalitički efekat je ispitivan na legurama PtRu različitog sastava na Ru adsorbovanom na Pt(hkl), na elektrodeponovanom PtRu, na PtRu nataloženom na ugljenični nosač, a objašnjava se bifunkcionalnim mehanizmom delovanja. Naime, na atomima Pt adsorbuje se i dehidrogenizuje metanol, dok se na atomima Ru adsorbuju kiseonične čestice tj. OH_{ad} i to 200-300 mV negativno u odnosu na čistu platinsku površinu⁶³.

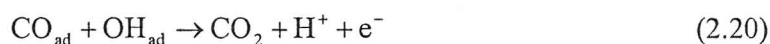
Prvi stupanj u reakciji oksidacije metanola na bimetalnom katalizatoru je adsorpcija molekula metanola praćena dehidrogenacijom uz nastanak CO_{ad} :



U reakciji disocijacije vode u kiseloj sredini ili u alkalnoj adsorpcijom hidroksilnih anjona, na atomima Pt i Ru nastaje OH_{ad} :



Na osnovu L-H rekcionog mehanizma ugljen-monoksid se oksidiše prema jednačini:



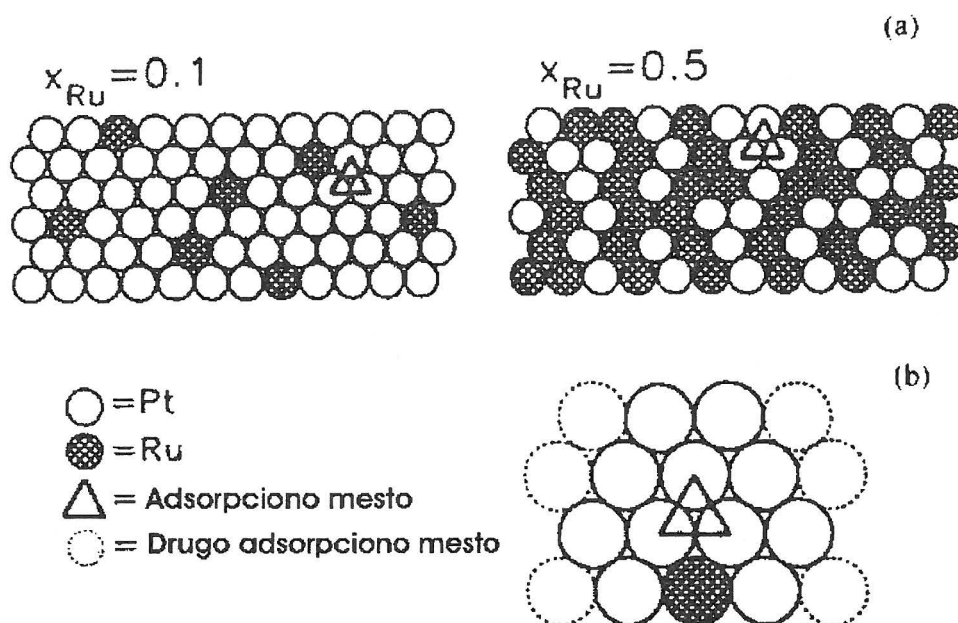
Prema Koperu³⁶ dešava se reakcija između CO adsorbovanog na atomima Pt i OH adsorbovanog na atomima Ru, tako da se poslednja jednačina eksplicitno može predstaviti kao:



Pretpostavlja se da CO_{ad} difuzijom dospeva do mesta na kojima su adsorbovane kiseonične čestice.

Stehiometrijski posmatrano za dehidrogenaciju molekula metanola potrebna su najmanje tri atoma Pt. Na slici 2.7 su šematski predstavljene legure sa mogućim aktivnim mestima za adsorpciju³⁷.

Optimalan sadržaj Ru u katalizatoru zavisi od temperature, oblasti potencijala i vrste bimetalnog materijala. Na sobnoj temperaturi Ru ne adsorbuje metanol, tako da se najbrža kinetika oksidacije metanola ostvaruje na elektrodi koja sadrži 10 at % Ru^{49,63}. IR merenja su pokazala da na temperaturama iznad 60⁰ C Ru postaje aktivan za disocijativnu hemisorpciju metanola. Prisutne su jake adsorpcione trake za CO u oblasti potencijala 0,4 - 0,8 V kao i za CO₂ u oblasti potencijala 0,2 - 0,8 V što ukazuje na veću reaktivnost ugljen-monoksida na bimetalnim elektrodama u odnosu na polikristalnu platinu⁶⁵. Najaktivniji bimetalni katalizator razvijene površine na 60⁰ C sadrži 30 at % Ru u leguri⁶³. Promena sastava katalizatora sa promenom temperature može se objasniti različitim kinetički odlučujućim stupnjem tj. sporim stupnjem. Na sobnoj temperaturi spori stupanj je adsorpcija / dehidrogenacija metanola, dok je na povišenoj temperaturi to reakcija između metanolskih i OH_{ad} čestica^{63,65}. U literaturi je kao kinetički odlučujući stupanj predložena i L-H reakcija⁶³.



Slika 2.7. Šematski prikaz površine legure različitog sastava sa mogućim adsorpcijskim mestima

Neznatan je broj radova u kojima su ispitivani kinetički parametri za oksidaciju metanola na PtRu nanostrukturnim katalizatorima. Na PtRu / C katalizatoru u 0,1 M HClO₄ utvrđen je red reakcije po metanolu 0,5 i po H⁺ jonima -0,5; Tafelov nagib od ~ 120 mV dek⁻¹ daje mogućnost da reakcija između metanolskih čestica adsorbovanih na Pt i Ru-OH_{ad} bude predložena kao kinetički odlučujući stupanj⁶⁶.

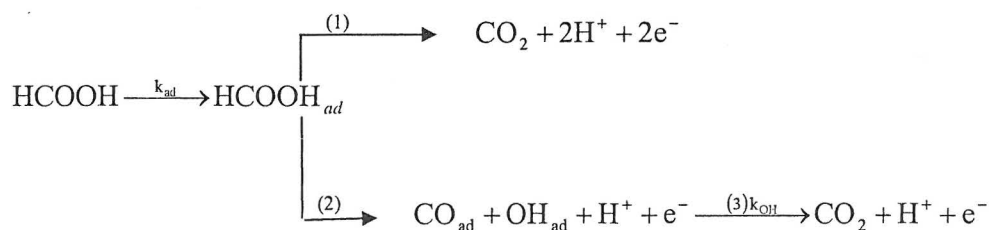
Još jedan primer bimetalnog katalizatora je platinska elektroda bilo monokristalna ili polikristalna modifikovana adsorbovanim atomima rutenijuma u procesu depozicije. Sam proces taloženja obuhvata elektrohemijско taloženje, spontano taloženje i metode taloženja u vakuum koje mogu biti fizičke i hemijske. Elektrohemijско taloženje se najčešće ostvaruje iz smeše rastvora RuCl₃ ili Ru(NO)(NO₃)₃ u H₂SO₄ ili HClO₄ na određenom potencijalu. Elektrohemijско taloženje plemenitog metala na substratu od plemenitog metala najčešće ima trodimenzioni karakter. STM ispitivanja koja daju informacije o morfologiji površine su pokazala da se elektrohemijским i spontanim taloženjem Ru na Pt(111) ravni formiraju strukture prečnika 2 – 5 nm što odgovara deponovanim rutenijumskim ostrvima^{67,68}. To je ujedno i optimalna veličina ostrva jer tada postoji odgovarajući odnos u broju Pt-Ru parova na kojima se dešava oksidacija CO_{ad} sa brojem Pt atoma koji su potrebni za adsorpciju metanola. Spontanim taloženjem se ostvaruje stepen pokrivenosti površine Ru od oko 0,25 monoslojeva, dok se elektrodepozicijom dobija oko 0,70 monoslojeva^{67,68}. Nedostatak elektrohemijskog

taloženja je nukleacija admetala na stepenicama i defektima zbog čega se otežano postiže uniformna pokrivenost površine⁶⁹. Primena platinskih elektroda modifikovanih atomima rutenijuma u procesu depozicije za reakciju oksidacije metanola je pokazala da su sve one manje aktivne od PtRu legure. Homogena raspodela Pt – Ru mesta koja je prisutna kod legure omogućava za faktor tri veće struje oksidacije metanola u odnosu na spontano adsorbovane Pt(111)/Ru elektrode koje imaju strukturu ostrva⁶⁹. Reakcija oksidacije metanola na niskoindeksnim ravnima platine modifikovanim atomima Ru ispitivana je sa aspekta strukturne osetljivosti reakcije pri čemu je pokazano da je Pt(111)/Ru najaktivnija elektroda u ispitivanoj reakciji dok je Pt(100)/Ru elektroda neaktivna⁷⁰. Od kinetičkih parametara mogu se naći vrednosti Tafelovog nagiba 60 mV dek⁻¹ na Pt(110)/Ru, Pt(100)/Ru i polikristalnoj Pt/Ru, dok na Pt(111)/Ru nagib od 60 mV dek⁻¹ na 0,30 V prelazi u 200 mV dek⁻¹. Smatra se da Tafelov nagib nema uobičajno kvantitativno značenje zato što se sastav Pt/Ru površine menja sa potencijalom zbog promene valentnog stanja rutenijuma, mada zavisi i od površinske koncentracije otrova i reaktivnih intermedijera⁷⁰.

2.5. Reakcija oksidacije mravlje kiseline

Vodeni rastvor mravlje kiseline je potencijalno gorivo u gorivom spregu. Mravlja kiselina, naročito kada je rastvorena u vodi je neeksplozivna, zbog čega se njome lako rukuje i distribuira, za razliku od vodonika. Ona, međutim ima niži sadržaj energije u odnosu na vodonik i metanol. Skorija istraživanja pokazuju da je mravlja kiselina dobra alternativa kao gorivo u malim gorivim spregovima. Više podataka u literaturi se može naći o elektrokatalitičkoj oksidaciji mravlje kiseline sa fundamentalnog aspekta. Oksidacija mravlje kiseline je proučavana na polikristalnoj platini, na monokristalima Pt, Pd, Au, na površini modifikovanoj adatomima kao što su Bi, Pd, Sb, As, Se, Te⁷¹.

Reakcija elektrooksidacije mravlje kiseline do CO₂ na Pt i platinskoj grupi metala u kiseloj sredini dešava se uz izmenu dva elektrona po mehanizmu dvostrukog puta koga su predložili Kapon i Parsons³³

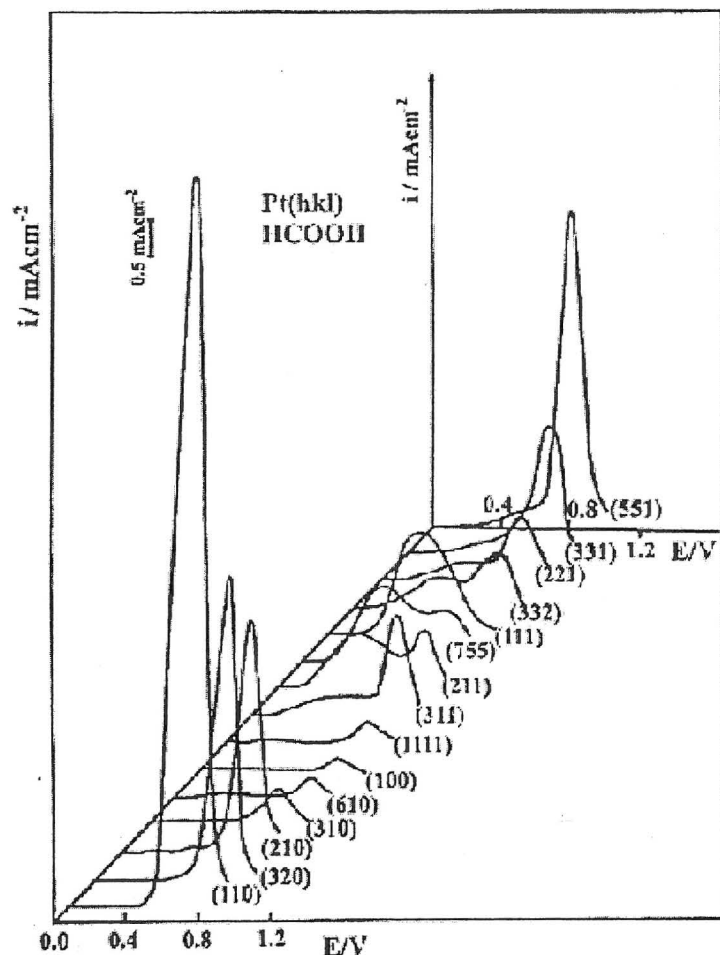


Ova reakciona šema podrazumeva adsorpciju mravlje kiseline (k_{ad}) za kojom sledi nefaradejski proces dehidracije HCOOH i formiranje hemisorbovanog "otrova" (reakcija 2) koji je u kompeticiji sa dehidrogenacijom (reakcija 1). Dehidrogenacija HCOOH je direktan put koji se dešava preko jednog ili više reaktivnih intermedijera. Brzina ovog stupnja je određena stepenom pokrivenosti površine česticama kao što su: H_{upd} , anjoni, OH_{ad} i čestice "otrova".

Smatra se da je *in-situ* IR spektroskopsko ispitivanje oksidacije mravlje kiseline jedna od najuspešnije primenjivanih spektroskopskih metoda u modernoj elektrohemiji. Kao glavni "otrov" identifikovan je adsorbovani $CO^{10,72}$. Pored toga što se CO_{ad} ponaša kao blokirajuća čestica može da reaguje i kao intermedijer kada se deo CO_{ad} oksidiše do CO_2 . Aktivni oksidans na površini je najverovatnije adsorbovani OH ili aktivirana voda (H_2O_{ad}). Adsorpcija kiseoničnih čestica je u kompeticiji sa adsorpcijom anjona, tako da je brzina reakcije oksidacije CO_{ad} (k_{ox}) određena osetljivom ravnotežom između konstanti brzina reakcija 1, 2 i 3. Međusobna zavisnost prikazanih reakcionih stupnjeva kao i kompeticija za adsorpciona mesta između reaktanata i intermedijera čini da je proces na površini elektrode vrlo složen, a pod izvesnim eksperimentalnim uslovima može doći do prelaska linearne u nelinearnu kinetiku tj. do pojave oscilacija³⁸.

Kao intermedijere u elektrooksidaciji mravlje kiseline, a na osnovu elektrohemijskih merenja, Kapon i Parsons su predložili $COOH_{ad}$ kao reaktivni intermedijer i COH_{ad} kao otrov³³. Na osnovu DEMS merenja kao inhibirajuće čestice predloženi su COH ili HCO⁷³. IR spektroskopske tehnike ukazuju na prisustvo CO_{ad} kao blokirajuće čestice^{5,38,74}. Novija ispitivanja primenom SEIRAS tehnike su ukazala na prisustvo formijatne čestice ($HCOO_{ad}$) koja je predložena kao reaktivni intermedijer⁷⁴.

Elektrooksidacija mravlje kiseline je strukturno osetljiva reakcija^{12,75,76}. Pokazano je da među niskoindeksnim ravnima platine reakcija najpre započinje na (111) ravni koja se ujedno i najmanje truje⁷⁵ (slika 2.8). Ravni (100) i (110) su blokirane do visokih potencijala pri čemu je najveći efekat trovanja primećen na (100) ravni. Oksidacija mravlje kiseline na visokoindeksnim ravnima zavisi od orijentacije terasa i stepenica, kao i od gustine stepenica. Pokazano je da uvođenje stepenica (111) orijentacije u (100) ili (110) ravni smanjuje trovanje ovih površina te da sa povećanjem gustine stepenica aktivnost elektroda povećava.



Slika 2.8. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,3 M HCOOH na niskoindeksnim ravnima platine u 0,1 M HClO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$ ⁷⁵.

Niskoindeksna ravan (110) ima najnižu vrednost energije aktivacije od $\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$, za njom sledi (111) ravan kod koje je izračunata vrednost $\sim 26 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je na ravani (100) određena vrednost energije aktivacije $\sim 32 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁷⁷

Efekat stvaranja otrova je na Pt(111) ravni je dokumentovan FTIR studijama⁷⁰. Formiranje CO_{ad} u reakciji dehidrogenacije HCOOH započinje na 0,15 V, pri čemu se θ_{CO} povećava do $\sim 0,45 \text{ V}$ kada se ostvaruje maksimalan $\theta_{\text{CO}} = 0,35$. Na potencijalima koji su negativniji od 0,15 V nisu mogući dehidrogenacija ili dehidratacija zbog inhibirajućeg efekta H_{upd}⁷⁸. Oksidativno uklanjanje CO_{ad} započinje na potencijalima $E > 0,45 \text{ V}$, dok na 0,6 V nestaje FTIR traka za CO i tada neproreagovali OH_{ad} postaje blokirajuća čestica. Smatra se da je maksimalna brzina oksidacije HCOOH na potencijalima gde je oksidativno uklanjanje CO_{ad} optimizovano odgovarajućim θ_{OH} . Na nižim potencijalima CO_{ad} blokira površinu, da bi

u oblasti potencijala gde su prisutne OH_{ad} čestice CO_{ad} postao reaktivni intermedijer. Anjoni nosećeg elektrolita kao i H_{upd} imaju samo blokirajući efekat jer sprečavaju adsorpciju HCOOH i OH_{ad} ³⁸.

Neznatan je broj radova u literaturi koje se bave ispitivanjem kinetike elektrooksidacije mravlje kiseline na nanostrukturnim platinskim elektrodama. Potenciodinamička merenja elektrooksidacije mravlje kiseline na mezoporoznoj Pt elektrodi u 0,5 M H_2SO_4 na 333 K u oblasti potencijala do 0,65 V pokazuju poklapanje anodnog i katodnog svipa tj. neznatno trovanje što čini ovu elektrodu praktično primenljivom⁷⁹. Dobijena je vrednost Tafelovog nagiba $\sim 130 \text{ mV dek}^{-1}$ na povišenoj temperaturi zbog čega je kao spori stupanj predložena reakcija dehidrogenacija HCOOH i nastanak nestabilnog intermedijera COOH_{ad} . Izračunata je energija aktivacije od $\sim 45 \text{ kJ mol}^{-1}$ i red reakcije po HCOOH koji je $\sim 0,5$ u oblasti koncentracije od 0,02 do 1 M HCOOH , pri čemu za dalje povećanje koncentracije reaktanta struje oksidacije opadaju. Slična pojava je primećena u elektrooksidaciji mravlje kiseline na Pt / C elektrodi⁸⁰, kao i na Bi-Pt(111) elektrodi za $c(\text{HCOOH}) > 0,25 \text{ M}$ ⁸¹.

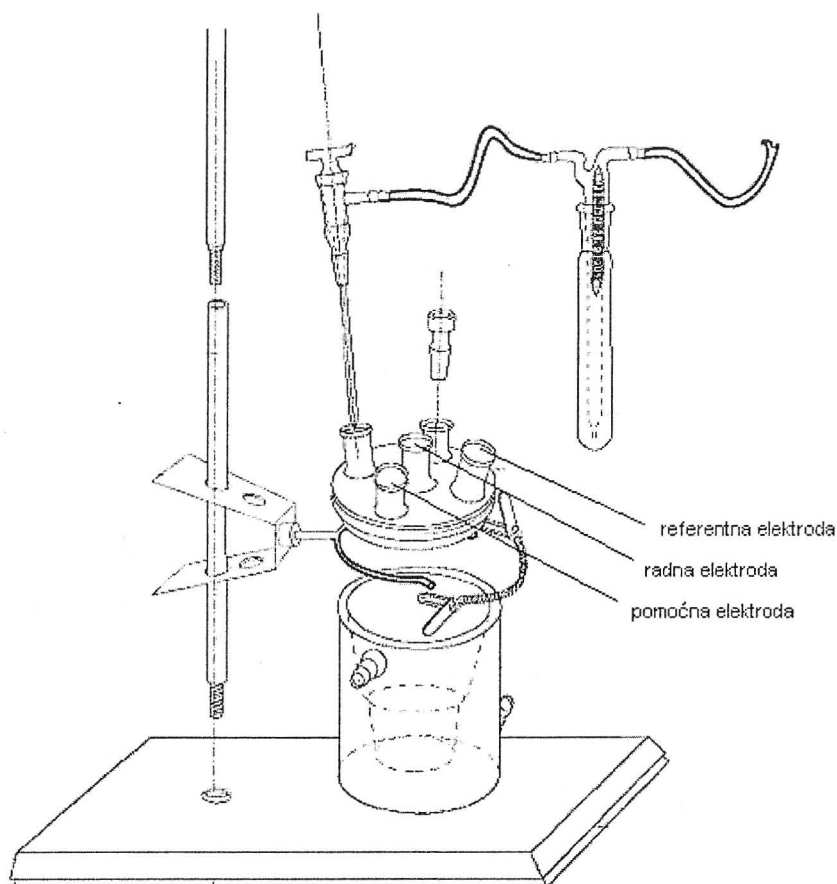
Mnogobrojni su primeri u literaturi gde je površina platine modifikovana adatomima ili ireverzibilno adsorbovanim atomima metala kao što su Bi, Pd^{68,72,82}. Povećana aktivnost modifikovane površine se objašnjava efektom trećeg tela tj. efektom grupe u smislu sprečavanja trovanja površine hemisorbovanim CO.

Hronoamperometrijska merenja na leguri PtRu koja sadrži 50 at % Ru su pokazala posle 15 min pet puta veće struje oksidacije mravlje kiseline u odnosu na Pt elektrodu. To je optimalan sastav legure za oksiaciju HCOOH kao i za oksidaciju CO_{ad} ukazujući tako da je mehanizam delovanja Ru u obe reakcije isti. Reč je o bifunkcionalnom mehanizmu gde se na Pt dešava dehidrogenacija HCOOH , a na Ru dehidratacija HCOOH i nastanak CO_{ad} . Na atomima Ru se takođe adsorbuju OH_{ad} čestice. Povećanje brzine oksidacije mravlje kiseline na bimetalnom katalizatoru na $E > 0,50 \text{ V}$ ostvaruje se zbog povećane brzine oksidacije CO_{ad} . Bimetalni katalizatori skoro da ostvaruju autokatalitičku oksidaciju CO_{ad} zato što obezbeđuju minimalno potreban θ_{OH} . Pod potenciodinamičkim uslovima u oblasti potencijala 0,5 – 0,7 V dobijen je $\theta_{\text{CO}} = 0,1$ monosloja (0,5 monoslojeva je na Pt elektrodi). U literaturi se ne mogu pronaći podaci o kinetičkim parametrima za oksidaciju mravlje kiseline na nanostrukturnim bimetalnim katalizatorima.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Rastvori, gasovi i elektrodni materijali

U elektrohemijским merenjima korišćena je elektrohemijška ćelija sa plaštom za termostatiranje, prikazana na slici 3.1. Pre svakog merenja ćelija je čišćena u ključaloj destilovanoj vodi tokom 90 minuta.



Slika 3.1. Šematski prikaz elektrohemijške ćelije

Pre početka eksperimenta rastvoreni kiseonik iz rastvora je uklanjan zasićenjem rastvora azotom. Tokom eksperimenta azot je strujao iznad rastvora. Zasićena kalomelova elektroda (ZKE) je korišćena kao referentna elektroda, dok je kao pomoćna elektroda upotrebljavana platinska žica. Za termostatiranje rastvora korišćen je termostat Haake- DC10-e. Od hemikalija su korišćene koncentrovana perhlorna, HClO_4 (p.a. čistoće ili ultra čista u

nekim eksperimentima) i sumporna kiselina, H_2SO_4 , natrijum hidroksid, NaOH , metanol, CH_3OH i mravlja kiselina, HCOOH . Sve hemikalije su p.a čistoće od Merck proizvođača. Za pripremu elektrolitičkih rastvora upotrebljavana Millipore 18 $\text{M}\Omega$ cm voda.

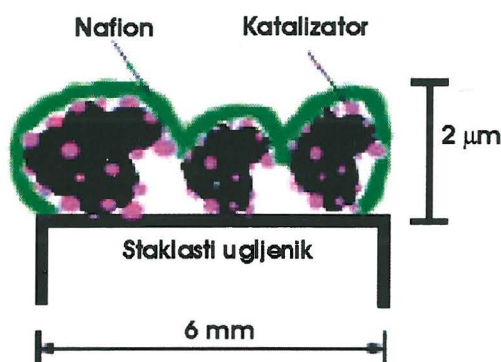
Kao elektrodni materijali korišćeni su monokristalni uzorci platine (111) prečnika 1,09 cm, (100) prečnika 0,99 cm, (110) prečnika 1,2 cm i prečnika 0,80 cm (332), koji su nabavljene od Metal Crystals and Oxides Ltd. (Cambridge, UK), zatim polikristalna platina prečnika 0,70 cm i nanokatalizatori platine sastava 47,5 mas % platine (u daljem tekstu Pt / C) i legure platina – rutenijum sastava 54 mas % legure koja prema specifikaciji proizvođača sadrži Pt i Ru u odnosu 2:3. (u daljem tekstu Pt-Ru / C). Ovi nanostrukturni katalizatori su dispergovani na aktivnom uglju kao nosaču čija je svrha da spreči neželjenu pojavu aglomeracije nanočestica. Pt / C i Pt-Ru / C su komercijalni katalizatori koje je proizvela Tanaka Precious Metals Group (Kikinzoku Internationl K.K). Kao podloga za nanošenje nanokatalizatora korišćen je staklasti ugljenik prečnika 0,60 cm koji je najpre poliran vodenom suspenzijom Al_2O_3 granulacije 1 - 0,05 μm posle čega je ispiran nekoliko minuta u čistoj vodi u ultra zvučnom kupatilu. Zatim se staklasti ugljenik odmašćuje stajanjem u 3 M rastvoru NaOH i koncentrovanoj H_2SO_4 nekoliko minuta posle čega se ispira u čistoj vodi.

Monokristalni uzorci platine su pre svakog merenja pripremani po Klavilijeovoj (Clavilier) metodi⁶ koja podrazumeva žarenje u vodonik – vazduh plamenu oko 30 minuta na približno 1100° C. Užarena elektroda se zatim hladi u struji vodonika u kvarcnoj cevi oko 1 minut. Posle hlađenja na još toplu površinu elektrode stavi se kap vode čime se sprečava kontaminacija površine platine nečistoćama iz vazduha. Elektroda se zatim prenosi u elektrohemijsku ćeliju sa osnovnim elektrolitom.

Polikristalna platina je u konfiguraciji rotirajuće disk elektrode. Na početku eksperimenta površina polikristalne platine je polirana vodenom suspenzijom Al_2O_3 granulacije 1 - 0,05 μm posle čega je ispirana nekoliko minuta u čistoj vodi u ultrazvučnom kupatilu.

Kao model bimetalnog PtRu katalizatora (u daljem tekstu Pt / Ru) korišćena je polikristalna platina modifikovana adatomima rutenijuma u procesu elektrohemijskog taloženja na potencijalima pozitivnijim od ravnotežnog. Pošto je polikristalna platinska elektroda ispolirana na opisani način, uronjena je u rastvor koji sadrži 5 mM RuCl_3 u 0,1 M H_2SO_4 na potencijalu iz oblasti dvosloja ($E_{\text{in}} = 0,1$ V (ZKE)). Posle 2 s potencijal je prebačen na $E_{\text{dep}} = - 0,2$ V (ZKE) gde je u vremenskom intervalu od 5 minuta taložen rutenijum iz rastvora. Posle toga se elektroda ispira tri puta destilovanom vodom i uranja u rastvor osnovnog elektrolita koji se nalazi u drugoj elektrohemijskoj ćeliji.

Nanokatalizatori Pt / C i Pt-Ru / C pripremani su po sledećoj proceduri: najpre se napravi vodena suspenzija katalizatora koja sadrži 0,73 mg Pt / C katalizatora u 1 ml vode odnosno 0,47 mg Pt-Ru / C katalizatora u 1 ml vode, zatim se vodena suspenzija katalizatora posle dva sata provedenih u ultra zvučnom kupatilu nanosi na staklasti ugljenik kao substrat. Tako se ostvaruje konstantna količina metala na površini staklastog ugljenika od $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ i $15 \mu\text{g}_{\text{leg}} \text{cm}^{-2}$. Posle sušenja u struji azota na sobnoj temepraturi sloj katalizatora je prekriven sa 20 μl vodenog rastvora Nafiona (odnos Nafiona i vode je 1: 160) čija je uloga da zalepi sloj katalizatora na površinu substrata. Posle ponovnog sušenja u struji azota na sobnoj temperaturi ostvarena je debljina sloja Nafiona od oko $0,2 \mu\text{m}$. Ovim je završena procedura pripreme nanokatalizatora i elektroda se uranja u elektrolit kroz koji je predhodno propušan azot. Na slici 3.2 je prikazana upošćena šema nanostrukturnog katalizatora nanešenog na podlogu od staklastog ugljenika.



Slika 3.2. Šematski prikaz nanostrukturnog katalizatora sa slojem Nafiona na nanetog na staklasti ugljenik

Kvalitet pripremljenih monokristalnih površina testiran je tehnikom ciklične voltametrije koja za svaku ravan daje karakterističan oblik voltamograma. Film nanokatalizatora takođe je prvo karakterisan cikličnom voltametrijom kako bi se utvrdila reproduktivnost nanošenja katalizatora, a u slučaju Pt / C katalizatora da bi se odredila i realna površina platinskih čestica.

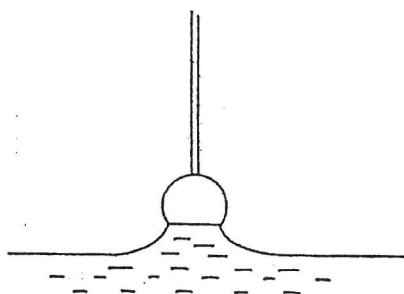
Svi rezultati su predstavljeni na jednoj od dve referentne elektrode: na skali reverzibilne vodonične elektrode (RHE) ili na skali zasićene kalomelove elektrode (ZKE).

Gustine struja na platinskom nanokatalizatoru su date po realnoj površini koja je određena na način opisan u delu 4.2.2.1. Aktivnost nanostrukturnog Pt-Ru / C katalizatora je izražena kao struja po jedinici mase legure tj. kao masena aktivnost.

3.2. *Elektrohemijske metode merenja*

U okviru elektrohemijskih merenja sa monokristalima platine kao i sa rotirajućom disk elektrodom (RDE) korišćene su metode ciklične voltometrije, potenciodinamička merenja sa brzinom promene potencijala od 50 mV s^{-1} i kvazi stacionarna merenja sa brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} uz korišćenje potenciostata PAR model 273, Princeton Applied Research i rotatora Pine model ASR. Brzine rotacije su se kretale od 0 do 3600 o min^{-1} .

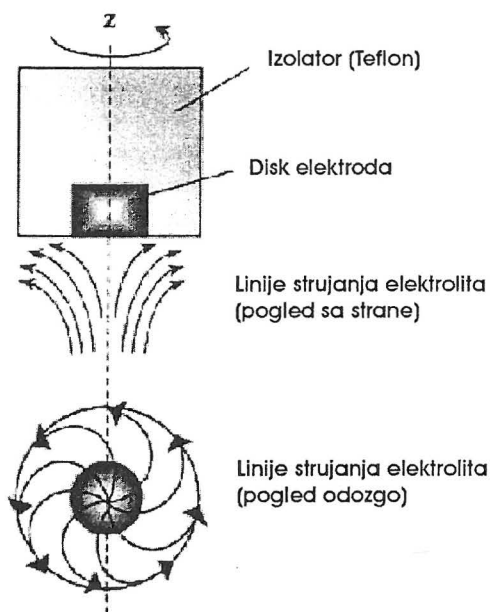
Eksperimenti sa monokristalnim platinskim elektrodama rađeni su menisk tehnikom⁸³, pri čemu je samo čeona površina elektrode u kontaktu sa elektrolitom (slika 3.3). Elektroda se uranja u rastvor na potencijalu iz oblasti dvosloja jer tu nema faradejskog procesa. Snimanje se započinje u negativnom smeru promene potencijala kako bi se sa površine uklonio adsorbovani oksid nastao termičkim putem. Prvi ciklus se snima u pozitivnom smeru promene potencijala.



Slika 3.3. Menisk tehnika

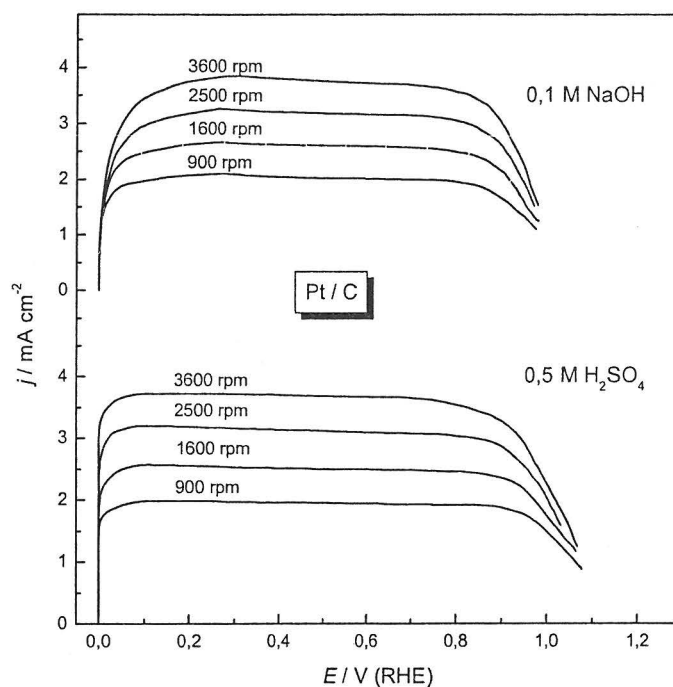
U eksperimentima sa polikristalnom platinom i nanostrukturnim katalizatorima korišćena je metoda rotirajuće disk elektrode. Ova metoda spada u tzv. hidrodinamičke metode koja uključuje konvektivan transport mase od i prema elektrodi rotacijom elektrode. Jedna od najvažnijih prednosti hidrodinamičke metode je da brzina konvektivnog transfera mase ka elektrodi po veličini prevazilazi kinetiku procesa difuzije, što dovodi do toga da je relativni doprinos transfera mase u odnosu na transfer naelektrisanja u ukupnoj kinetici procesa mnogo manji nego u slučaju difuzije kod stacionarnih elektroda. Na slici 3.4 je dat

šematski prikaz rotirajuće disk elektrode. Rotirajuća disk elektroda (RDE) se sastoji iz glatke cilindrične elektrode koja je utisnuta u izolacioni materijal, dok je samo čeona površina izložena elektrolitu. Normala na površinu, na slici označena sa z predstavlja osu rotacije. Za vreme rotacije elektroda deluje kao pumpa, usisavajući elektrolit na površinu i radijalno ga vraćajući u rastvor.

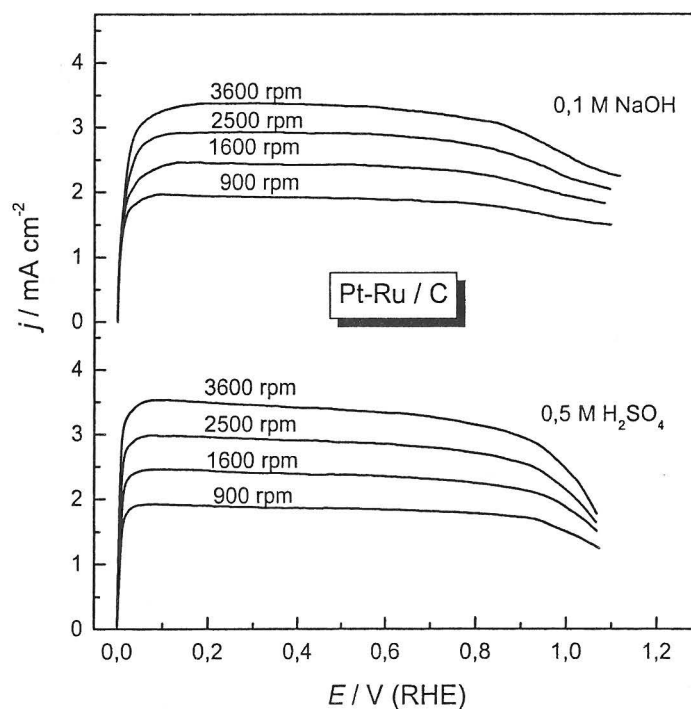


Slika 3.4. Šematski prikaz rotirajuće disk elektrode sa oblikom linija strujanja elektrolita (pogled sa strane i odozgo) u okolini diska.

Da bi se proverio otpor transportu mase kroz sloj Nafiona snimane su polarizacione krive pri različitim brzinama rotacije elektrode za reakciju oksidacije vodonika u rastvoru zasićenim vodonikom ($p_{H_2} = 1 \text{ atm}$). Rezultati u alkalnoj i kiseljoj sredini na katalizatorima razvijene površine prikazani su na slikama 3.5 i 3.6).



Slika 3.5. Polarizacione krive oksidacije vodonika na Pt / C katalizatoru za različite brzine rotacije elektrode u alkalnoj i kiseljoj sredini; $T = 295 \text{ K}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.



Slika 3.6. Polarizacione krive oksidacije vodonika na Pt-Ru / C za različite brzine rotacije elektrode u alkalnoj i kiseljoj sredini; $T = 295 \text{ K}$, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Ukupna gustina struje (j) za reakciju elektrooksidacije vodonika na rotirajućoj disk elektrodi prekrivenoj polimernim filmom određena je kinetičkom gustom struje (j_{kin}), graničnom difuzionom strujom za difuziju u rastvoru ($j_{dif,r}$) i graničnom difuzionom strujom za difuziju kroz film ($j_{dif,f}$), a data je izrazom:

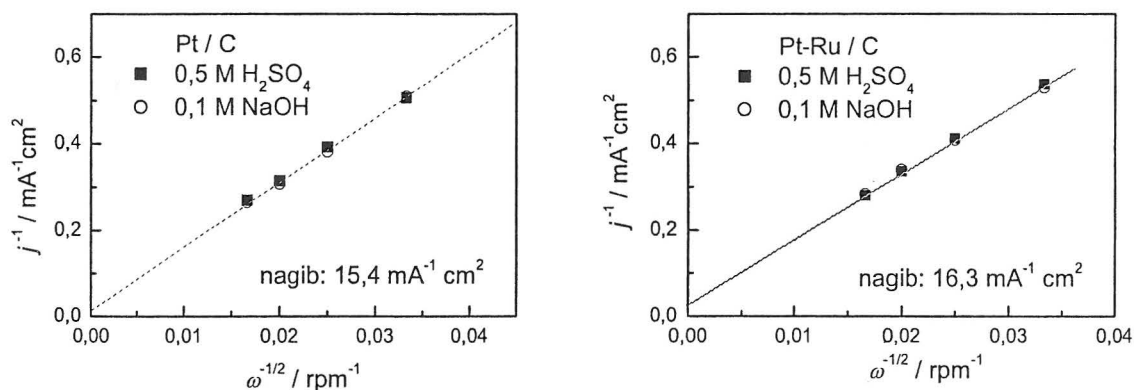
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{dif,r}} + \frac{1}{j_{dif,f}} \quad (3.1)$$

Maksimalna vrednost struje predstavlja graničnu difuzionu struju:

$$\frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_{dif,r}} + \frac{1}{j_{dif,f}} \quad (3.2)$$

pri čemu je prema Levičevoj jednačini $j_{dif,r} = B \omega^{1/2}$, a $j_{dif,f} = nFD_f c_f / \delta_f \neq f(\omega)$.

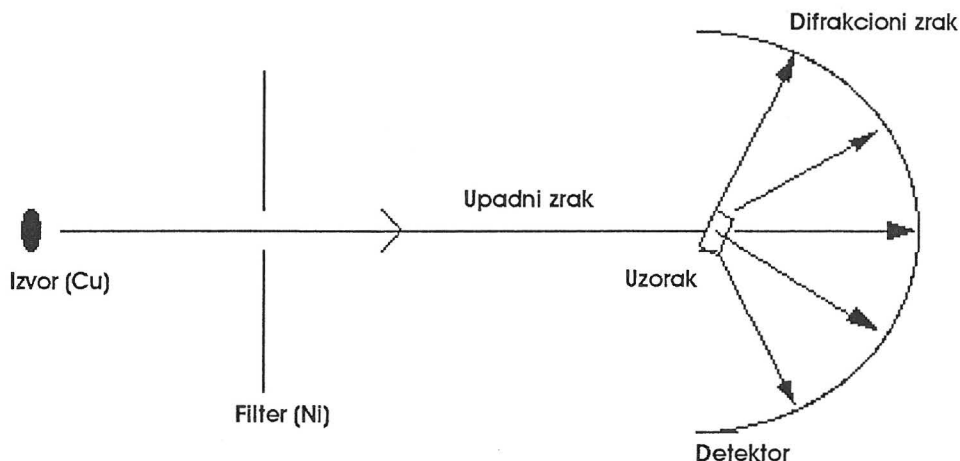
U predhodnom izrazu B označava Levičevu konstantu koja zavisi od koeficijenta difuzije D , kinematičkog viskoziteta tečnosti ν i koncentracije reaktanta u unutrašnjosti rastvora c_0 tj. $B = 0,62nFc_0D^{2/3}\nu^{-1/6}$. Granična difuzionu struja određena je samo brzinom rotacije elektrode, a zavisnost Levič - Kuteckog $1/j_L - 1/\omega^{1/2}$ na potencijalu $E = 0,3$ V daje pravu liniju sa malim odsečkom (slika 3.7) što ukazuje na tanak polimerni film. Međutim pošto reakcije oksidacije metanola i mravlje kiseline nisu difuziono kontrolisane difuzija kroz polimerni film ne predstavlja problem u tumačenju eksperimentalnih rezultata tj. može se zanemariti. Eksperimentalno određene vrednosti za Levičevu konstantu B na katalizatorima razvijene površine slažu se sa računskom vrednošću ($B = 6,54 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$) koja je dobijena na polikristalnoj platini u 0,5 M H_2SO_4 za $D = 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, $\nu = 1,07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ i $c_0 = 7,14 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 3.7. Zavisnost j^{-1} od $\omega^{-1/2}$ u alkalnoj i kiseljoj sredini na katalizatorima razvijene površine.

3.3. Fizička karakterizacija elektrode

Fazni sastav i veličina kristalita ispitivanih nanostrukturnih katalizatora određivana je tehnikom difrakcije X – zraka (XRD). Na slici 3.8 je prikazan princip rada ove tehnike.



Slika 3.8. Princip rada XRD tehnike

Korišćen je Siemens D5005 difraktometar (Bruker – AXS, Germany) opremljen sa $\text{CuK}\alpha$ izvorom koji radi na 40 mA i 40 KV i grafitnim monohromatorom. Spektri su određivani u 2θ opsegu od 10° do 135° , a skok skeniranja $\theta - \theta$ je bio $0,04 / 10$ s. Za obradu podataka je korišćen komercijalni softver (EVA) kako bi se otklonio uticaj podloge i izmerio integral širine izdvojenih refleksija. Veličina kristalita je određivana na dva načina:

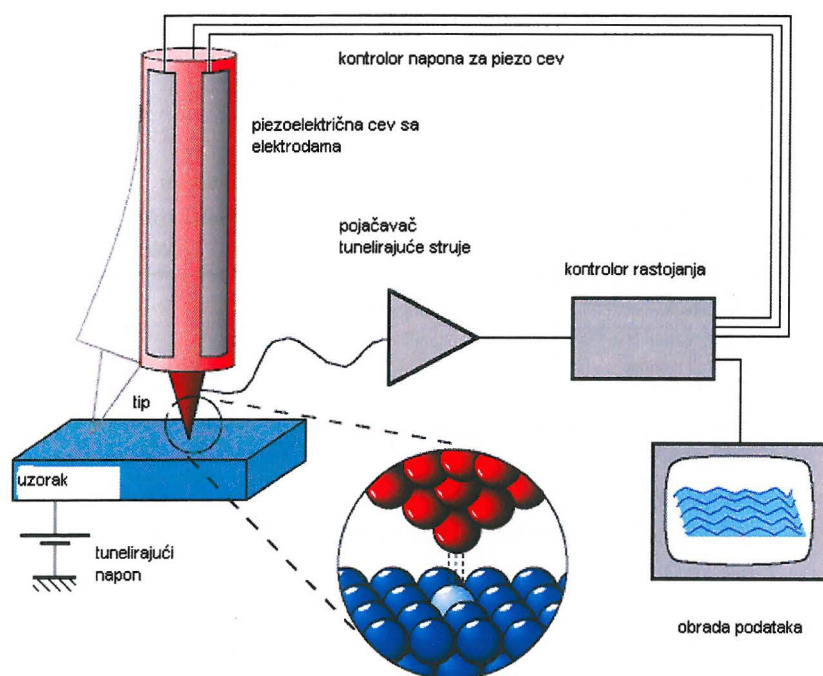
- i) Korišćenjem Šererove (Sherrer) metode, a na osnovu jednačine:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (3.3)$$

gde je d prosečna veličina čestice u nm, λ je talasna dužina X – zraka i iznosi 0,154056 nm, θ je ugao na visini maksimuma pika, a $B_{2\theta}$ je širina poluvisine pika izražena u radijanima.

- ii) Korišćenjem TOPAS programa (Bruker – AXS, Germany) koji određuje strukturu na osnovu Rietveld – ovog poravnanja. Za modelovanje oblika pika upotrebljavan je Fundamental Parameters Approach (FPA).

Morfologija površine elektrode danas se sve češće ispituje skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM) i mikroskopijom atomskih sila (AFM). Metoda STM – a, koja je šematski prikazana na slici 3.9, se zasniva na korišćenju provodne igle tzv. tipa koji se postavlja na malo rastojanje od površine uzorka. Pri malim rastojanjima koja iznose 0,5 – 1 nm elektroni prolaze kroz oblast između vrha tipa i površine uzorka. Razlika potencijala između tipa i uzorka koja se na početku merenja zadaje dovodi do pojave struje tuneliranja. Atomska rezolucija potiče od uzanog toka tunelirajućih elektrona koji se javljaju između nekoliko atoma na vrhu tipa i nekoliko atoma na površini elektrode. Vrednost prednapona koji se na početku zadaje kreće se od nekoliko milivolti do nekoliko volti, dok je struja tuneliranja od nekoliko nanoampera do nekoliko pikometara. Ove parametre treba prilagoditi kako bi se dobila optimalna slika površine elektrode. Sam uređaj najčešće radi u uslovima konstantne struje tuneliranja. Tokom rada mikroskop pomera tip po površini elektrode održavajući struju tuneliranja konstantnom. Pri radu uređaja u uslovima sa konstantnom visinom tip se održava na prethodno odabarnoj visini, pri čemu se beleže varijacije u struji tuneliranja.

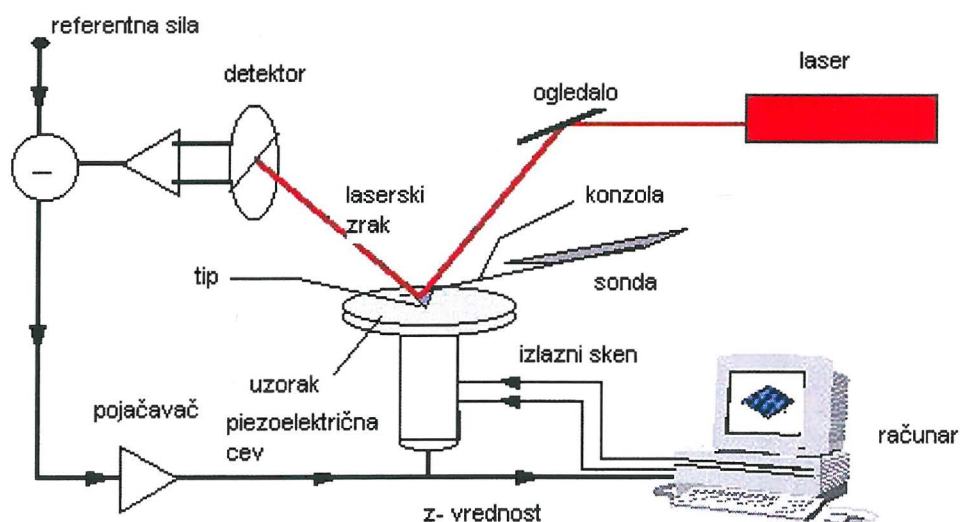


Slika 3.9. Princip rada STM tehnike

STM slike u ovom radu su dobijene na sobnoj temperaturi i na vazduhu korišćenjem SPM mikroskopa (NanoScope E, Digital Instruments). Upotrebljeni su uslovi konstantne

visine tipa. Tip koji je korišćen bio je izrađen od legure Pt – Ir. Uređaj je bio podešen tako da je postavna tačka struje I_t iznosila 1 – 3 nA, dok je zadati prednapon V_b bio -300 mV.

AFM tehnika (slika 3.10) omogućava dobijanje topografskih slika površine elektrode u visokoj rezoluciji, kao i lokalna merenja sile u zavisnosti od rastojanja između tipa i površine. Prednost ove tehnike je mogućnost analiziranja provodnih i neprovodnih uzoraka, jer za razliku od STM- a ne koristi struju tuneliranja za kontrolisanje udaljenosti tipa od površine uzorka. Rad AFM uređaja se zasniva na merenju sile između površine uzorka i vrha tipa koji se nalazi na kraju fleksibilne konzole. U osnovnom obliku rada uređaja dolazi do savijanja konzole tokom skeniranja što je posledica sile interakcije između površine uzorka i tipa.



Slika 3.10. Princip rada AFM tehnike

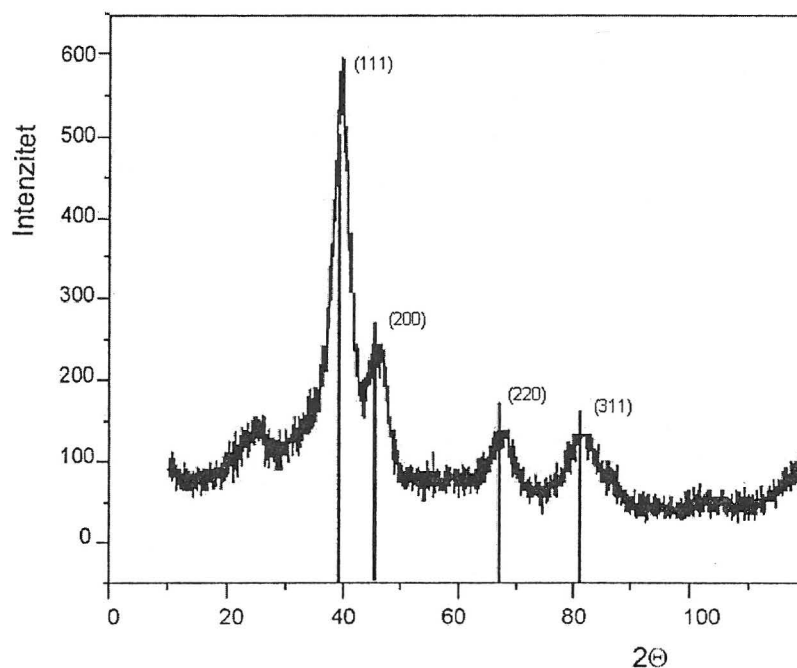
AFM slike u ovom radu su dobijene korišćenjem SPM mikroskopa sa konzolom od silicijum nitrida pri konstantnoj sili od $0,06 \text{ N m}^{-1}$.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Fizička karakterizacija katalizatora

Strukturne osobine katalizatora koje postoje na atomskoj skali, u ovom radu su određivane primenom mikroskopskih tehnika kao što su: AFM i STM i upotrebom spektroskopske tehnike, a to je XRD. Veličina, oblik i način taloženja katalizatora su parametri koji karakterišu sposobnost elektrode za elektrohemijsku reakciju. AFM i STM metodama se određuje topografija elektrode. Merenja difrakcije X- zraka omogućuju utvrđivanje prosečne veličine kristalita i faznog sastava ispitivanih katalizatora. Zahvaljujući informacijama koje pružaju tehnike za fizičku karakterizaciju površine moguće je uspostaviti korelaciju između veličine platinske nanočestice u Pt / C katalizatoru razvijene površine i površinske raspodele monokristalnih ravni platine.

Difrakcioni spektar Pt / C katalizatora prikazan je na slici 4.1-1.



Slika 4.1-1. Difrakcioni spektar Pt / C katalizatora

Prvi širok pik na 2θ oko 25° potiče od ugljenika koji je nosač katalizatora. Ostali pikovi odgovaraju kristalnim ravnima površinski centrirane kubne rešetke (*fcc*) platine. Njihove

pozicije se poklapaju sa teorijskim vrednostima za platinu, koje su na slici 4.1-1 označene vertikalnim linijama. Parametar kristalne rešetke, a , za fcc kristalnu rešetku povezan je sa pozicijom pika na difraktogramu pomoću jednačine:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4.1)$$

gde je θ_{\max} pozicija pika, λ je talasna dužina $CuK\alpha$ zračenja (0,154056 nm), a h , k i l su koordinacioni brojevi kristalne ravni. U tabeli 4.1-1 dati su položaji pikova za pojedine kristalne ravni fcc rešetke, zajedno sa odgovarajućim vrednostima parametra a .

Tabela 4.1-1. Položaj maksimuma pikova, $2\theta_{\max}$, na difraktogramu Pt / C katalizatora i odgovarajući parametar fcc kristalne rešetke, a .

		(111)	(200)	(220)	(311)
Pt / C	$2\theta_{\max} / ^\circ$	39,7	46,2	67,5	81,4
	a / nm	0,196	0,392	0,392	0,391

Veličina čestica Pt može se izračunati pomoću Šererove jednačine

$$d = \frac{0.9 \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_{\max}} \quad (4.2)$$

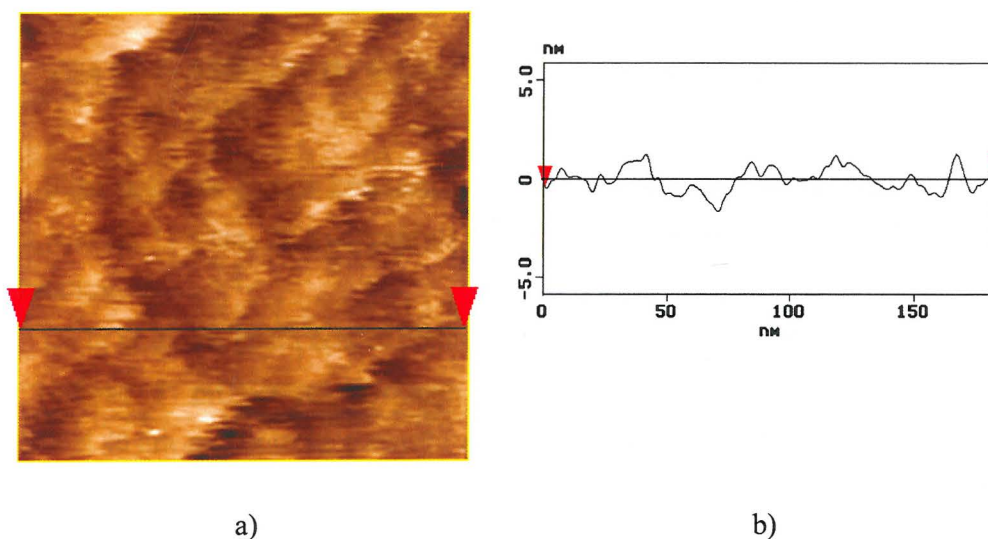
gde je d prosečna veličina čestice, λ je talasna dužina X-zraka, θ je ugao maksimuma pika i $B_{2\theta}$ je širina pika (u radijanima) na poluvisini. Ova jednačina se može primeniti na bilo koji pik na difraktogramu uzorka. Međutim, da bi izračunavanje bilo precizno, treba izabrati pik koji nije u blizini pika koji potiče od podloge. Sa slike 4.1-1 je očigledno da je najbolje izražen pik (111) blizu pika za ugljenik, dok se pik (200) delimično preklapa sa pikom (111). Zato je za izračunavanje veličine čestica izabran pik (220) na osnovu koga je izračunato da je prosečna veličina čestice platine 3,1 nm.

Prosečna veličina čestica platine izračunata je i korišćenjem TOPAS programa (Bruker AXS, Nemačka). Oblik pika modifikovan je korišćenjem Fundamental Parameters Approach (FPA). Ova metoda je dala vrednost prečnika od 2,9 nm što je blisko vrednosti koja je izračunata pomoću Šererove jednačine.

Za Pt / C katalizator od istog proizvođača kao što je korišćen u ovom radu postoje u literaturi rezultati dobijeni transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije⁸⁵.

Ovi rezultati su pokazali da je većina čestica Pt veličine između 2 i 6 nm sa srednjom veličinom od $4,0 \pm 0,3$ nm. To je u dobroj saglasnosti za XRD rezultatima. Mikrografije dobijene transmissionim elektronskim mikroskopom su takođe pokazale da su Pt čestice prilično ravnomerno raspoređene na nosaču od aktivnog uglja.

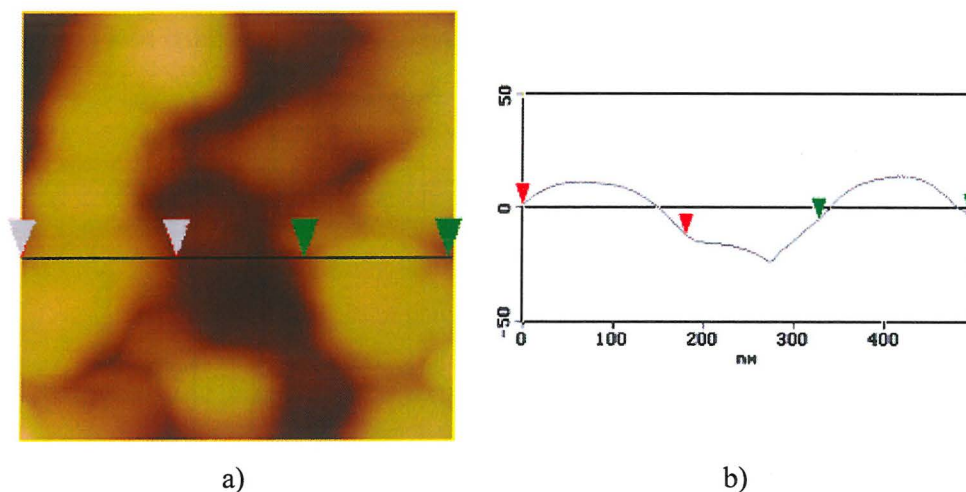
Prilikom elektrohemijskih ispitivanja Pt / C katalizator je bio nanošen na nosač od staklastog ugljenika. Zato je karakterizacija katalizatora metodama AFM i STM urađena na istom nosaču. Prvo je određena topografija samog staklastog ugljenika pomoću STM metode. Slika 4.1-2 pokazuje sliku uzorka dimenzija 200 x 200 x 10 nm kao i odgovarajući poprečni presek površine.



Slika 4.1-2. STM slika staklastog ugljenika (a) i odgovarajući poprečni presek (b).

Iako zbog poroznosti staklastog ugljenika njegova površina nikada ne može biti potpuno ravna, hrapavost ispoliranog uzorka je bila mala i iznosila je, izražena preko RMS faktora, $RMS = 1,2$ nm.

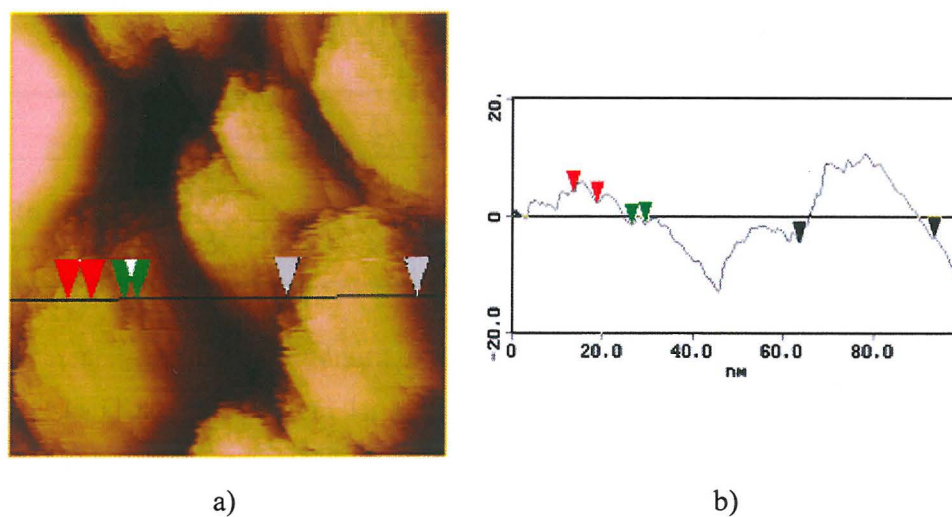
AFM slika tankog sloja Pt / C katalizatora nanetog na staklasti ugljenik i pokrivenog filmom Nafiona prikazana je na slici 4.1-3.



Slika 4.1-3. AFM slika Pt / C katalizatora (a) i odgovarajući poprečni presek (b).

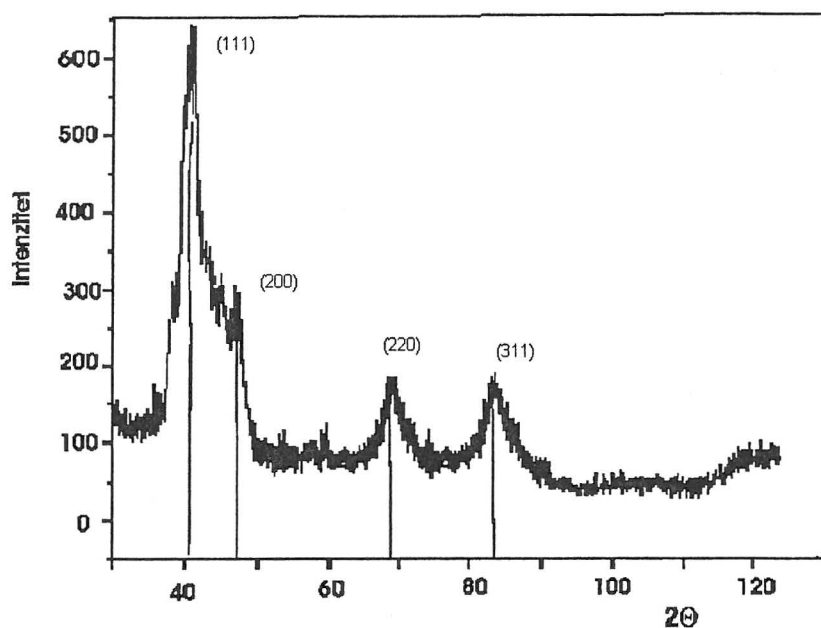
Slika pokazuje čestice katalizatora veličine oko 150 nm, dok je hrapavost površine uzorka iznosila 11,5 nm. To pokazuje da sloj Nafiona samo delimično poravnava površinu sloja katalizatora.

Da bi se mogle uočiti čestice platine u katalizatoru, urađene su STM slike uzorka bez sloja Nafiona i pri većem uvećanju. Slika 4.1-4 pokazuje deo uzorka veličine 100 x 100 x 40 nm na kome se uočavaju ravnomerno raspoređene čestice približno sfernog oblika čiji je prečnik 2 do 4 nm. To je u skladu sa veličinom čestica koja je izračunata iz XRD merenja i takođe u skladu sa TEM rezultatima iz literature.



Slika 4.1-4. STM slika Pt / C katalizatora (a) i odgovarajući poprečni presek (b).

Na slici 4.1-5 prikazan je XRD spektar katalizatora Pt-Ru / C. Na njemu se zapažaju pikovi čiji je položaj blizak pikovima za kristalne ravni platine orijentacije (111), (200), (220) i (311), kao i loše izražen pik na $2\theta_{\max} = 43,7^\circ$ koji se preklapa sa pikovima (111) i (200).



Slika 4.1-5. Difraktogram Pt-Ru / C katalizatora

U tabeli 4.1-2 dati su položaji pikova za pojedine kristalne ravni *fcc* rešetke i izračunate vrenosti parametra kristalne rešetke *a* za bimetalni katalizator razvijene površine.

Tabela 4.1-2. Položaj maksimuma pikova, $2\theta_{\max}$, na difraktogramu Pt-Ru / C katalizatora i odgovarajući parametar *fcc* kristalne rešetke, *a*.

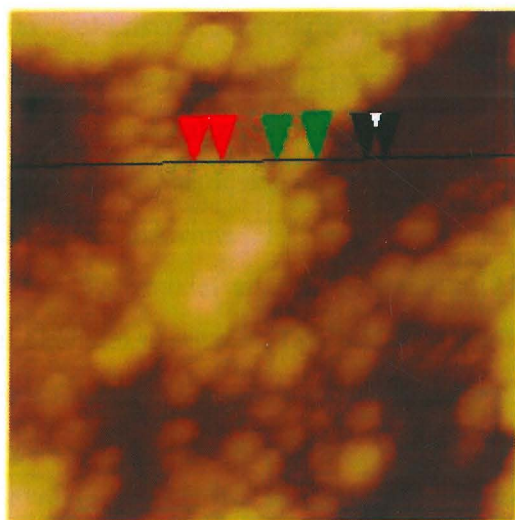
		(111)	(200)	(220)	(311)
Pt-Ru / C	$2\theta_{\max} / ^\circ$	40,5	47,0	68,9	83,1
	<i>a</i> / nm	0,385	0,386	0,385	0,385

Poređenjem brojnih vrednosti iz tabela 4.1-1 i 4.1-2 može se videti da su svi pikovi PtRu / C katalizatora pomereni ka većim uglovima u odnosu na Pt / C katalizator. Kao posledica toga, parametar rešetke, *a*, je manji za Pt-Ru / C nego za Pt / C katalizator. Smanjenje parametra kristalne rešetke ukazuje na kontrakciju kristalne rešetke Pt usled

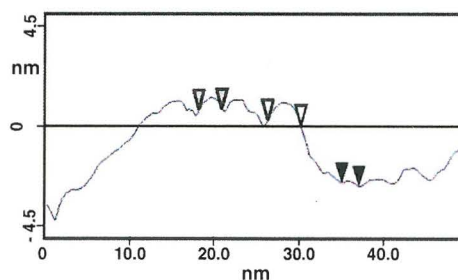
zamene nekih atoma platine manjim atomima rutenijuma ($r_{\text{Pt}} = 0,138 \text{ nm}$, $r_{\text{Ru}} = 0,133 \text{ nm}$). Drugim rečima, Pt-Ru čestice predstavljaju čvrst rastvor Ru u Pt, što je u saglasnosti sa većinom podataka iz literature o nanokatalizatorima Pt-Ru koji sadrže do oko 60% Ru^{85,86,87,88,89,90} kao i sa dijagramom stanja Pt-Ru⁹⁰.

Promena parametra kristalne rešetke je srazmerna udelu stranog atoma u osnovnoj rešetki, te se na osnovu kalibracione prave iz rada Radmilovića i saradnika⁸⁵ može pročitati da $a = 0,385 \text{ nm}$ odgovara leguri sa oko 60 % Ru što se slaže sa hemijskim sastavom u specifikaciji proizvođača. Međutim, pik na oko $43,7^\circ$ ukazuje na prisustvo još jedne faze. Rutenijum gradi heksagonalnu kristalnu rešetku (*hcp*) čija ravan Ru(101) daje difrakcioni pik na $2\theta_{\text{max}} = 43,5^\circ$. To ukazuje da je osim čvrstog rastvora Ru u Pt, u katalizatoru Pt-Ru / C prisutna izvesna količina čistog Ru ili eventualno čvrstog rastvora Pt u Ru. S obzirom na slaganje nominalnog hemijskog sastava katalizatora i sastava čvrstog rastvora Ru u Pt, verovatno da je količina ove druge faze mala.

Veličina čestica u Pt-Ru / C katalizatoru je računata pomoću TOPAS programa pri čemu su pretpostavljene dve strukture: *fcc* struktura čvrstog rastvora Ru u Pt i *hcp* struktura čistog Ru. Dobijene su vrednosti od 3,9 nm za PtRu čestice i 2,8 nm za Ru. Šererovom metodom je izračunato iz pika (220) da je veličina Pt-Ru čestica 3,5 nm. Ova metoda nije mogla da se primeni na pik Ru(101) zbog preklapanja sa drugim pikovima.



a)



b)

Slika 4.1-6. STM slika (50 x 50 x 10 nm) Pt-Ru / C elektrode (a) i odgovarajući poprečni presek (b).

STM slika Pt-Ru / C katalizatora zajedno sa odgovarajućim poprečnim presekom prikazani su na slici 4.1-6. Na slici se mogu videti čestice, najverovatnije Pt-Ru, veličine od 2,5 do 5 nm.

4.2. Elektrohemijska karakterizacija katalizatora

4.2.1. Monokristalne platinske elektrode

Elektrohemijske reakcije su heterogene reakcije i zbog toga njihova kinetika veoma zavisi od strukture površine elektrode. To naročito važi za elektrohemije reakcije u kojima su ili reaktant ili intermedijeri adsorbovani na elektrodi. Čvrste kristalne elektrode se sastoje od velikog broja sitnih kristala, odnosno zrna, koji uvek sadrže manji ili veći broj defekata. Iako svi elektrohemijski sistemi koji se primenjuju u praksi koriste ovakve polikristalne elektrodne materijale, pri ispitivanju kinetike elektrohemijskih reakcija na njima nailazi se na probleme. Struktura polikristalne površine nije definisana. Ovaj problem se prevazilazi korišćenjem monokristalnih elektroda tj. elektroda definisane površine. Monokristalne elektrode omogućavaju ispitivanje strukturnih efekata na kinetiku elektrohemijskih reakcija. Kao što je ranije rečeno, kinetika elektrohemijskih reakcija može biti veoma različita na monokristalnim ravnima različite orijentacije. S druge strane, čestice nano-dimenzija nisu pravi polikristalni materijali, već u zavisnosti od svoje veličine imaju pojedine kristalne ravni kao dominantne na svojoj površini. Ovo pokazuje da je za utvrđivanje optimalne veličine čestica nano-katalizatora i za razumevanje zavisnosti brzne reakcije od veličine čestica važno ispitati elektrohemijsku reakciju na monokristalnim elektrodama i na nano-česticama pod identičnim uslovima.

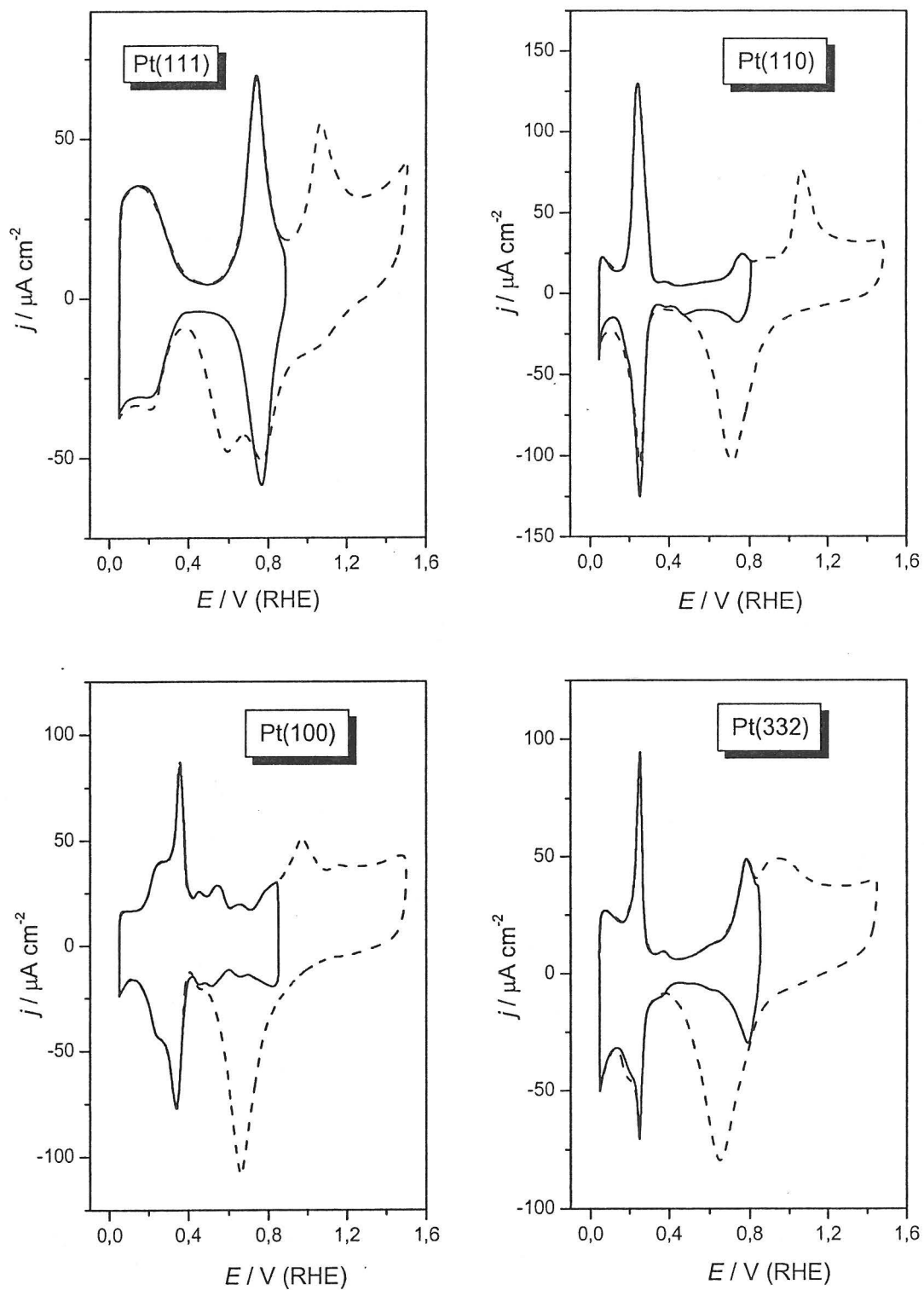
Kao model sistemi izabrane su niskoindeksne ravni platine (111), (100) i (110) i visokoindeksna ravan (332). Odabrana je (332) ravan koja sadrži šestoatomske terase orijentacije (111) i monoatomske stepenice (111) orijentacije i može se porediti sa (110) ravni koja sadrži dvoatomske terase orijentacije (111) i monoatomske stepenice orijentacije (111). Ravni (332) i (110) se mogu porediti sa aspekta dužine terase tj. gustine stepenica na elektrokatalitičku aktivnost u elektrohemiskim reakcijama. Na slikama 4.2-1 i 4.2-2 su dati osnovni voltamogrami za Pt monokristalne elektrode u alkalnoj i kiseljoj sredini.

U zavisnosti od anodne granice cikliziranja osnovni voltamogrami pokazuju reverzibilne (puna linija) i ireverzibilne (isprekidana linija) procese. Različiti oblici voltamograma jasno ukazuju na strukturnu zavisnost ovih procesa.

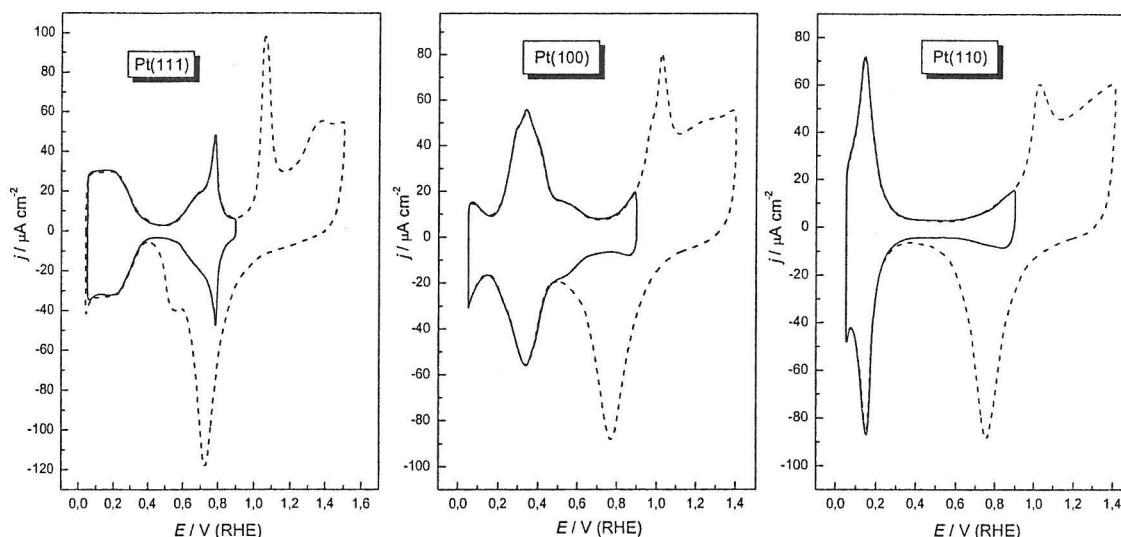
Reverzibilni procesi su adsorpcija / desorpcija vodonika i adsorpcija / desorpcija hidroksilnih anjona (OH čestica). Na (111) ravni adsorpcija / desorpcija vodonika je prikazana ravnim strujnim talasom u oblasti potencijala $0,05 \text{ V} < E < 0,40 \text{ V}$. Na (100) ravni ovaj proces se dešava u istoj oblasti potencijala kao na (111) ravni i definisan je strujnim talasima i pikom na $E_p = 0,35 \text{ V}$. Vodonična oblast je nešto kraća na (110) ravni i obuhvata potencijale $0,05 \text{ V} < E < 0,30 \text{ V}$. Predstavljena je u alkalnoj sredini oštrim strujnim pikom na $E_p = 0,25 \text{ V}$ kome predhodi strujni talas i oštrim pikom na $E_p = 0,15 \text{ V}$ u kiseljoj sredini. Isto ponašanje u adsorpciji / desorpciji vodonika pokazuje i (332) ravan u alkalnoj sredini.

Nakon vodonične oblasti sledi tzv. dvoslojna oblast koja se može uočiti samo na (111) ravni na potencijalima od $0,4 \text{ V}$ do $0,6 \text{ V}$. Na ostalnim monokristalnim površinama granica između adsorpcije / desorpcije vodonika i adsorpcije / desorpcije OH čestica se ne može tačno odrediti. Adsorpcija / desorpcija OH čestica obuhvata potencijale $0,30 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$ na (110) i (332), $0,40 \text{ V} < E < 0,85 \text{ V}$ na (100) i $0,40 \text{ V} < E < 0,90 \text{ V}$ na (111) ravni. Ona je predstavljena malim pikovima u alkalnoj sredini i strujnim talasom u kiseljoj sredini na (100), povećanjem struje i strujnim pikom na $E_p = 0,75 \text{ V}$ na (110) i oštrim pikom u alkalnoj sredini i tzv. „leptir pikom” u kiseljoj sredini na (111) ravni. Potencijal pika je u oba rastvora na $E_p = 0,75 \text{ V}$. Činjenica da je pik na $0,75 \text{ V}$ prisutan na (111), (332) i (110) ravnima ukazuje na to da on predstavlja adsorpciju OH čestica na (111) orijentisanim mestima. On je najizraženiji na (111) ravni. Viši je na (332) nego na (110) što znači da je uslovljen dužinom terase.

Ireverzibilni proces formiranja oksida počinje na potencijalima pozitivnijim od $0,85 \text{ V}$ na (100), (110) i (332) i na potencijalima pozitivnijim od $0,90 \text{ V}$ na (111) ravni.



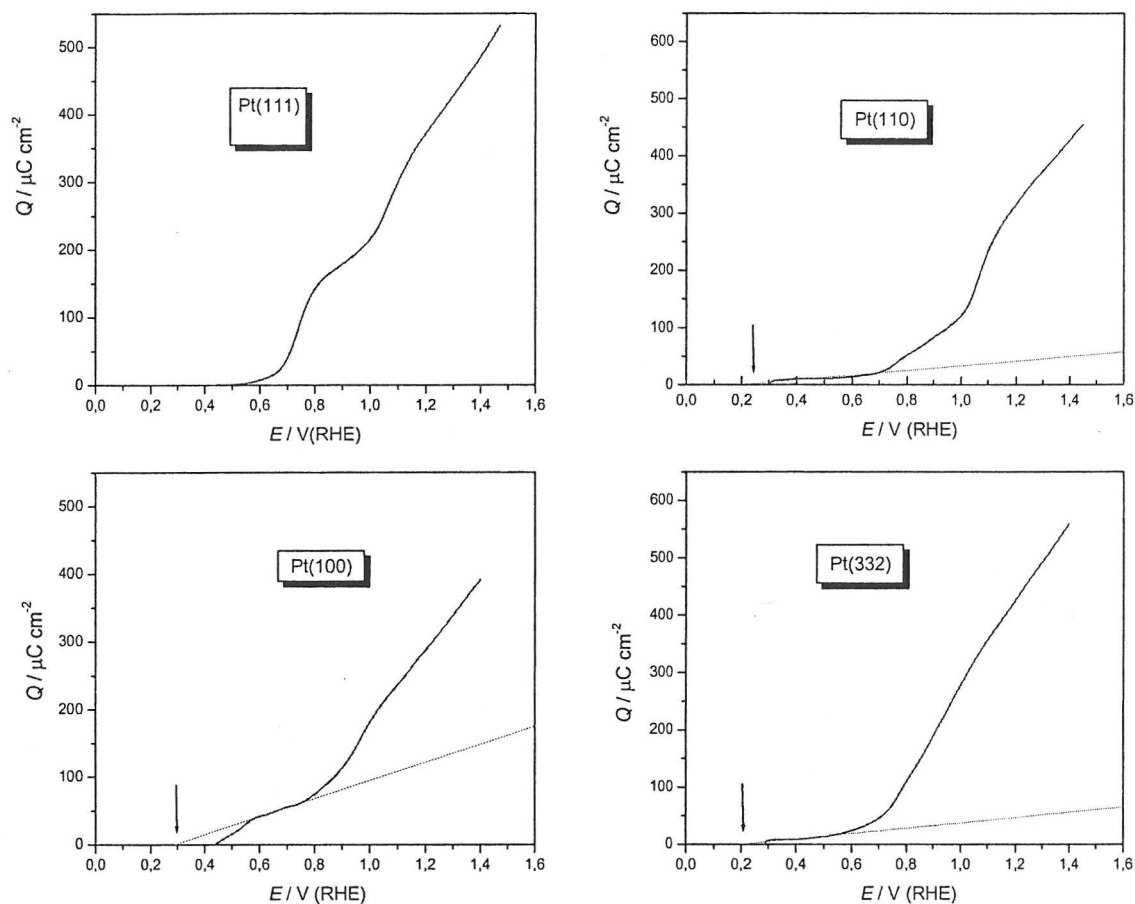
Slika 4.2-1. Osnovni voltamogrami platinskih monokristalnih elektroda u 0,1 M NaOH;
 $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$



Slika 4.2-2. Ciklični voltamogrami niskoindeksnih platinskih elektroda u 0,1 M HClO₄;
 $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Prema svim dosadašnjim saznanjima o oksidaciji metanola, za njeno odigravanje je neophodno prisustvo OH čestica na površini elektrode. One su neophodne i za oksidaciju mravlje kiseline, mada samo po jednom od dva paralelna reakciona puta. Zbog toga je važno utvrditi što tačnije potencijale na kojima počinje adsorpcija OH čestica. Marković i saradnici³⁷ su predložili metodu za određivanja početka adsorpcije OH čestica na osnovu linearne ekstrapolacije krivih zavisnosti količine naelektrisanja pri ovoj adsorpciji od potencijala (krive $Q_{\text{OHads}} - E$). Prema ovoj metodi, anodni deo cikličnog voltamograma treba integraliti u funkciji potencijala. Od tako dobijene količine naelektrisanja treba oduzeti naelektrisanje koje potiče od desorpcije vodonika. Naelektrisanje koje potiče od desorpcije vodonika se može odrediti iz katodnog dela voltamograma pretpostavljajući da se desorpcija OH čestica završava pre početka adsorpcije vodonika. Izračunate količine naelektrisanja adsorpcije kiseoničnih čestica (OH i O) za sve ispitivane monokristalne ravni su predstavljene u funkciji potencijala na slikama 4.2-3 i 4.2-4. Linearnom ekstrapolacijom dela ($Q - E$) krive koja odgovara količini naelektrisanja u adsorpciji OH čestica (Q_{OHad}) za $Q_{\text{OHad}} = 0$ procenjene su vrednosti potencijala na kojima počinje adsorpcija OH čestica. Adsorpcija OH počinje na 0,30 V na (100), na 0,25 V na (110) i na 0,20 V na (332). Dobijene vrednosti za (100) i (110) ravni su u saglasnosti sa rezultatima Markovića³⁷ u 0,1 M KOH. Metoda linearne ekstrapolacije za utvrđivanje početka adsorpcije OH ne može se primeniti na (111) ravan³⁷. Na ovoj ravni OH čestice se adsorbuju u vodoničnoj oblasti na defektnim mestima na

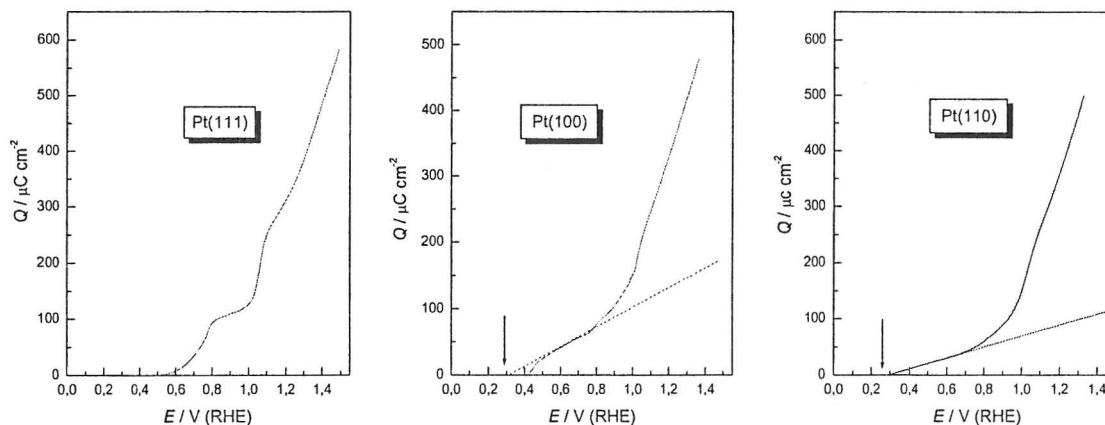
površini⁹¹. Na osnovu ovih rezultata može se reći da adsorpcija OH čestica na platinskim monokristalnim elektrodama počinje u oblasti adsorpcije / desorpcije vodonika tj. da se proces adsorpcije OH čestica dešava paralelno sa desorpcijom vodonika. To znači da ovu činjenicu treba uzeti u obzir pri određivanju količine naelektrisanja u vodoničnoj oblasti.



Slika 4.2-3. Zavisnost količine naelektrisanja u adsorpciji kiseoničnih čestica od potencijala za monokristalne ravni u alkalnoj sredini. Podaci dobijeni na osnovu slike 4.2-1.

Prema istim autorima potencijal na kome dolazi do promene nagiba $Q - E$ krive odgovara prelazu reverzibilnog u ireverzibilno stanje u toku oksidacije površine, odnosno početku formiranja oksida platine. Prema ovom kriterijumu potencijali koji označavaju početak stvaranja oksida na monokristalima platine rastu u nizu: $(110) < (100) < (111)$ u kiseloj i alkalnoj sredini. Oksid se formira na najnižem potencijalu na (332) u alkalnoj sredini. Dobijene vrednosti za $E_{OH/O}$ od 0,70 V na (110) , 0,75 V na (100) i 1,0 V na (111) pokazuju da se transformacija reverzibilnog u ireverzibilno stanje u toku oksidisanja površine dešava na

nešto nižim potencijalima u odnosu na potencijale koji se mogu proceniti na osnovu osnovnih voltamograma.



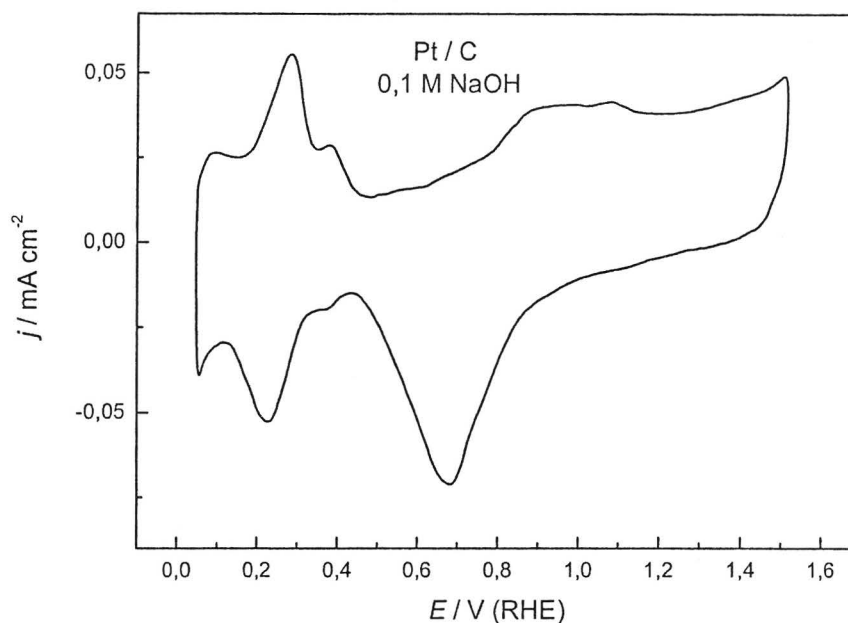
Slika 4.2-4. Zavisnost količine naelektrisanja u adsorpciji kiseoničnih čestica od potencijala za niskoindeksne ravni platine u kiseloj sredini. Podaci dobijeni na osnovu slike 4.2-2.

Inicijalni potencijali OH adsorpcije dobijeni metodom linearne ekstrapolacije za (100) i (110) ravni su isti u kiseloj (HClO_4) i alkalnoj sredini (NaOH). Ovaj podatak ukazuje na to da ili ne dolazi do adsorpcije ClO_4^- anjona ili ako ih ima na površini elektrode oni su slabo vezani i ne ometaju ili sprečavaju adsorpciju OH čestica. Anjoni ClO_4^- ne utiču ni na početak stvaranja oksida na sve tri monokristalne ravni, jer se transformacija reverzibilne u ireverzibilnu adsorpciju kiseoničnih čestica dešava na istim potencijalima u NaOH i HClO_4 rastvorima.

4.2.2. Platinski nanokatalizator

Platinski katalizator razvijene površine takođe je karakterisan cikličnom voltametrijom. Kod ove vrste katalizatora ta karakterizacija je posebno značajna jer omogućava da se izračuna stvarna površina radne elektrode. Ciklični voltamogrami su snimani u alkalnoj i kiseloj sredini.

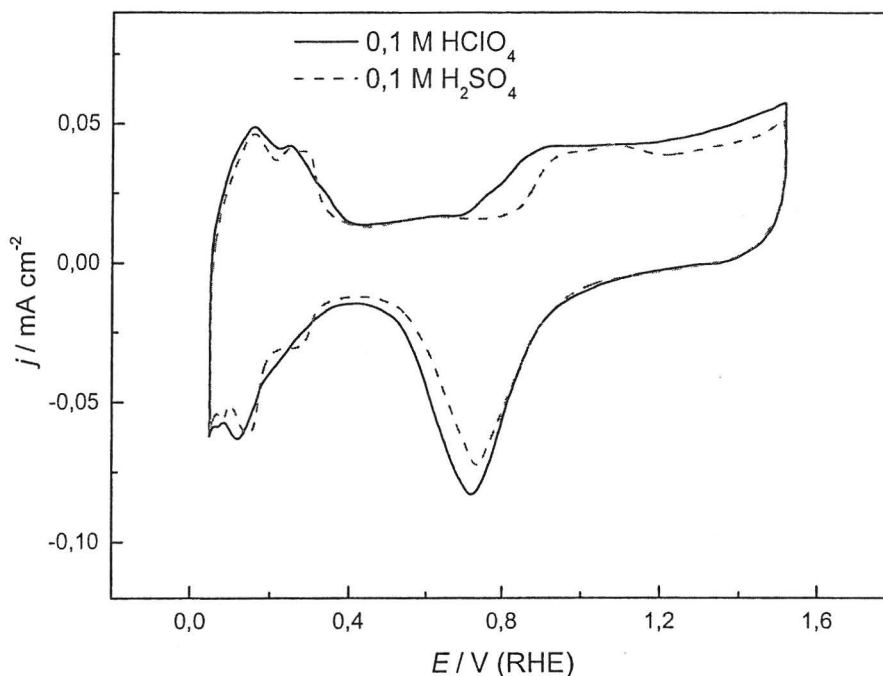
Na slici 4.2-5 je prikazan ciklični voltamogram Pt / C katalizatora u 0,1 M NaOH na sobnoj temperaturi.



Slika 4.2-5. Ciklični voltamogram Pt / C katlizatora u 0,1 M NaOH; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

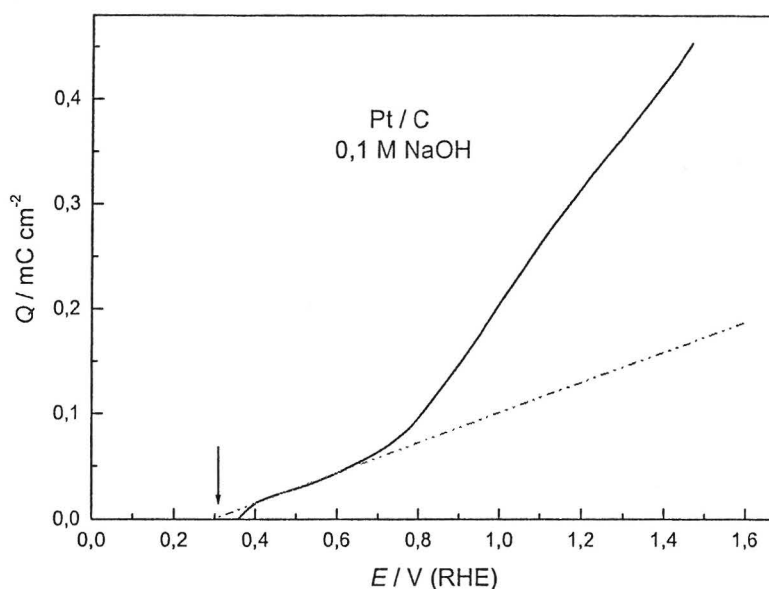
Na cikličnom voltamogramu se mogu zapaziti procesi adsorpcije / desorpcije vodonika u oblasti potencijala $0,05 \text{ V} < E < 0,45 \text{ V}$, adsorpcija OH čestica $0,45 \text{ V} < E < 0,70 \text{ V}$ i oblast formiranja oksida na $E > 0,70 \text{ V}$. Oblik vodonične oblasti platinskog katalizatora se može objasniti na osnovu procesa adsorpcije / desorpcije vodonika na niskoindeksnim ravnima platine u istom osnovnom elektrolitu. Tako se pojava desorpcionog vodoničnog pika na oko $0,25 \text{ V}$ kod Pt / C katalizatora može povezati sa prisustvom (110) orijentisanih mesta, dok se pozitivniji pik koji je na oko $0,35 \text{ V}$ dovodi u vezu sa prisustvom mesta (100) orijentacije. Adsorpcija vodonika na (111) mestima je predstavljena površinom ispod pikova.

Na slici 4.2-6 prikazan je ciklični voltamogram Pt / C katalizatora, u rastvorima $0,1 \text{ M HClO}_4$ i $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Anjoni iz osnovnih elektrolita imaju izvestan uticaj na oštrinu pikova za adsorpciju / desorpciju vodonika što je u skladu sa podacima iz literature⁹² koji ukazuju na prisustvo bisulfatnog anjona u vodoničnoj oblasti. Prisustvo perhloratnih anjona nije sa sigurnošću utvrđeno do sada. Ukupna količina naelektrisanja ispod pikova u vodoničnoj oblasti je približno ista. Adsorpcija bisulfatnih anjona se nastavlja van vodonične oblasti i praćena je adsorpcijom OH čestica. Bisulfatni anjoni pomeraju početak formiranja oksida u rastvoru H_2SO_4 za oko 150 mV u odnosu na rastvor HClO_4 . Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da bisulfatni anjoni utiču na proces oksidisanja površine.



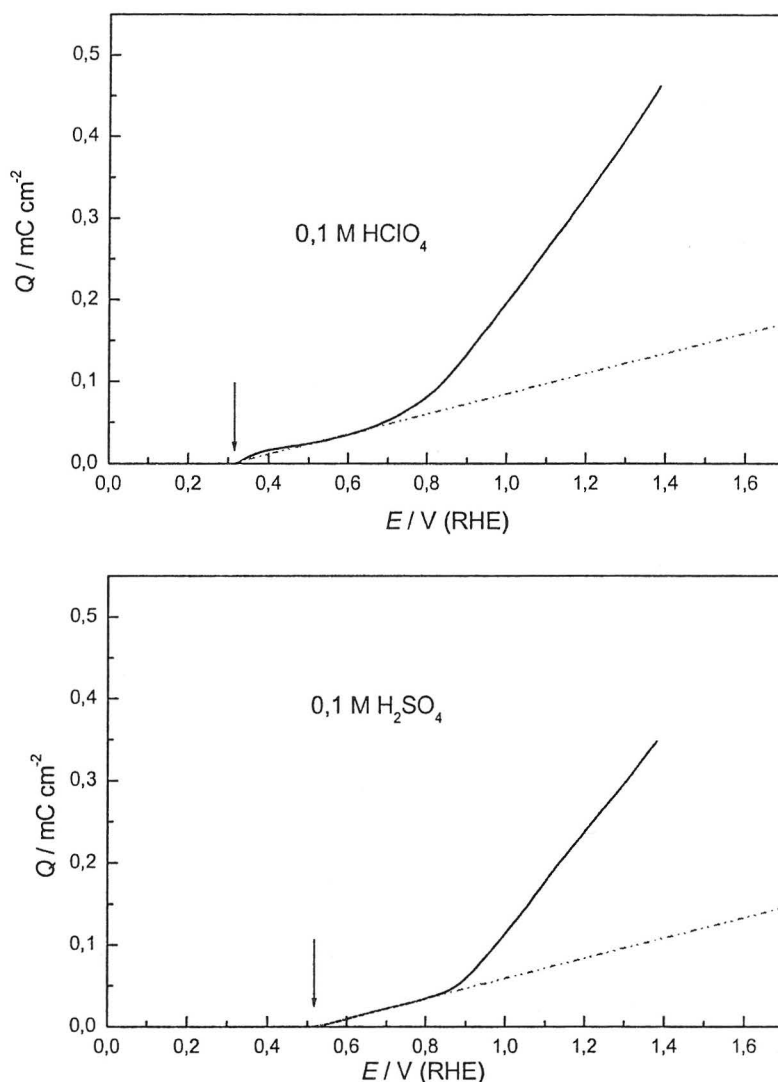
Slika 4.2-6. Ciklični voltamogrami Pt / C katlizatora u 0,1 M HClO_4 (puna linija) i u 0,1 M H_2SO_4 (isprekidana linija); $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Analogno postupku koji je opisan za monokristalne platinske elektrode, iz osnovnih voltamograma Pt / C katalizatora takođe su određene krive $Q - E$. Na slici 4.2-7 je prikazana zavisnost količine naelektrisanja kiseoničnih čestica od potencijala na nanostrukturnom platinskom katalizatoru u alkalnoj sredini. Linearnom ekstrapolacijom $Q - E$ krive u alkalnoj sredini za $Q_{\text{OHad}} = 0$ dobija se vrednost potencijala od 0,3 V što znači da adsorpcija OH čestica počinje već u vodoničnoj oblasti. Poređenjem početnih potencijala adsorpcije OH čestica na monokristalima platine i platinskom nanokatalizatoru može se zaključiti da se ovaj proces dešava nešto kasnije na Pt / C u odnosu na (110) i (332). Promena nagiba krive $Q - E$ na oko 0,65 V ukazuje na početak formiranja oksida na platinskim nanočesticama. Ta vrednost se nalazi u opsegu potencijala za početak ovog procesa na monokristalnim platinskim elektrodama, a najbliža je potencijalima koji su određeni na (110) i (332) ravnima.



Slika 4.2-7. Zavisnost količine naelektrisanja kiseoničnih čestica od potencijala na Pt / C katalizatoru u 0,1 M NaOH. Podaci dobijeni na osnovu slike 4.2-5.

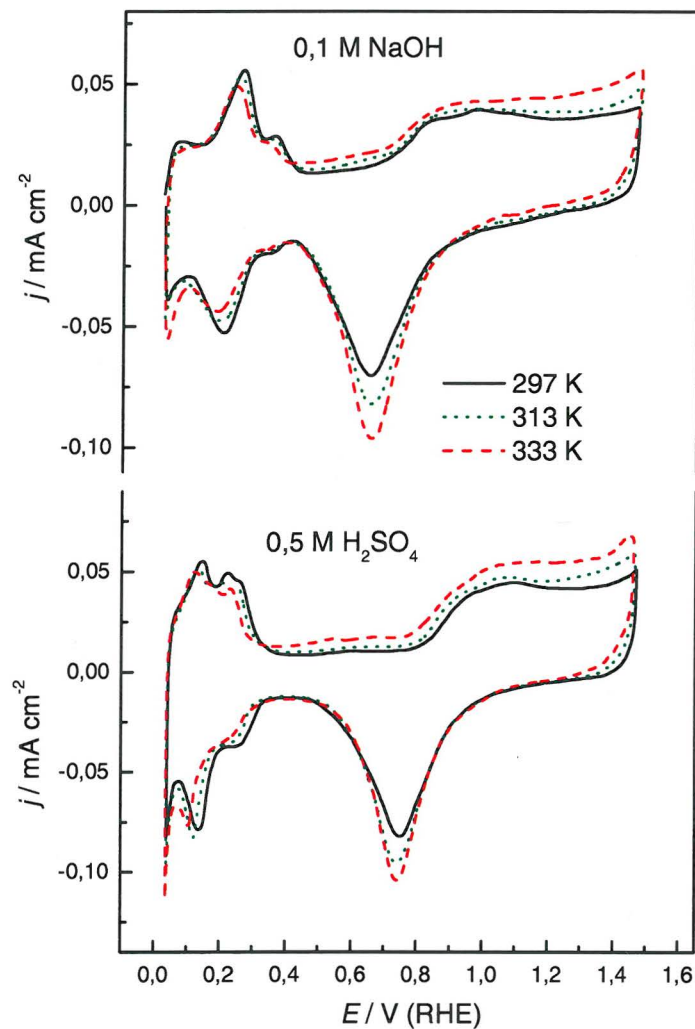
Na slici 4.2-8 su prikazane zavisnosti $Q - E$ u rastvorima sumporne i perhlorne kiseline. U rastvoru HClO_4 linearnom ekstrapolacijom krive zavisnosti količine naelektrisanja adsorpcije OH čestica od potencijala dobija se odsečak na 0,30 V. Adsorpcija OH čestica na Pt / C katalizatoru počinje nešto kasnije u odnosu na (110) ravan. Promena nagiba krive $Q - E$ na oko 0,70 V ukazuje na početak formiranja oksida na platinskim nanočesticama. U poređenju sa monokristalima platine u istom osnovnom elektrolitu početak stvaranja oksida na Pt / C katalizatoru odgovara početku istog procesa na (110) ravni. U rastvoru H_2SO_4 adsorpcija OH čestica počinje na oko 0,50 V, a formiranje oksida počinje na oko 0,85 V. Ovi rezultati pokazuju da prisustvo HSO_4^- anjona pomera početak adsorpcije OH čestica za 200 mV i stvaranje oksida za 150 mV prema pozitivnijim potencijalima u odnosu na početke istih procesa u rastvoru koji sadrži ClO_4^- anjone.



Slika 4.2-8. Zavisnost količine naelektrisanja kiseoničnih čestica od potencijala na Pt / C katalizatoru u 0,1 M HClO₄ i 0,1 M H₂SO₄. Podaci dobijeni na osnovu slike 4.2-6.

Sumiranjem rezultata dobijenih linearnom ekstrapolacijom i cikličnom voltametrijom zapaža se da su procenjeni potencijali na kojima počinje adsorpcija OH čestica i nastanak oksida približno isti na Pt / C katalizatoru u rastvoru NaOH i HClO₄. Ova činjenica ukazuje na to da kao i kod monokristalnih ravni perhloratni anjoni ne ometaju adsorpciju OH čestica i početak stvaranja oksida na Pt / C katalizatoru. U rastvoru H₂SO₄ oba ova procesa su pomereni prema pozitivnijim potencijalima na nanostrukturnom platinskom katalizatoru, tako da se uloga HSO₄⁻ anjona može definisati kao „ometajuća” u procesu adsorpcije OH čestica i stvaranja oksida. S druge strane izgleda da anjoni HClO₄⁻ nemaju bitnu ulogu u ovim procesima.

S obzirom da je oksidacija metanola na platinskim nanokatalizatorima ispitivana na različitim temperaturama i ciklični voltamogrami su snimljeni pod identičnim uslovima. Na slici 4.2-9 prikazani su voltamogrami u rastvorima NaOH i H₂SO₄ na temperaturama od sobne (297 K) do 333 K.



Slika 4.2-9. Osnovne krive za Pt / C katlizator na tri temperature u 0,1 M NaOH i 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Oblik voltamograma na povišenim temperaturama je sličan obliku na sobnoj temperaturi u odgovarajućem elektrolitu. Na povišenim temperaturama negativniji desorpcioni vodonični pik u oba ispitivana elektrolita se pomera prema nižim potencijalima ukazujući na to da se u ovoj oblasti potencijala dešava samo desorpcija vodonika. Pozitivniji desorpcioni vodonični pik iz ove oblasti se manje pomera sa povećanjem temperature najverovatnije zato što je

desorpcija vodonika praćena adsorpcijom OH ćestica. Kolićina naelektrisanja ispod pikova za adsorpciju / desorpciju vodonika se smanjuje sa povećanjem temperature, dok se adsorpcija kiseonićnih ćestica (OH i O) intenzivira.

4.2.2.1. *Određivanje realne površine i velićine ćestica nanokatalizatora*

Izraćunavanje realne površine katalizatora Pt / C zasniva se na pretpostavci da se pri adsorpciji vodonika na platini formira monosloj i da je kolićina naelektrisanja koja odgovara monosloju $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ ⁹³.

Nakon integracije dela cikličnog voltamograma od 0,05 do 0,40 V koji odgovara adsorpciji i desorpciji vodonika, od dobijene kolićine naelektrisanja Q_{total} treba oduzeti ukupnu kolićinu naelektrisanja dvoslojne oblasti Pt i kapacitivnosti ugljenićnog nosaća, Q_{dl} :

$$Q_{\text{H}} = \frac{Q_{\text{total}} - Q_{\text{dl}}}{2} \quad (4.3)$$

Deljenjem Q_{H} sa teorijskom vrednoćuću dobija se realna površina platinskog nanokatalizatora, S :

$$S = \frac{Q_{\text{H}}}{Q_{\text{teor}}} \quad (4.4)$$

Iz odnosa realne i geometrijske površine elektrode dobija se faktor hrapavosti, f_{h} :

$$f_{\text{h}} = \frac{S}{S_{\text{geom}}} \quad (4.5)$$

Deljenjem realne površine sa masom Pt na elektrodi izraćunava se specifićna površina platinskog nanokatalizatora, S_{sp} :

$$S_{\text{sp}} = \frac{S}{m} \quad (4.6)$$

Faktor hrapavosti i specifićna površina katalizatora Pt / C koji su odrećeni iz cikličnih voltamograma u rastvorima NaOH, H₂SO₄ i HClO₄ prikazani su u Tabeli 4.2. Razlike u njihovim vrednostima su u granicama eksperimentalne greške. Treba napomenuti da su gustine struje potenciodinamićkih i kvazi-stacionarnih merenja u delu 4.3.2, 4.3.3 i 4.4.4 izraćunate korišćenjem realnih površina Pt.

Tabela 4.2. Površina platine i veličina čestica u Pt/C katalizatoru koja je određena iz cikličnih voltamograma u različitim elektrolitima

Rastvor osnovnog elektrolita	0,1 M NaOH	0,1 M H ₂ SO ₄	0,5 M H ₂ SO ₄	0,1 M HClO ₄
Faktor hrapavosti, f_h	13,6	12,9	13,1	12,8
Specifična površina, $S_{sp} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	67,8	64,5	65,7	64,2
Prosečan prečnik čestice, d / nm	4,0	4,3	4,3	4,3

Čestice platine u nanokatalizatoru Pt / C su kuboektaedarske strukture⁶¹ ali je uobičajeno da se u svrhu izračunavanja njihovih dimenzija aproksimiraju idealnim sferama⁹⁴. Usvajanjem ove aproksimacije, na osnovu specifične površine Pt koja je određena iz cikličnih voltamograma, može se izračunati prečnik nanočestice Pt. Naime, jednačina (4.6) se može napisati kao:

$$S_{sp} = \frac{n 4r^2 \pi}{n \rho \frac{4}{3} r^3 \pi} = \frac{3}{\rho r} \quad (4.7)$$

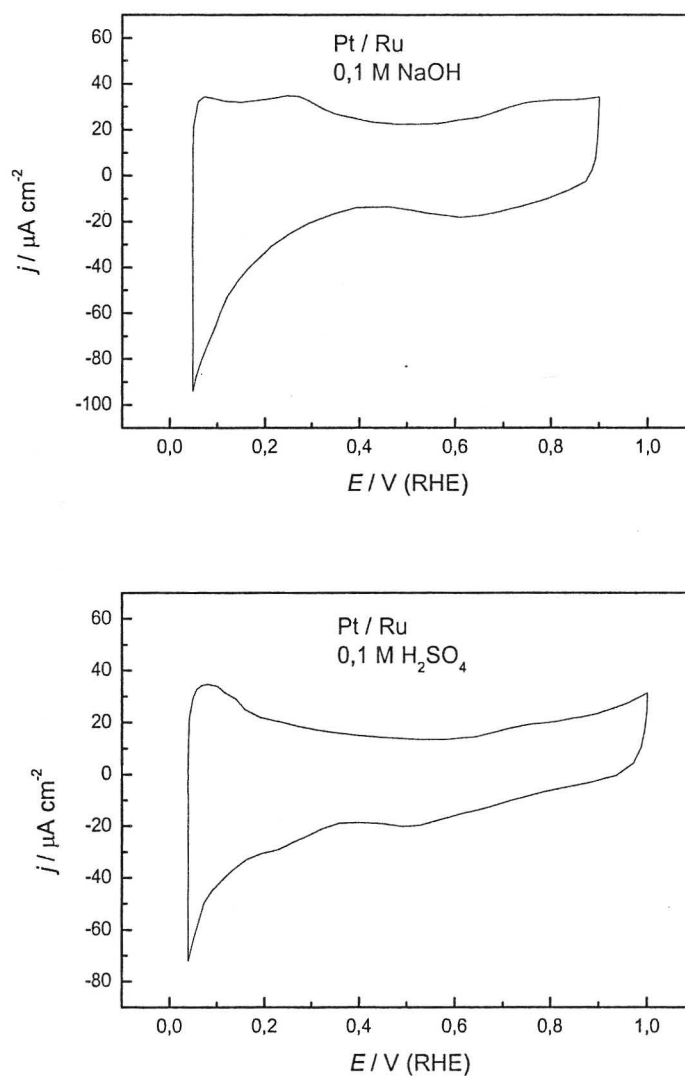
gde je n ukupan broj čestica Pt poluprečnika r , dok je gustina platine $\rho = 21,4 \text{ g cm}^{-3}$. Iz jednačine (4.7) sledi da je prosečan prečnik čestice Pt

$$d = \frac{6}{\rho S_{sp}} \quad (4.8)$$

Prosečna veličina čestice Pt izračunata na ovaj način iz cikličnih voltamograma u različitim elektrolitima data je u Tabeli 4.2, a njena srednja vrednost iznosi 4,2 nm. To je u dobroj saglasnosti sa srednjom veličinom čestica određenom STM metodom ($4,3 \pm 0,3 \text{ nm}$) i XRD metodom (3,0 nm). Nešto veći prečnik određen iz ciklične voltametrije se objašnjava time da sve čestice katalizatora ne moraju biti u kontaktu sa elektrolitom, što dovodi do nešto manje realne površine, odnosno nešto većeg efektivnog prečnika čestice. Međutim, za izračunavanje gustine struje u elektrohemijским merenjima koristiće se površina određena iz ciklične voltametrije, jer ona odražava površinu Pt koja je dostupna u elektrohemijским merenjima.

4.2.3. Polikristalna platina modifikovana rutenijumom

Adsorpcija atoma Ru na površinu polikristalne platine ili na niskoindeksnim ravnima platine moguće je u procesu elektrodepozicije, spontane depozicije, ili u uslovima vakuum depozicije. Tokom ovih ispitivanja cilj je bio da se ostvari što veći stepen pokrivenosti površine atomima rutenijuma tako da je odabrana metoda elektrohemijske depozicije. Na slici 4.2-10 su prikazani ciklični voltamogrami polikristalne platine modifikovane rutenijumom u procesu elektrodepozicije na način kako je opisano u eksperimentalnom delu i to u alkalnoj i kiseljoj sredini.

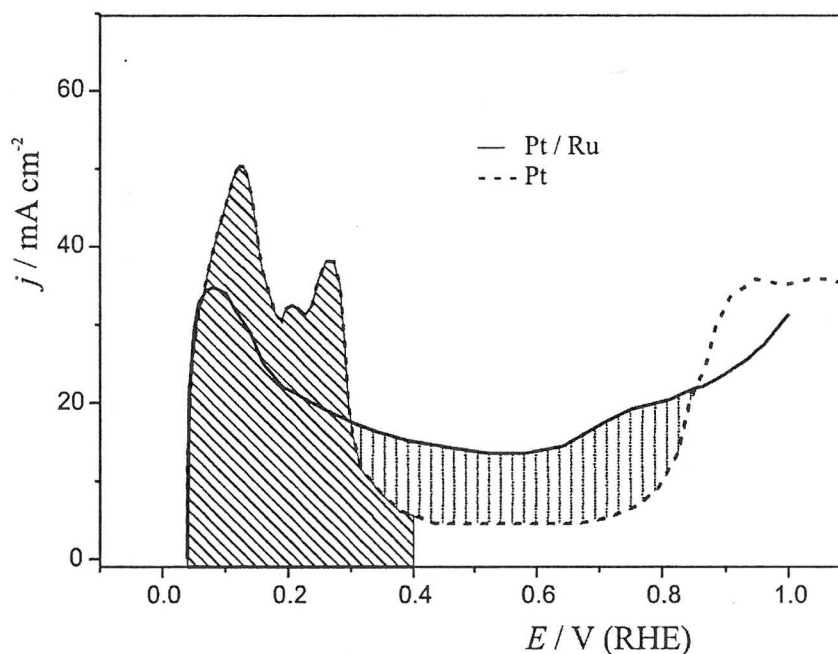


Slika 4.2-10. Ciklični voltamogrami polikristalne platine modifikovane rutenijumom u 0,1 M NaOH i 0,1 M H₂SO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na cikličnim voltamogramima Pt / Ru elektrode u alkalnom i kiselom osnovnom elektrolitu polazeći od katodne granice potencijala može se zapaziti proces adsorpcije / desorpcije vodonika koji je u oblasti $0,05 \text{ V} < E < 0,40 \text{ V}$. Pik na $E_p \sim 0,10 \text{ V}$ odgovara desorpciji vodonika sa atoma Ru^{95,96}. Za vodoničnom oblašću sledi proces stvaranja reverzibilnih / ireverzibilnih kiseoničnih čestica kao što su RuOH, Ru₂O, RuO x H₂O⁹⁵. Novija ispitivanja ukazuju još i na prisustvo hidratisanog Ru (II)- oksida⁹⁵. Odabrana anodna granica snimanja cikličnih voltamograma ne obuhvata proces rastvaranja rutenijuma sa površine elektrode.

4.2.3.1. Određivanje stepena pokrivenosti platine rutenijumom

U ovom delu je opisan kulonometrijski način za utvrđivanje θ_{Ru} . Na slici 4.2-11 prikazani su anodni delovi cikličnih voltamograma polikristalne platine i polikristalne platine modifikovane adatomima rutenijuma u kiseloj sredini uz pretpostavku da se isti stepen pokrivenosti površine atomima Ru ostvaruje i u alkalnoj sredini.



Slika 4.2-11. Anodni deo cikličnog voltamograma Pt (---) i Pt / Ru (—) elektrode u 0,1 M H₂SO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Stepen pokrivenosti površine polikristalne platine adatomima rutenijuma određivan je na osnovu metode koju su predložili Vatanabe i Moto (Watanabe, Moto)³. Naime, struje iz

dvoslojne oblasti koje se pripisuju adsorpciji OH čestica na atomima Ru služe kao mera stepena pokrivenosti površine rutenijumom. Pretpostavljeno je da Ru adsorbuje OH čestice u odnosu 1:1. Stepenn pokrivenosti rutenijumom određivan je na osnovu sledeće jednačine:

$$\theta_{Ru} = \frac{Q_{Ru}^{OH}}{Q_{Pt}^H} \quad (4.9)$$

gde je Q_{Ru}^{OH} količina naelektrisanja koja odgovara adsorpciji OH čestica na Ru u oblasti potencijala 0,30 – 0,85 V, dok je Q_{Pt}^H količina naelektrisanja koja odgovara desorpciji vodonika na nemodifikovanoj površini platine u oblasti potencijala od 0,05 – 0,40 V. Na ovaj način je utvrđeno da stepen pokrivenosti površine polikristalne platine adatomima rutenijuma iznosi oko polovine monosloja ($\theta_{Ru} = 0,48$). Metoda po Vatanabeu ne uzima u obzir prisustvo RuO u oblasti 0,30 – 0,85 V što se može smatrati njenom manom.

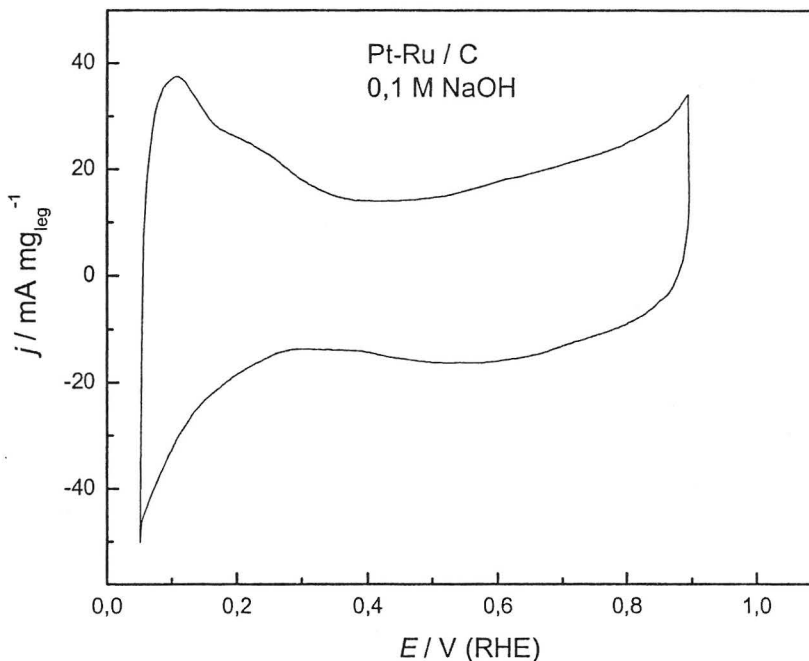
Utvrđivanje θ_{Ru} na osnovu cikličkih voltamograma ima izvesnih nedostataka jer vodonična oblast i oblast oksidisanja površine nisu jasno razdvojene, pri čemu priroda kiseoničnih čestica još uvek nije utvrđena. U obzir se mora uzeti i sposobnost Ru da adsorbuje vodonik što u proračunu takođe može da dovede do izvesnih neslaganja rezultata. U literaturi se podaci o θ_{Ru} najčešće određuju na osnovu merenja sa elektrohemijском kvarcnom mikrovagom (EQCM) ili primenom neke od spektroskopskih tehnika, a na osnovu gustine rutenijumskih ostrva⁶⁸.

4.2.4. Nanokatalizator platina-rutenijum

Dodatak nekih metala platini povećava njenu katalitičku aktivnost u odnosu na čisti metal. Kao najaktivnija bimetalna površina do sada pokazala se kombinacija platine i rutenijuma. Iz tog razloga je kao primer realnog bimetalnog sistema odabrana legura platina-rutenijum koja je dispergovana na aktivnom uglju kao nosaču. Nominalni sastav Pt i Ru u leguri prema specifikaciji proizvođača je 2:3.

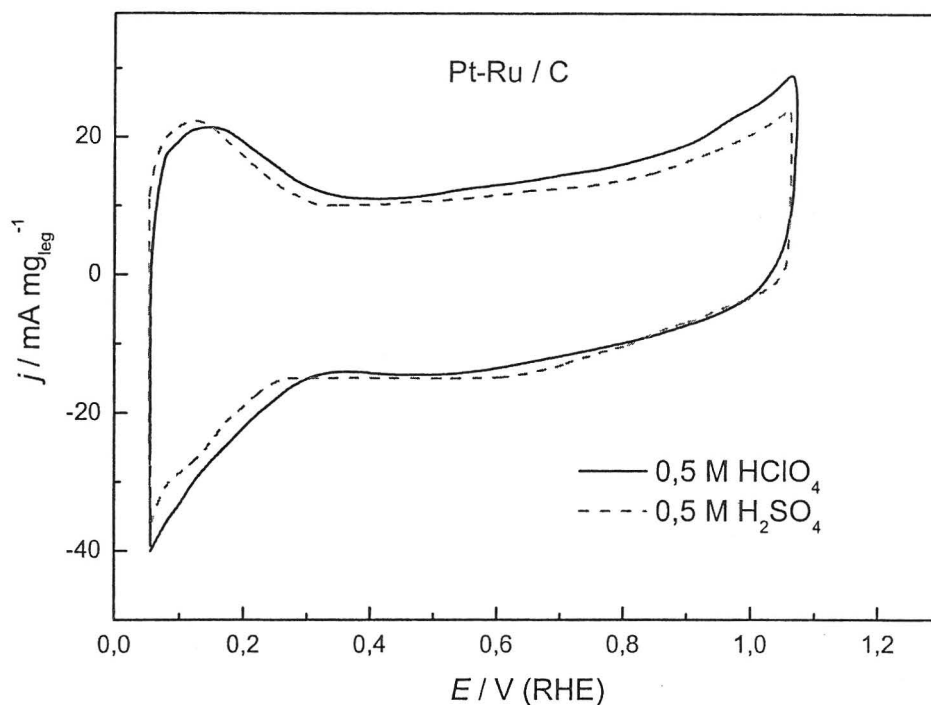
Na slici 4.2-12 je prikazan ciklički voltamogram Pt-Ru / C katalizatora snimljen u alkalnoj sredini na sobnoj temperaturi. Polazeći od negativne granice potencijala izdvajaju se najpre oblast adsorpcije / desorpcije vodonika ($0,05 \text{ V} < E < 0,3 \text{ V}$), za kojom sledi oblast formiranja reverzibilnih i ireverzibilnih oksida. Za zadatu anodnu granicu anodni i katodni deo krive je skoro simetričan. Odnos Pt / Ru u nanostrukturnom katalizatoru prilikom pripreme je teško kontrolisati. Smatra se da bimetalni katalizator sadrži izvestan udeo metalnog Ru, oksid Pt, zatim rutenijum oksid koji može biti u različitim oblicima zbog čega je

struktura ovog katalizatora vrlo kompleksna, a karakterizacija cikličnom voltametrijom predstavlja tek naznaku za utvrđivanje površinskog sastava bimetalnog katalizatora razvijene površine.



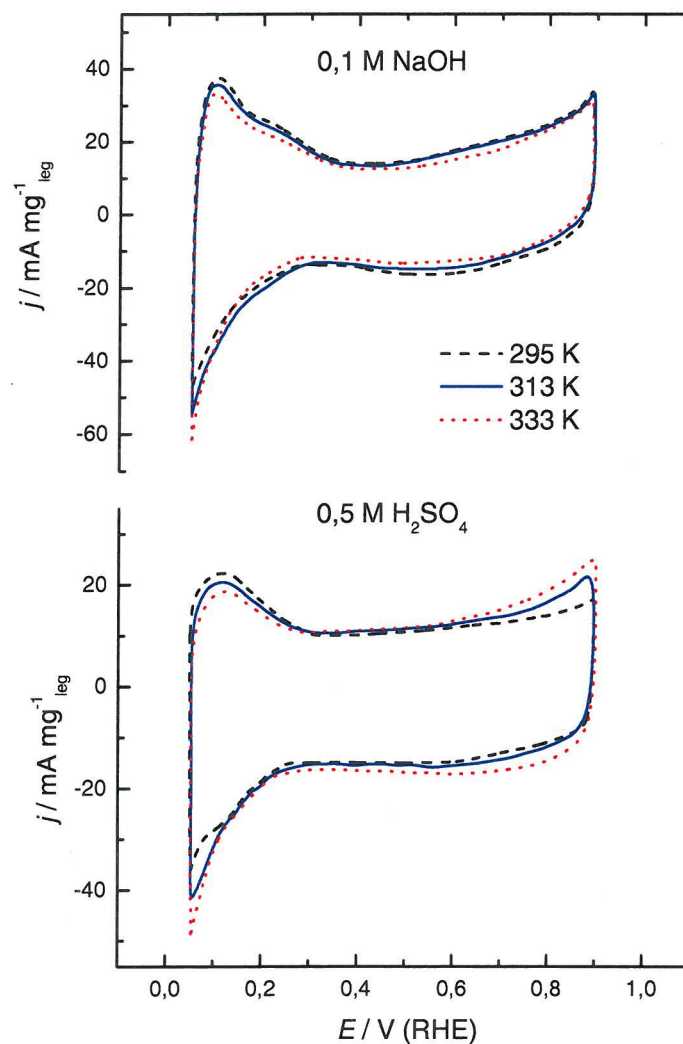
Slika 4.2-12. Ciklični voltamogram Pt-Ru / C katalizatora u 0,1 M NaOH;
 $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.2-13 uporedo su dati ciklični voltamogrami Pt-Ru / C nanostrukturnog katalizatora u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 iste koncentracije. Namera je da se kao i kod platinskog nanostrukturnog katalizatora ispita uticaj anjona nosećeg elektrolita na reakciju elektrooksidacije metanola. Mogu se uočiti dve oblasti potencijala, a to su oblast adsorpcije / desorpcije vodonika ($0,05 \text{ V} < E < 0,3 \text{ V}$), za kojom sledi oblast formiranja reverzibilnih i ireverzibilnih oksida na $E > 0,3 \text{ V}$. Kako je ovaj Pt-Ru / C katalizator sa većim udelom Ru, može se porediti sa Ru elektrodom koja ima pik adsorpcije / desorpcije vodonika na $E = 0,1 \text{ V}$, dok se anodne struje koje potiču od kompaktnog Ru oksida pojavljuju već na $E = 0,3 \text{ V}$ ⁹⁵. Ciklični voltamogrami u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 su sličnog oblika, a količina naelektrisanja u vodoničnoj oblasti je približno ista. U posmatranoj oblasti potencijala anodni i katodni deo krive u oba ispitivana elektrolita je skoro simetričan.



Slika 4.2-13. Osnovni voltamogram Pt-Ru / C katalizatora u 0,5 M HClO₄ i 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Oksidacija metanola ispitivana je na različitim temperaturama, tako da su i osnovne krive snimane pod identičnim uslovima. Na slici 4.2-14 prikazani su ciklični voltamogrami u rastvorima NaOH i H₂SO₄ na temperaturama od 295 do 333 K. Oblik cikličnog voltamograma ostaje nepromenjen u ispitivanoj oblasti temeprature u kiselom i alkalnom rastvoru. Količina naelektrisanja koja odgovara vodoničnoj oblasti se neznatno menja sa povećanjem temperature u obe ispitivane sredine. Količina naelektrisanja formiranja kiseoničnih čestica u kiseloj sredini povećava sa porastom temperature, dok u alkalnoj sredini ostaje približno ista.



Slika 4.2-14. Ciklični voltamogrami Pt-Ru / C katalizatora na različitim temperaturama u 0,1 M NaOH i 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

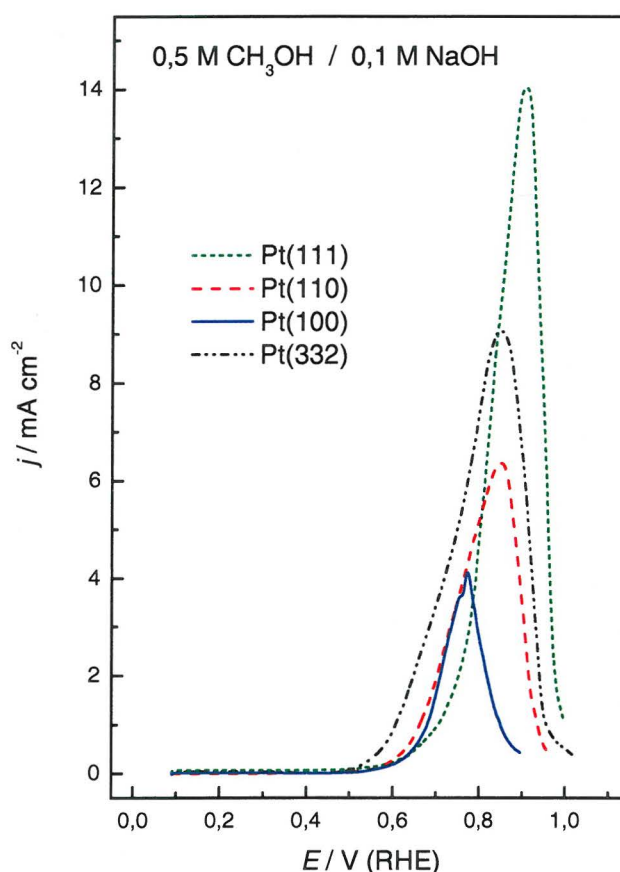
4.3. Oksidacija metanola

U ovom delu su prikazani rezultati ispitivanja elektrohemijske oksidacije metanola na nizu katalizatora od platine i platine - rutenijuma. Pošlo se od model katalizatora čiju je površinu moguće potpuno kontrolisati da bi se ispitivanja nastavila na praktično primenljivim nanokatalizatorima platine i legure platina – rutenijum koji su dispergovani na aktivnom uglju kao nosaču. Na osnovu dobijenih rezultata poređeni su model i realni sistemi, diskuvani su mogući reakcioni putevi i mehanizam reakcije oksidacije metanola.

4.3.1. Oksidacija metanola na monokristalnim platiniskim elektrodama

Pokazano je da priroda elektrolita tj. pH utiče na oksidaciju metanola^{5,6,10,19,38}. Iz tog razloga je data analiza reakcije oksidacije metanola u kiseljoj kao i alkalnoj sredini.

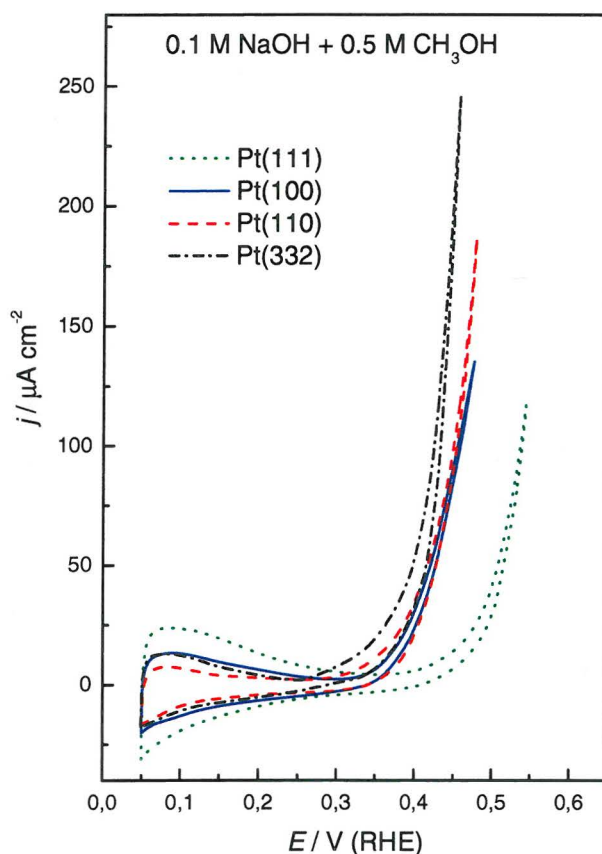
Anodne polarizacione krive za reakciju oksidacije metanola u 0,1 M NaOH na monokristalnim ravnima platine su prikazani na slici 4.3-1. Razlike među ispitivanim elektrodama koje se uočavaju u potencijalu početka reakcije, poziciji pika i širini oblasti potencijala u kojoj se dešava proces oksidacije metanola ukazuju na strukturnu osetljivost reakcije. Ciklični voltamogrami na slici 4.3-1 pokazuju da reakcija najpre počinje na ravnima (332) i (110) na potencijalu oko 0,25 V, zatim na (100) ravni na potencijalu oko 0,30 V, dok na (111) ravni reakcija počinje na oko 0,40 V.



Slika 4.3-1. Anodne polarizacione krive za oksidaciju metanola na niskoindeksnim ravnima platine u 0,1 M NaOH; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Poređenjem početaka adsorpcije OH^- jona određenih metodom linearne ekstrapolacije (slika 4.2-3) i početka oksidacije metanola (slika 4.3-2) može se reći da je početak reakcije

određen početkom formiranja OH_{ad} čestica na ispitivanim elektrodama. Pošto se na (111) ravni ova metoda ne može primeniti, početak adsorpcije OH čestica se može samo indirektno pretpostaviti. Naime, ispitivanja reakcije oksidacije CO u 0,1 M KOH na (111) ravni su pokazala da ova reakcija započinje već u vodoničnoj oblasti, zbog čega je pretpostavljeno da se OH^- joni adsorbuju na defektima na površini elektrode⁹¹. U tom smislu se dalje može pretpostaviti da se i na (100) i (110) ravni OH^- joni adsorbuju na defektima i / ili stepenicama, tako da broj aktivnih centara za adsorpciju OH^- jona na monokristalnim ravnima raste u nizu: (111) < (100) < (110) < (332). Početak reakcije oksidacije metanola na ispitivanim monokristalima platine sledi ovaj redosled.

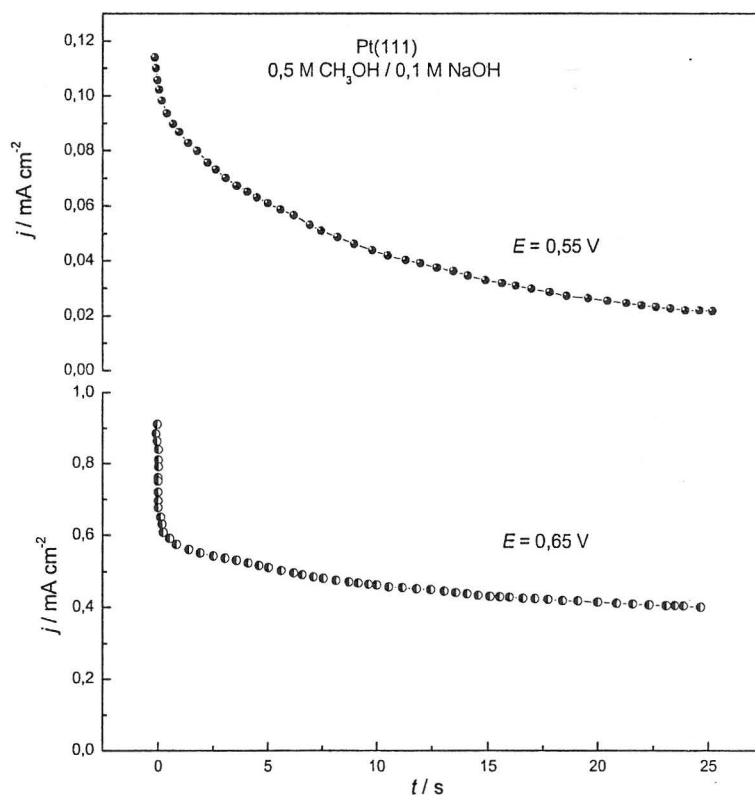


Slika 4.3-2. Ciklični voltamogrami sa skraćenom anodnom granicom za oksidaciju metanola na niskoindeksnim ravnima platine u 0,1 M NaOH; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Oksidacija metanola se odigrava na potencijalima na kojima se dešava adsorpcija OH čestica. Razlika u aktivnosti elektroda objašnjava se različitim stepenom pokrivenosti površine OH_{ad} česticama. Kako je pokazano na voltamogramu na slici 4.2-1 (puna linija) na ravni (111) θ_{OH} je najveće, pa otuda i najveća gustina struje dobijena u piku upravo na ovoj

ravni. Na ostalim ispitivanim monokristalnim ravnima platine aktivnost je manja zbog manjeg stepena pokrivenosti površine OH_{ad} česticama. Brzina reakcije dostiže svoj maksimum na potencijalu pika, a zatim naglo opada i reakcija se završava.

Oksidacija metanola je reakcija u kojoj dehidrogenacijom metanola nastaju čvrsto vezani intermedijeri tzv. katalitički otrovi^{5,6,8,10,11,12,15,21,27,38,41,44,45}. Oni blokiraju površinu elektrode i smanjuju njenu katalitičku aktivnost. Mogu se ukloniti oksidacijom sa OH_{ad} česticama. Prisustvo čvrsto vezanih intermedijera i uloga OH_{ad} čestica u njihovom uklanjanju sa površine elektrode je ispitivana na (111) ravni hronoamperometrijskim merenjima. Eksperimenti su izvedeni dodavanjem metanola u rastvor dok je elektroda držana na 0,05 V. Krive zavisnosti gustine struje od vremena, prikazane na slici 4.3-3, dobijene su na potencijalu $E = 0,55 \text{ V}$ koji je negativniji od potencijala reverzibilnog OH pika i na potencijalu $E = 0,65 \text{ V}$ koji je u oblasti reverzibilnog OH pika na ravni (111). Smanjenje gustine struje na 20% od početne vrednosti na $E = 0,55 \text{ V}$ i 50 % od početne vrednosti na $E = 0,65 \text{ V}$ ukazuje da efekat trovanja površine elektrode zavisi od količine OH_{ad} čestica.

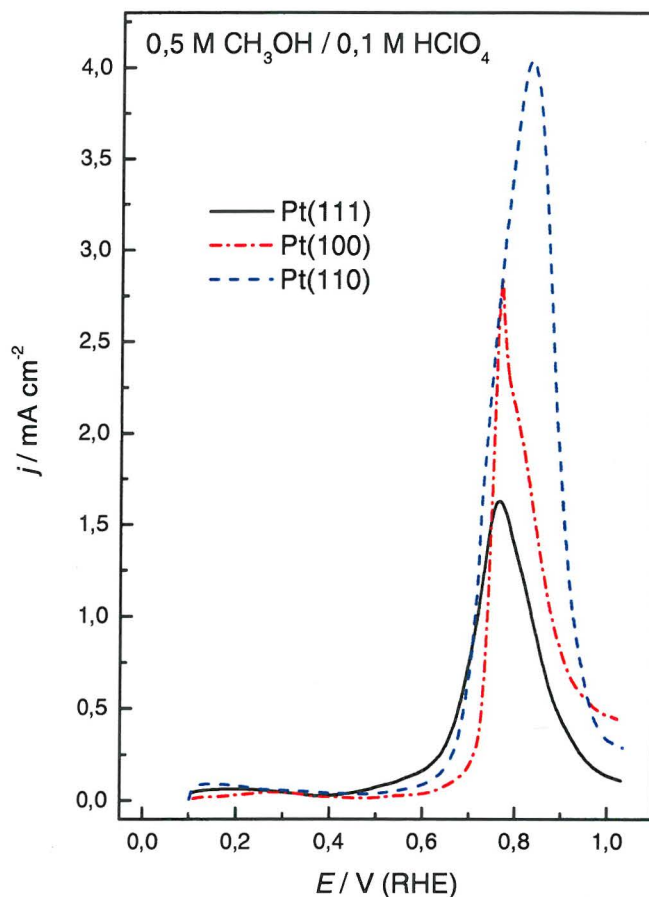


Slika 4.3-3. Zavisnost gustine struje od vremena za oksidaciju metanola na (111) ravni u 0,1 M NaOH za odabrane vrednosti potencijala; $T = 295 \text{ K}$.

Zavisnost gustine struje reakcije od potencijala u uslovima kvazi – stacionarnog merenja dobijene su pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1} . Nagibi pravolinijskog dela Tafelove zavisnosti su 120 mV dek^{-1} na ravnima (111) i (110), dok je na (100) ravni 60 mV dek^{-1} . Različite vrednosti Tafelovih nagiba ukazuju na razlike u kinetici reakcije elektrooksidacije metanola koja je određena strukturom površine odgovarajuće ravni.

Pored nagiba Tafelove prave još jedna veličina koja može da posluži kao kriterijum u analizi mehanizma reakcije je red reakcije u odnosu na učesnike u reakciji. Za nekoliko različitih potencijala iz oblasti linearnog dela Tafelove zavisnosti određivani su redovi reakcije po metanolu čija je koncentracija varirala od $0,01 \text{ M}$ do $1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ i po OH^- jonima u oblasti koncentracije NaOH od $0,01 \text{ M}$ do 1 M . Na svim niskoindeksnim ravnima platine u alkalnoj sredini određen je razlomljen red reakcije po metanolu od $0,5$. Red reakcije po hidroksilnim jonima na niskoindeksnim ravnima (111) i (110) iznosi $0,5$. Na ravni (100) red reakcije po hidroksilnim jonima je 1 .

Potenciodinamička merenja oksidacije metanola na niskoindeksnim ravnima platine urađena su i u kiseloj sredini. Na slici 4.3-4 su prikazane anodne polarizacione krive za elektrooksidaciju metanola u rastvoru perhlorne kiseline. Ponašanje platinskih monokristalnih elektroda u oksidaciji metanola ukazuje na strukturnu osetljivost reakcije s obzirom da početak reakcije, pozicija pika i oblast potencijala u kojoj se dešava reakcija variraju sa orijentacijom monokristalnih ravni. Reakcija najpre počinje na (111) ravni, zatim na (110) ravni i najkasnije na (100) ravni. Početak adsorpcije hidroksilnih jona procenjen metodom linearne ekstrapolacije (slika 4.2-4) pokazuje da na (110) ravni ovaj proces počinje na nižim potencijalima u odnosu na (100) ravan, što je u saglasnosti sa podacima pokazanim na slici 4.3-4. Na osnovu potenciodinamičkih merenja zapaža se da su gustine struje reakcije na (111) ravni u oblasti potencijala od $0,45 \text{ V}$ do $0,65 \text{ V}$ najveće, da bi na pozitivnijim potencijalima najaktivnija postala (110) ravan. FTIR merenja su pokazala da se na ravnima (111) i (110) disocijativna adsorpcija metanola dešava već u vodoničnoj oblasti i to većom brzinom na (110) ravni zbog čega na ovoj ravni nastaje veća količina $\text{CO}_{\text{ad}}^{45}$. U prisustvu OH_{ad} čestica adsorbovani CO postaje reaktivni intemedijer. Velika pokrivenost CO_{ad} česticama ometa adsorpciju OH čestica i prouzrokuje pomeranje početka oksidacije metanola ka pozitivnijim potencijalima, kao i manju aktivnost (110) ravni u odnosu na (111) na nižim potencijalima. Pošto je dostignuta maksimalna brzina reakcije na potencijalu pika struje naglo opadaju i reakcija se završava.



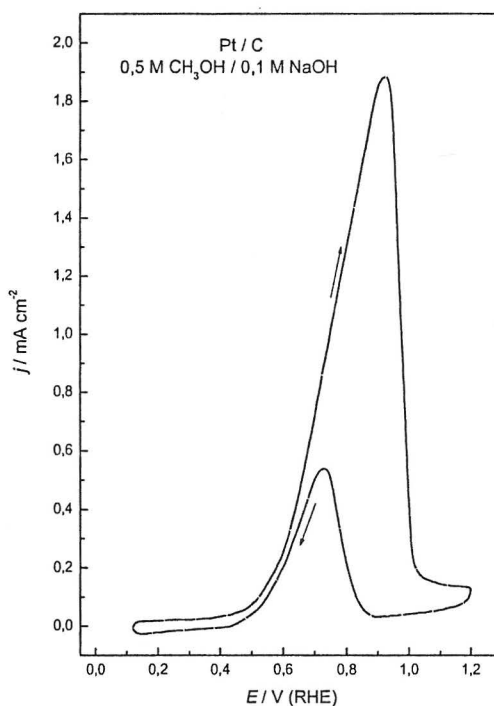
Slika 4.3-4. Anodne polarizacione krive za oksidaciju metanola na niskoindeksnim ravnima platine u 0,1 M HClO₄; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Reakcija oksidacije metanola na niskoindeksnim ravnima platine u rastvoru perhlorne kiseline u uslovima kvazi – ravnoteže daje nagibe pravolinijskog dela Tafelove zavisnosti od 120 mV dek^{-1} na ravnima (111) i (110), i nagib od 60 mV dek^{-1} na (100) ravni. Iste vrednosti su dobijene za odgovarajuće niskoindeksne ravni platine i u rastvoru sumporne kiseline. Dobijene vrednosti Tafelovih nagiba ukazuju na razlike u mehanizmu reakcije između sa jedne strane (111) i (110) ravni i ravni (100) sa druge strane.

4.3.2. Oksidacija metanola na platinskom nanokatalizatoru u alkalnoj sredini

4.3.2.1. Uticaj adsorbovanih OH čestica

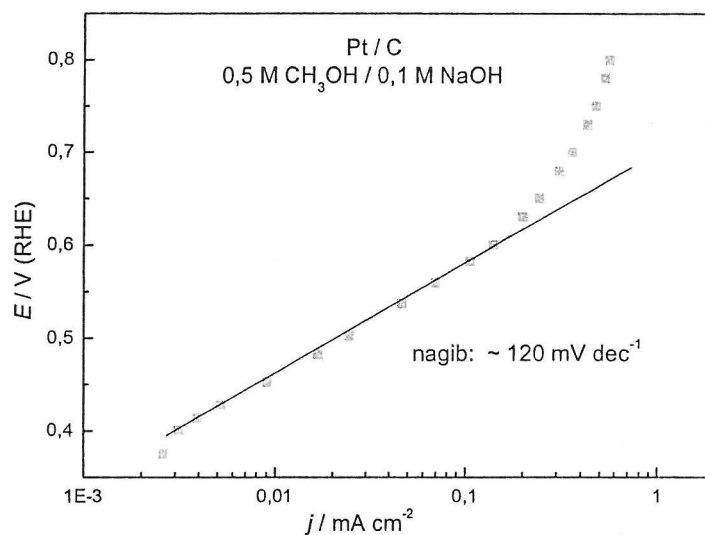
Na slici 4.3-5 prikazan je ciklični voltamogram za oksidaciju metanola na platinskom nanokatalizatoru u alkalnoj sredini. Oksidacija metanola počinje u oblasti potencijala u kojoj se dešava adsorpcija hidroksilnih anjona (slika 4.2-5). Reakcija se odvija na površini elektrode koja je prekrivena OH_{ad} česticama. Na potencijalu pika kinetika reakcije je optimizovana ravnotežom između brzine dehidrogenacije metanola i brzine oksidacije nastalih intermedijera OH_{ad} česticama. Na pozitivnijim potencijalima od potencijala pika ravnoteža između pomenutih reakcija se remeti zbog brzog prelaska kiseoničnih čestica iz reverzibilnog u ireverzibilno stanje.



Slika 4.3-5. Ciklični voltamogram za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u 0,1 M NaOH na Pt / C katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

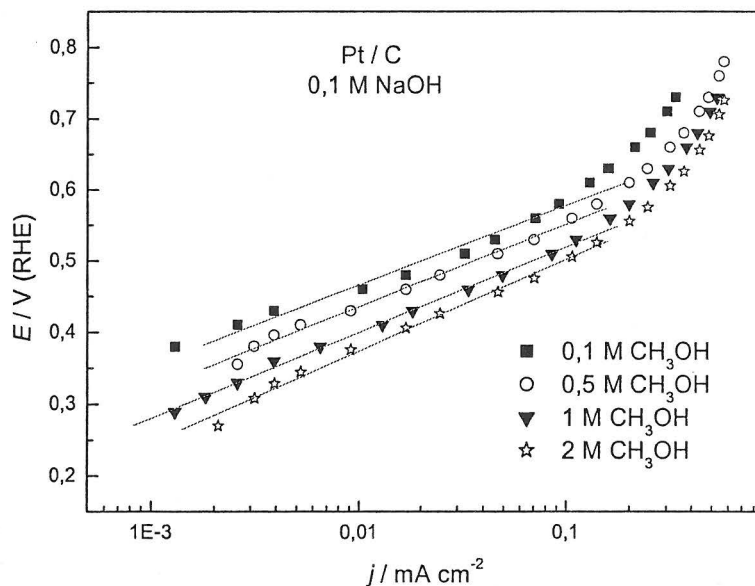
Na slici 4.3-6 su pokazani rezultati kvazi - stacionarnog merenja na platinskom nanokatalizatoru za elektrooksidaciju metanola u 0,1 M NaOH na sobnoj temperaturi. Reakcija sledi Tafelovu zavisnost u oblasti potencijala od oko 0,40 V do oko 0,65 V dajući nagib od

približno 120 mV dek^{-1} . Ista vrednost Tafelovog nagiba je dobijena na niskoindeksnim ravnima (111) i (110).



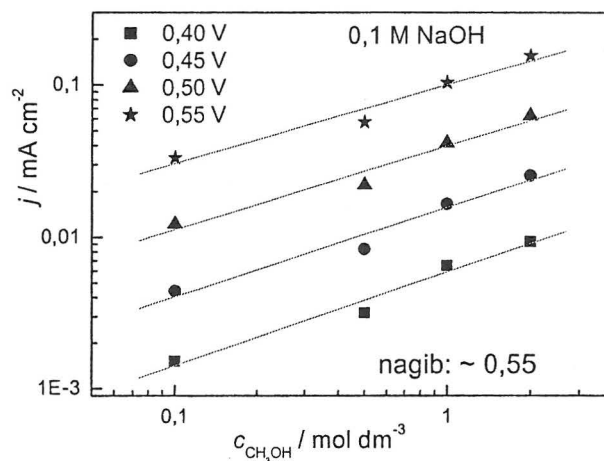
Slika 4.3-6. Kriva kvazi – stacionarnog merenja za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M NaOH}$ na Pt / C katalizatoru; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.3-7 su prikazane krive kvazi – stacionarnog stanja dobijene u oksidaciji metanola različitih koncentracija u alkalnoj sredini.



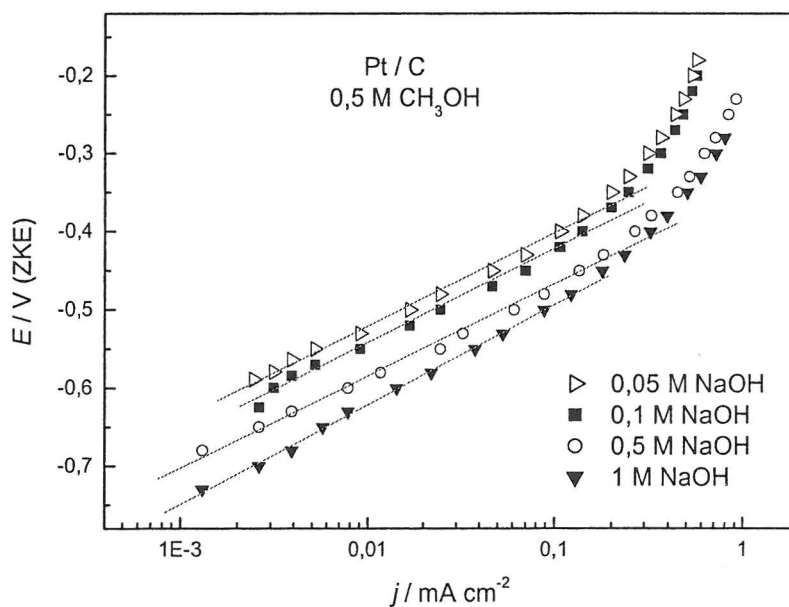
Slika 4.3-7. Krive kvazi – stacionarnog merenja za oksidaciju metanola različitih koncentracija u $0,1 \text{ M NaOH}$; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

U opsegu koncentracije metanola od 0,1 M do 2 M u alkalnoj sredini (slika 4.3-8) za nekoliko različitih potencijala koji pripadaju oblasti linearne Tafelove zavisnosti odredivan je red reakcije po metanolu. U alkalnoj sredini u reakciji oksidacije metanola na Pt / C katalizatoru dobijen je red reakcije po metanolu od 0,5.



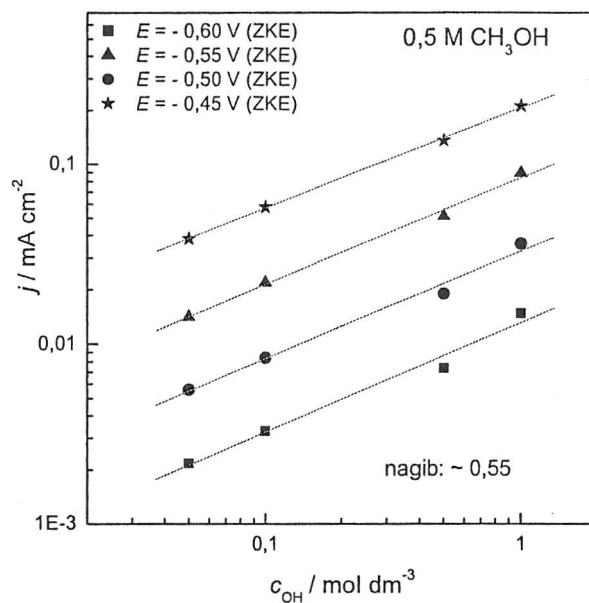
Slika 4.3-8. Zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije metanola u rastvoru 0,1 M NaOH.

Uticao koncentracije OH jona ispitivan je u rastvorima koji sadrže 0,5 M CH₃OH. Tafelovi dijagrami dobijeni za različite koncentracije nosećeg elektrolita (od 0,05 M do 1 M) za alkalnu sredinu prikazani su na slici 4.3-9.



Slika 4.3-9. Krive kvazi – stacionarnog merenja za oksidaciju 0,5 M CH₃OH na Pt / C katalizatoru u rastvorima različitih koncentracija NaOH; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

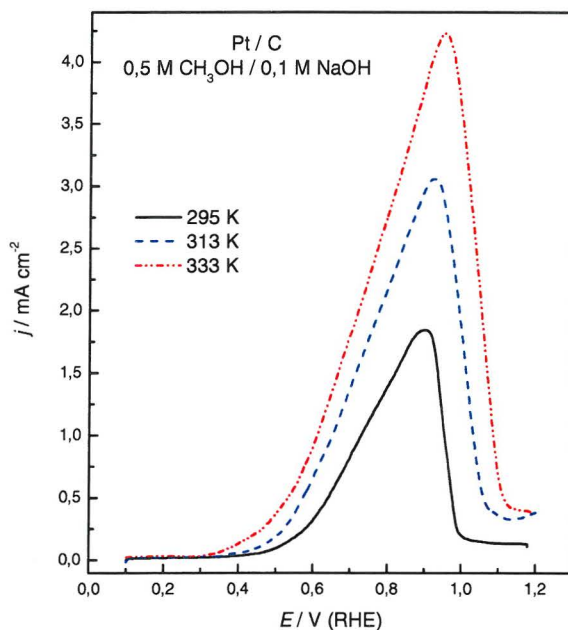
Na slici 4.3-10 su pokazane struje oksidacije metanola u funkciji koncentracije nosećeg elektrolita na nekoliko odabranih potencijala. U alkalnoj sredini u reakciji oksidacije metanola na Pt / C katalizatoru dobijen je red reakcije po OH⁻ jonima 0,5.



Slika 4.3-10. Zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije NaOH u rastvoru 0,5 M CH₃OH za nekoliko odabranih potencijala.

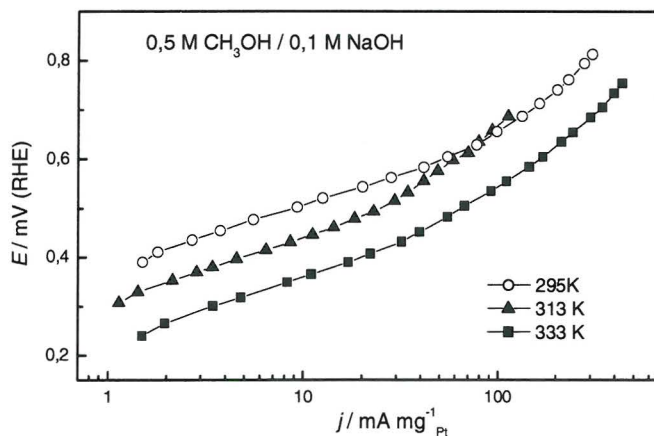
4.3.2.2. Uticaj temperature i određivanje energije aktivacije

U cilju dalje analize reakcije elektrooksidacije metanola pristupilo se promeni parametra temperature. Na slici 4.3-11 date su anodne polarizacione krive za oksidaciju metanola na različitim temperaturama. Zapaža se da sa povećanjem temperature reakcija počinje na negativnijim potencijalima. Tako na 333 K reakcija počinje oko 100 mV ranije u odnosu na sobnu temperaturu. Brzina reakcije se povećava sa porastom temperature, pri čemu se za većinu elektrohemijskih reakcija i očekuje da budu temperaturno aktivirane. Kako je pokazano na slici 4.2-11 povećanje temperature utiče na količinu naelektrisanja u vodoničnoj oblasti koja se smanjuje, dok se naelektrisanje dvoslojne oblasti kao i oblasti nastanka oksida povećava sa porastom temperature. Povećana aktivnost reverzibilno adsorbovanih kiseoničnih čestica koje se formiraju već u vodoničnoj oblasti utiču da reakcija počne na negativnijim potencijalima i sa većim strujama na povišenoj temperaturi.



Slika 4.3-11. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na Pt / C katalizatoru na različitim temperaturama ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.3-12 prikazane su Tafelove zavisnosti za oksidaciju metanola na nanostrukturnom platinskom katalizatoru u alkalnoj sredini na različitim temperaturama. Trend koji je prisutan u potenciodinamičkim merenjima zapaža se i u kvazi - stacionarnim merenjima, a odnosi se na povećanu aktivnost tj. bržu kinetiku reakcije na povišenoj temperaturi. Tako je gustina struje reakcije na potencijalu $E = 0,50 \text{ V}$ na 333 K oko šest puta veća u odnosu na sobnu temperaturu.

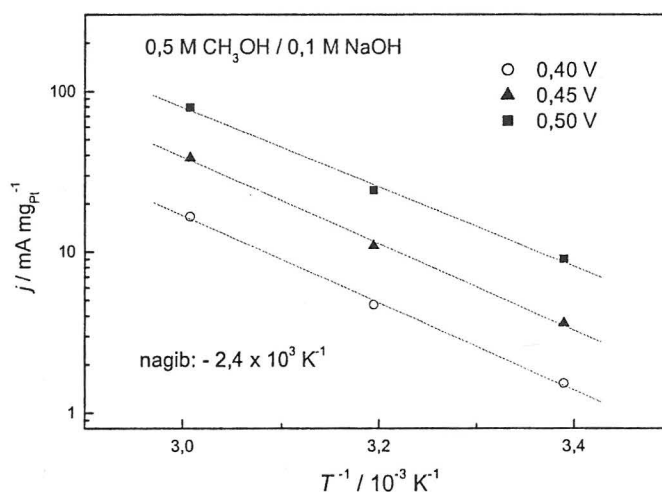


Slika 4.3-12. Krive kvazi – stacionarnog merjenja za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na Pt / C katalizatoru na različitim temperaturama ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Podaci sa slike 4.3-12 mogu se iskoristiti za određivanje prividne energije aktivacije reakcije oksidacije metanola korišćenjem Arenijusovog izraza:

$$\frac{\partial(\log j)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{2,3R} \quad (4.10)$$

Arenijusove prave za oksidaciju metanola u opsegu temperature 295 – 333 K u alkalnoj sredini za nekoliko odabranih vrednosti potencijala iz linearnog dela Tafelove zavisnosti prikazane su na slici 4.3-13. Dobijena vrednost prividne energije aktivacije na Pt / C katalizatoru za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini je 46,5 kJ mol⁻¹.



Slika 4.3-13. Zavisnost gustine struje od temperature na nekoliko odabranih potencijala za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na Pt / C katalizatoru.

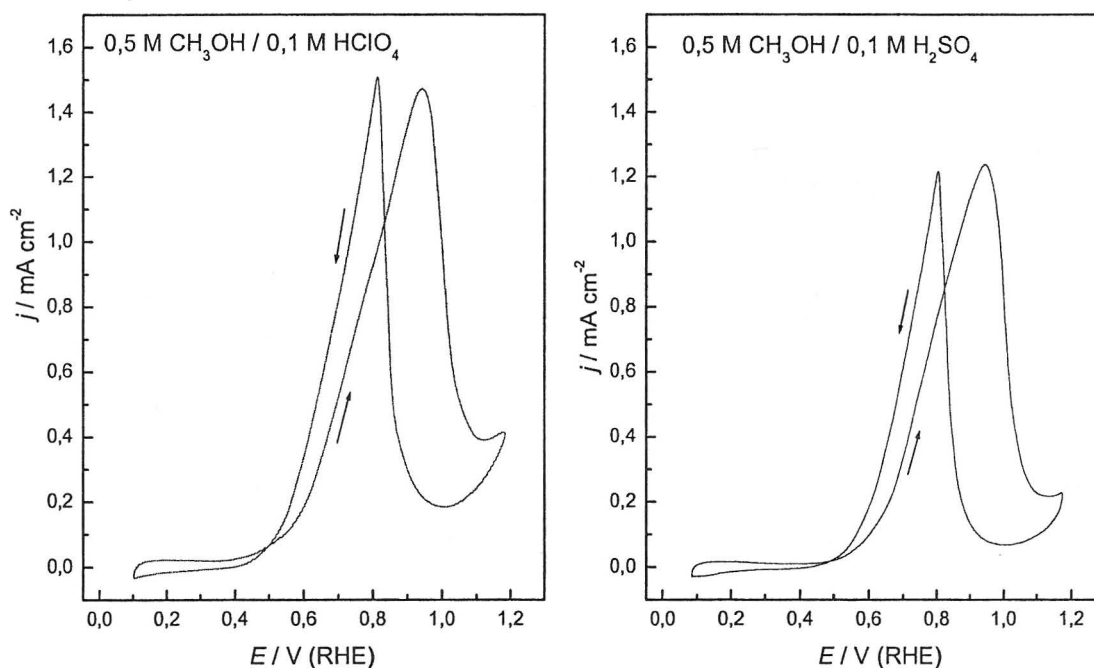
4.3.3. Oksidacija metanola na platinskom nanokatalizatoru u kiselj sredini

4.3.3.1. Uticaj anjona

Prema opšte prihvaćenom mišljenju adsorpcija anjona nosećeg elektrolita ima inhibirajući efekat na elektrohemijske reakcije pri čemu je efekat izraženiji ukoliko je adsorpciona veza anjona jača dok jačina veze raste u nizu: ClO₄⁻ < HSO₄⁻ < H₂PO₄⁻ < Cl⁻³⁸. Ukoliko su u rastvoru prisutni anjoni hlorida čija je koncentracija Cl⁻ ≥ 2 x 10⁻³ M oksidacija metanola je u potpunosti blokirana. Imajući u vidu ovakva saznanja korišćene su dve vrste

perhlorne kiseline: čista perhlorna kiselina bez anjona hlorida i perhlorna kiselina koja u tragovima sadrži anjone hlorida (prema specifikaciji proizvođača maksimalno 0,0003 % hlorida).

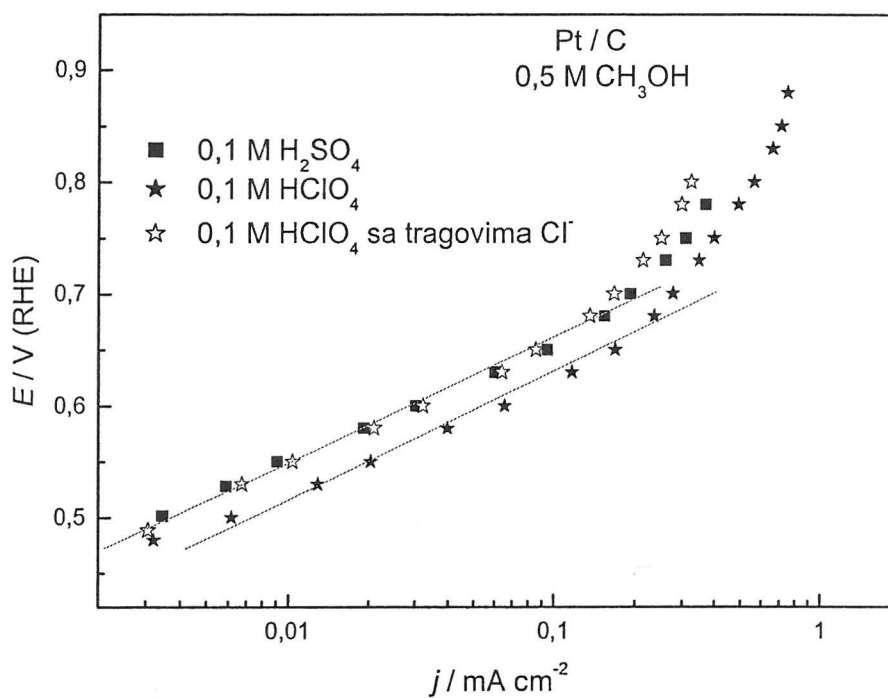
Na slici 4.3-14 prikazani su ciklični voltamogrami za reakciju oksidacije metanola na platinskom nanokatalizatoru u čistoj perhlornoj i sumpornoj kiselini. Oksidacija metanola počinje na nižim potencijalima u perhlornoj ($E = 0,40$ V) u odnosu na sumpornu kiselinu ($E = 0,50$ V), što je u skladu sa osnovnim krivama (slika 4.2-6) i rezultatima linearne ekstrapolacije (slika 4.2-8) koje pokazuju da je početak adsorpcije OH čestica pomeren prema pozitivnijim potencijalima u rastvoru sumporne kiseline. Gustine struje reakcije oksidacije metanola na ispitivanom katalizatoru su u celoj oblasti potencijala veće u perhlornoj kiselini. Položaj anodnog pika se može povezati sa prelaskom kiseoničnih čestica iz reverzibilnog u ireverzibilno stanje. Pik se nalazi na nižim potencijalima u rastvoru HClO_4 što je u skladu sa osnovnim voltamogramima (slika 4.2-6).



Slika 4.3-14. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u kiselim rastvorima na Pt / C katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.3.-15 su pokazani Tafelovi dijagrami za oksidaciju metanola na platinskom nanokatalizatoru u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 koji imaju istu pH vrednost. Pt / C katalizator pokazuje približno istu aktivnost u H_2SO_4 i HClO_4 koja u tragovima sadrži anjone hlorida. To znači da anjoni Cl^- iako su prisutni u maloj količini u rastvoru HClO_4 suzbijaju aktivnost

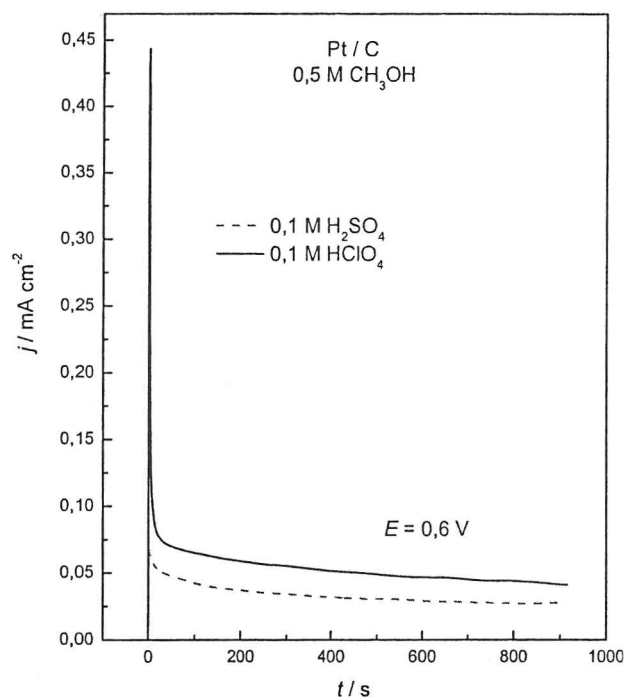
elektrode u reakciji oksidacije metanola. Prava katalitička aktivnost u perhlornoj kiselini se određuje korišćenjem rastvora perhlorne kiseline bez anojna hlorida. Dobijena manja aktivnost Pt / C katalizatora u rastvoru sumporne kiseline u odnosu na ovakvu perhlornu kiselinu se objašnjava uticajem HSO_4^- jona na adsorpciju OH čestica (slika 4.2-8). Na ovaj način je pokazano da anjoni nosećeg elektrolita utiču na elektrooksidaciju metanola.



Slika 4.3-15. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH_3OH na Pt / C katalizatoru u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

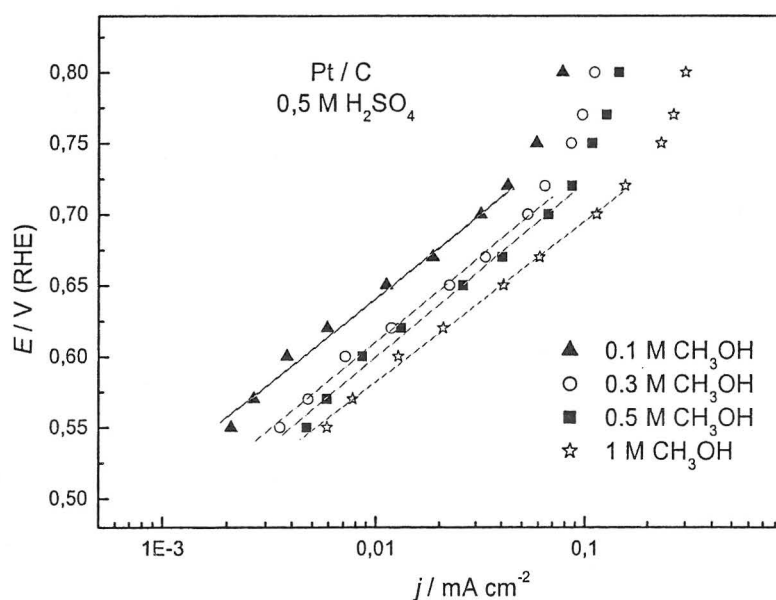
Hronoamperometrijska merenja (slika 4.3-16) takođe pokazuju nešto manje trovanje površine u čistoj perhlornoj kiselini u odnosu na sumpornu kiselinu. To takođe ukazuje na inhibirajući uticaj HSO_4^- anjona na adsorpciju OH čestica. Veća količina OH_{ad} čestica na $E = 0,6 \text{ V}$ u čistoj perhlornoj kiselini u odnosu na sumpornoj kiselini omogućava i veću aktivnost Pt / C katalizatora.

Gustine struja dobijene iz polarizacionih krivih koje su snimane za brzinu promene potencijala od 1 mV s^{-1} (slika 4.3-15) se praktično poklapaju sa vrednostima određenim iz hronoamperometrijskih merenja posle 15 minuta što znači da se uslovi stacionarnog stanja mogu aproksimirati sa uslovima merenja pri malim brzinama promene potencijala.



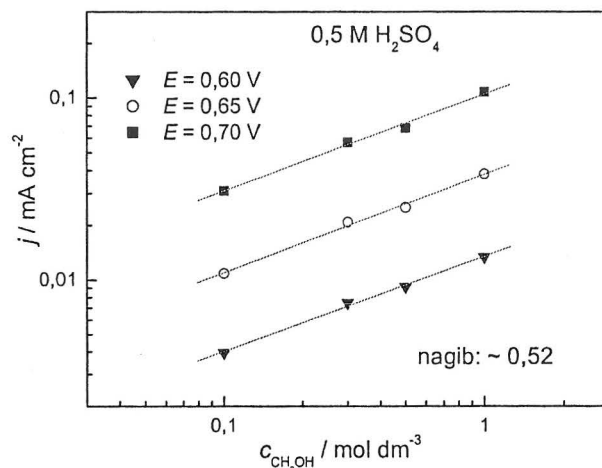
Slika 4.3-16. Zavisnost gustine struje reakcije oksidacije 0,5 M CH₃OH od vremena na Pt / C katalizatoru u rastvorima HClO₄ i H₂SO₄; $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.3-17 su prikazani Tafelovi dijagrami za oksidaciju metanola različitih koncentracija u kiseloj sredini na osnovu kojih je zatim određivan red reakcije po metanolu.



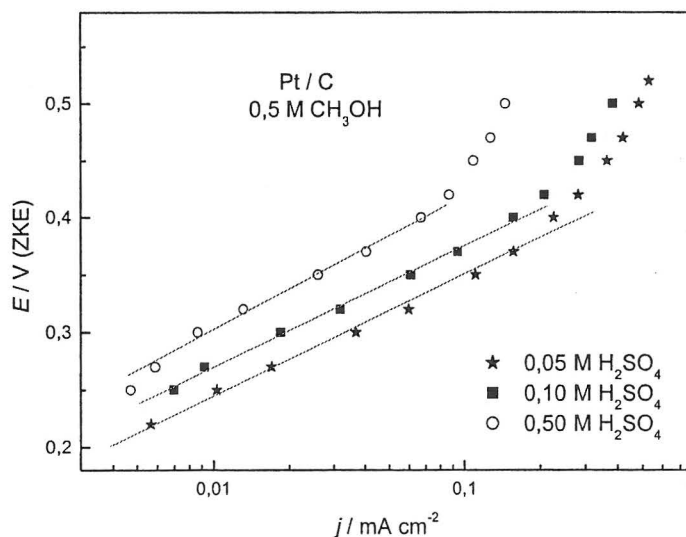
Slika 4.3-17. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju metanola različitih koncentracija u 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

U opsegu koncentracije metanola od 0,1 M do 1 M u kiseloj sredini (slika 4.3-17) za nekoliko različitih potencijala koji pripadaju oblasti linearne Tafelove zavisnosti određivan je red reakcije po metanolu. Oksidacija metanola na ispitivanom platinskom nanokatalizatoru sledi razlomljen red reakcije po metanolu od 0,5. Isti red po metanolu je dobijen i u perhlornoj kiselini. U literaturi se može naći da je red reakcije po metanolu 0,5 dobijen na glatkoj i platiniziranoj platini u rastvoru sumporne kiseline^{44,59}.



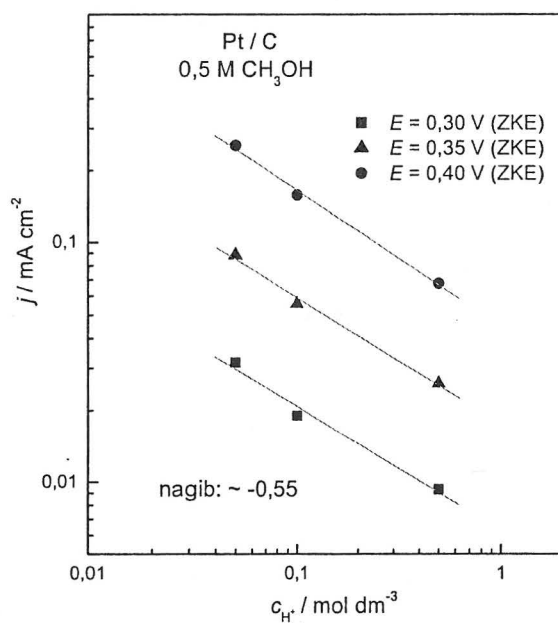
Slika 4.3-18. Zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije metanola u rastvoru 0,5 M H₂SO₄.

Na slici 4.3-19 pokazani su Tafelovi dijagrami kada je koncentracija nosećeg elektrolita menjana od 0,05 M do 0,5 M za kiselu sredinu.



Slika 4.3-19. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH na Pt / C katalizatoru u rastvorima različitih koncentracija H₂SO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

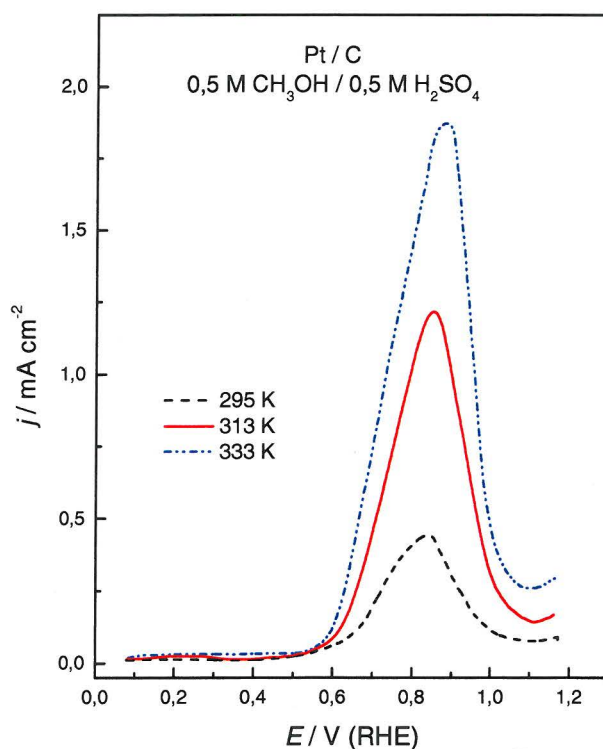
Na slici 4.3-20 su pokazane struje oksidacije metanola u funkciji koncentracije nosećeg elektrolita za nekoliko odabranih potencijala. U rastvoru sumporne kiseline na Pt / C katalizatoru određen je red reakcije po H^+ jonima od $-0,5$. Negativan razlomljen red po H^+ jonima dobijen je na polikristalnoj platini kao i na Pt / C katalizatoru u rastvoru $HClO_4^{43}$. Reakcija oksidacije metanola ispitivana je na ovom nanostrukturnom platinskom katalizatoru i u rastvoru perhlorne kiseline pri čemu su određeni isti dijagnostički kriterijumi kao i u rastvoru sumporne kiseline.



Slika 4.3-20. Zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije H_2SO_4 u rastvoru 0,5 M CH_3OH za nekoliko odabranih potencijala.

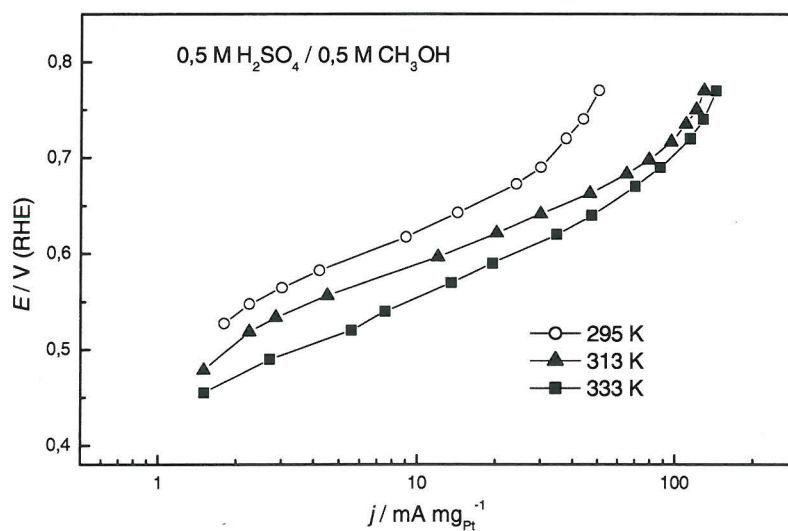
4.3.3.2. Uticaj temperature i određivanje energije aktivacije

Efekat temperature u elektrooksidaciji metanola na platinskom katalizatoru razvijene površine ispitivan je u 0,5 M H_2SO_4 . Na slici 4.3-21 prikazane su odgovarajuće anodne polarizacione krive. Slično kao u alkalnoj sredini početak reakcije se sa povećanjem temperature pomera prema negativnijim potencijalima. Uticaj temperature se ogleda i u povećanju gustine struje oksidacije metanola.



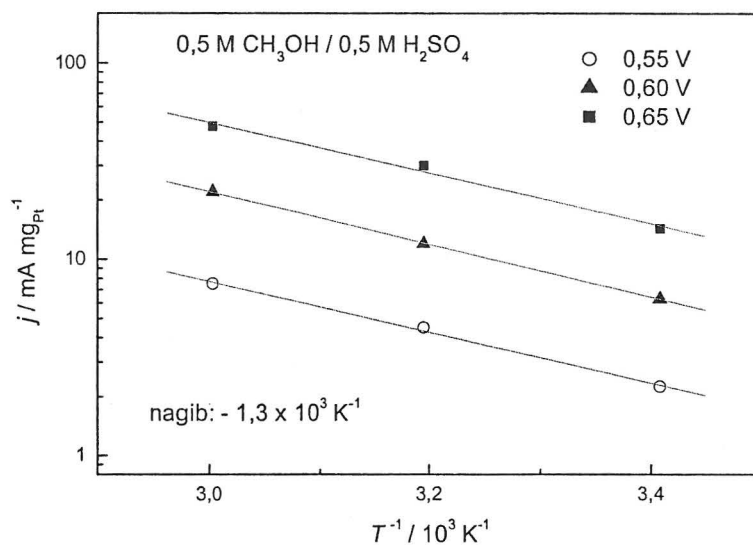
Slika 4.3-21. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,5 M H₂SO₄ na Pt / C katalizatoru na različitim temperaturama; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.3-22 prikazani su Tafelovi dijagrami za ispitivanu reakciju u kiseloj sredini u oblasti temperature 295 – 333 K.



Slika 4.3-22. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH na Pt / C katalizatoru na različitim temperaturama u 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Na osnovu kvazistacionarnih merenja (slika 4.3-22) određene su Arenijusove prave za oksidaciju metanola u kiseloj sredini na potencijalima iz oblasti linearne Tafelove zavisnosti (slika 4.3-23). Iz nagiba zavisnosti $\log j - T^{-1}$, a na osnovu jednačine (4.10) određena je vrednost prividne energije aktivacije za reakciju oksidacije metanola na platinskom katalizatoru razvijene površine u kiseloj sredini od $29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

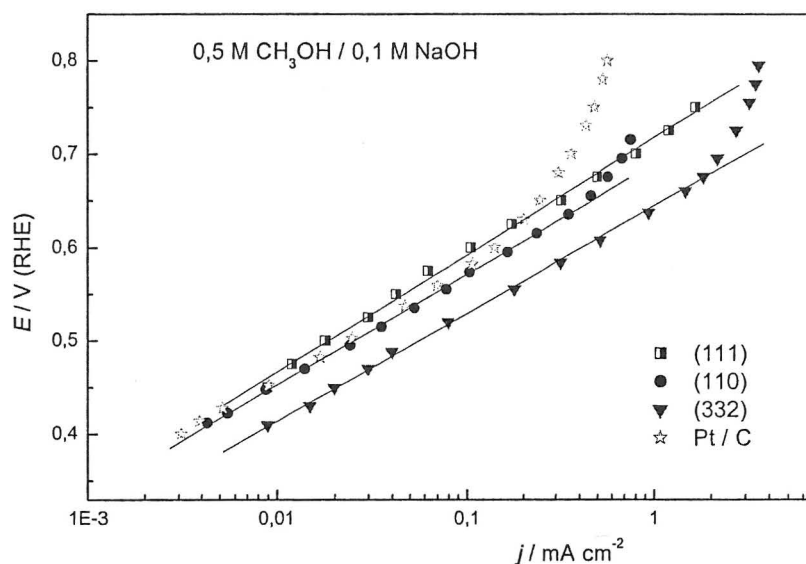


Slika 4.3-23. Zavisnost gustine struje od temperature na nekoliko odabranih potencijala za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,5 M H₂SO₄ na Pt / C katalizatoru.

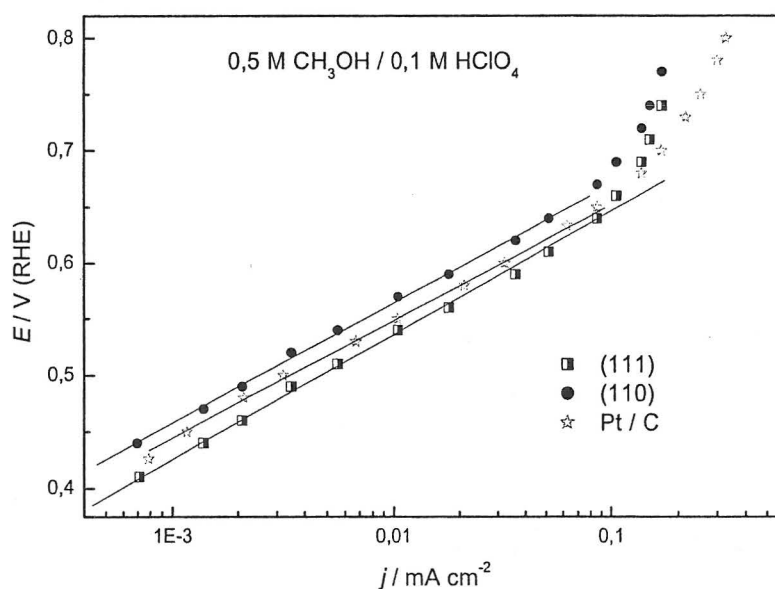
Izračunate vrednosti prividne energije aktivacije jedne složene reakcije kakva je elektrohemijaska oksidacija metanola je teško komentarisati, jer se dobija efektivna vrednost koja nije jednaka energiji aktivacije sporog stupnja (kao kod elementarnih reakcija). Ona zavisi od eksperimentalnih uslova, stepena pokrivenosti površine reaktivnim intermedijerima i otrovima i od temperature. U literaturi se može naći da prividna energija aktivacije od $\sim 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ na Pt(111)⁴⁹ i 35 kJ mol^{-1} na platinskom nanokatalizatoru⁹⁷ odgovara procesu difuzije adsorbovanih intermedijera što je spori stupnj u reakciji. Za adsorpciju metanola na glatkoj platini dobijena je vrednost od $39,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ², a na leguri platine $44 - 55 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁵². Na Pt / C katalizatoru vrednost energije aktivacije od 16 kJ mol^{-1} se pripisuje oksidativnom uklanjanju intermedijera⁹⁸.

4.3.4. Poređenje oksidacije metanola na model i realnim platinskim katalizatorima

Kvazi-stacionarne polarizacione krive dobijene u oksidaciji metanola u alkalnoj i kiseljoj sredini na monokristalima platine i na platinskom katalizatoru razvijene površine su prikazane na slikama 4.3-24 i 4.3-25.



Slika 4.3-24. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na odabranim ravnima platine; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.



Slika 4.3-25. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M HClO₄ na odabranim ravnima platine; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Aktivnosti katalizatora na potencijalu $E = 0,50$ V koji se nalazi u oblasti potencijala u kojoj reakcija sledi Tafelovu zavisnost prikazani su u tabeli 4.3.

Tabela 4.3: Gustine struje reakcije oksidacije metanola u 0,1 M NaOH i 0,1 M HClO₄ na odabranom potencijalu na različitim platinskim elektrodama

$j / \text{mA cm}^{-2} (E = 0,5 \text{ V})$	<i>Platinska elektroda</i>	<i>Alkalna sredina</i>	<i>Kisela sredina</i>
	(332)	0,055	/
	(110)	0,026	0,0025
	(111)	0,018	0,0045
	Pt / C	0,025	0,0032

Uvidom u prikazane slike i vrednosti gustina struja datih u tabeli može se reći da se aktivnost Pt / C katalizatora mogu porediti sa aktivnostima dobijenim na monokristalnim ravnima (111) i (110). Ovakvo ponašanje se može objasniti na osnovu modela koji je predložio Kinošita⁵⁸. Po predloženom modelu platinske nanočestice su kubooktaedarske strukture koje se sastoje od mikrodomena tj. pljosni niskoindeksne (111) i (100) orijentacije sa uglovima i ivicama niske koordinacije kojoj odgovara (110) orijentacija. Za prosečnu veličinu nanočestice od 4 nm, koja je određena difrakciom X zraka (slika 4.1-1), zatim primenom STM tehnike (slika 4.1-4) i elektrohemijском karakterizacijom Pt / C katalizatora (slika 4.2-5 i 4.2-6), na osnovu korelacije između prosečne veličine čestica i srednje vrednosti površinske distribucije⁵⁸ dolazi se do podataka da je udeo (111) ravni 65 %, udeo (100) ravni 13 %, a 22 % su mesta (110) orijentacije. Rezultati dobijeni na $E = 0,50$ V ukazuju na to da se Kinošitin model može primeniti na reakciju oksidacije metanola s obzirom da je dobijena aktivnost Pt / C katalizatora između aktivnosti (111) i (110) monokristala platine, nešto bliža aktivnosti (110) ravni, u obe ispitivane sredine.

Najaktivnija elektroda za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini je (332) ravan. Razlika u aktivnosti između (332) i (110) ravni je verovatno uzrokovana dužinom terase. Naime, terasu kod (110) ravni čine dva atoma i ona je suviše kratka da bi bila pogodna za adsorpciju metanola. Međutim, šest atoma u terasi (332) ravni omogućava nesmetanu adsorpciju metanola koji za svoje vezivanje zahteva tri atoma platine³⁸.

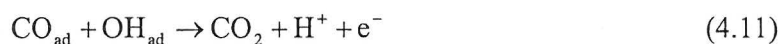
Poređenjem gustina struje na $E = 0,50$ V može se reći da je aktivnost elektroda veća za približno red veličine u alkalnoj u odnosu na kiselu sredinu. Ovako izražen efekat pH na brzinu oksidacije metanola povezuje se sa pH zavisnom adsorpcijom OH čestica.

Da bi se pretpostavilo koji intermedijeri učestvuju u sporom stupnju oksidacije metanola u oblasti potencijala od 0,40 V do 0,65 V, tj. da bi se pretpostavila reakcija koja određuje spori stupanj potrebno je razmotriti moguće reakcione mehanizme.

Oksidacija metanola na platinskim elektrodama je složen proces koji obuhvata više mogućih reakcionih puteva (pokazano u pregledu literaure). To je i razlog nepostojanja opšteg stava oko reakcionog mehanizma. Osamdesetih godina prošlog veka je predložen tzv. „dvostruki” reakcioni mehanizam oksidacije metanola u kiseloj sredini na polikristalnoj platini¹⁰. On podrazumeva oksidaciju metanola uz izmenu šest elektrona i prisustvo aktivnih i neaktivnih intermedijera nastalih dehidrogenacijom metanola. Direktan put obuhvata oksidaciju aktivnih intermedijera (CH₂OH, CHOH, HCO, COH) do CO₂, a paralelan put oksidaciju „neaktivnog” intermedijera (CO) do CO₂. Dakle u oba slučaja CO₂ je proizvod reakcije. U alkalnoj sredini metanol se oksidiše po dvostrukom reakcionom mehanizmu dajući formijat kao glavni reakcioni proizvod i CO₂ kao proizvod u paralelnom putu reakcije²¹. Problem je nastao kada ni jedna od postojećih spektroskopskih tehnika nije mogla sa sigurnošću da detektuje prisustvo bilo kog od aktivnih intermedijera. Detektovan je samo CO_{ad} vezan za jedan ili više atoma platine. Danas se smatra da je CO_{ad} i neaktivan i aktivan intermedijer u oksidaciji metanola. Njegovu ulogu u reakciji određuje prisustvo OH_{ad} čestica. Na nižim potencijalima gde se OH_{ad} ne nalazi na površini elektrode CO_{ad} je neaktivan intermedijer. Na višim potencijalima gde su prisutne OH_{ad} čestice CO_{ad} se oksidiše i postaje aktívni intermedijer.

OH_{ad} čestice su predložene kao učesnici u reakciji oksidaciji metanola na platini kako u kiseloj^{34,35,36} tako i u alkalnoj sredini^{37,3999}, mada njihovo prisustvo nije detektovano spektroskopskim tehnikama.

U novije vreme je prihvaćeno da se spori stupanj oksidacija metanola dešava po Lengmir-Hinšelvudovom tipu reakcije:



pri čemu CO_{ad} nastaje disocijativnom adsorpcijom metanola na osnovu sledeće reakcije:



dok OH_{ad} nastaje disocijacijom vode u kiseloj sredini (jednačina (4.13)) ili razelektrisanjem hidroksilnih jona u alkalnoj sredini (jednačina (4.14)).



Pretpostavlja se da je spori stupanj reakcije dat jednačinom (4.11), mada ima podataka koji ukazuju i na hemijsku reakciju između CO_{ad} i OH_{ad} ¹⁰. Ova reakcija je spori stupanj u oksidaciji metanola u oblasti potencijala od 0,40 V do 0,65 V (slika 4.3-24 i 4.3-25). U ovoj oblasti potencijala na površini elektrode su prisutni i CO_{ad} i OH_{ad} . Naime CO_{ad} se formira u oblasti vodonika (slika 4.3-2), a veza između početka reakcije i početka adsorpcije OH data u tabelama 4.4 i 4.5 omogućava da se zaključi da su CO_{ad} i OH_{ad} prisutni u oblasti potencijala u kojima reakcija sledi Tafelovu zavisnost tj. gde su oni reaktanti u sporom stupnju reakcije. To znači da reakcija data jednačinom (4.11) može da bude spori stupanj u oksidaciji metanola.

Tabela 4.4: Korelacija između početka adsorpcije OH čestica i početka reakcije oksidacije metanola u alkalnoj sredini

Elektroda u 0,1 M NaOH	(111)	(110)	(332)	Pt / C
Početak adsorpcije OH	< 0,40 V	~ 0,25 V	~ 0,20 V	~ 0,30 V
Početak reakcije	~ 0,40 V	~ 0,25 V	0,25 V	~ 0,40 V

Tabela 4.5: Korelacija između početka adsorpcije OH čestica i početka reakcije oksidacije metanola u perhlornoj kiseljoj sredini

Elektroda u 0,1 M HClO ₄	(111)	(110)	Pt / C
Početak adsorpcije OH	< 0,40 V	~ 0,25 V	~ 0,30 V
Početak reakcije	~ 0,40 V	~ 0,45 V	~ 0,40 V

U tabelama 4.6 i 4.7 su prikazani dijagnostički kriterijumi za oksidaciju metanola na odabranim niskoindeksnim ravnima platine, kao i na realnom platinskom katalizatoru u alkalnoj i kiseljoj sredini.

Tabela 4.6: Dijagnostički kriterijumi za oksidaciju metanola dobijeni na niskoindeksnim ravnima platine (111) i (110) u alkalnoj sredini.

Platinska ravan u 0,1 M NaOH	Tafelov nagib (mV dek ⁻¹)	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_M}\right)_{E,\theta}$	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_{OH^-}}\right)_{E,\theta}$
(111)	120	0,5	0,5
(110)	120	0,5	0,5

Tabela 4.7: Dijagnostički kriterijumi za oksidaciju metanola dobijeni platinskom nanokatalizatoru u alkalnoj i kiseljoj sredini.

Pt / C	Tafelov nagib (mV dek ⁻¹)	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_M}\right)_{E,\theta}$	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_{OH^-}}\right)_{E,\theta}$	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_{H^+}}\right)_{E,\theta}$
0,1 M NaOH	120	0,5	0,5	/
0,5 M H ₂ SO ₄	120	0,5	/	-0,5

Brzina reakcije data jednačinom (4.11) u alkalnoj sredini se može prikazati sledećim izrazom:

$$j = nFkc_M^{0,5} c_{OH^-}^{0,5} \exp\left(\frac{FE}{2RT}\right) \quad (4.15)$$

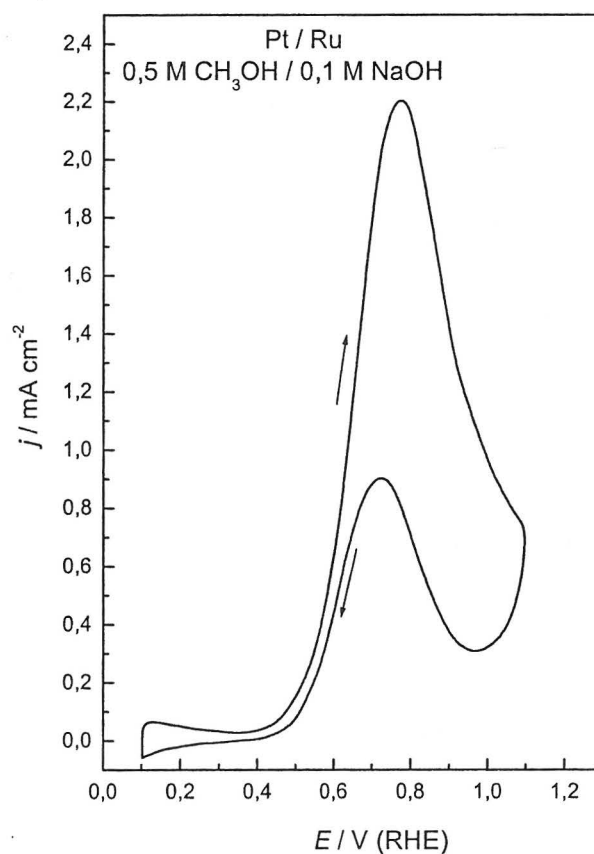
U kiseljoj sredini izraz za brzinu reakcije (4.11) predstavljen jednačinom (4.16):

$$j = nFkc_M^{0,5} c_{H^+}^{-0,5} \exp\left(\frac{FE}{2RT}\right) \quad (4.16)$$

Redovi reakcije u odnosu na metanol, hidroksilne i vodonične jone pokazuju da njihova adsorpcija sledi Tjorkinovu izotermu. Dobijeni redovi reakcije po metanolu, OH^- i H^+ (tabele 4.6 i 4.7) potvrđuju pretpostavku da je spori stupanj oksidacije metanola Lengmir – Hinševludov tip reakcije dat jednačinom (4.11).

4.3.5. Oksidacija metanola na platini modifikovanoj rutenijumom

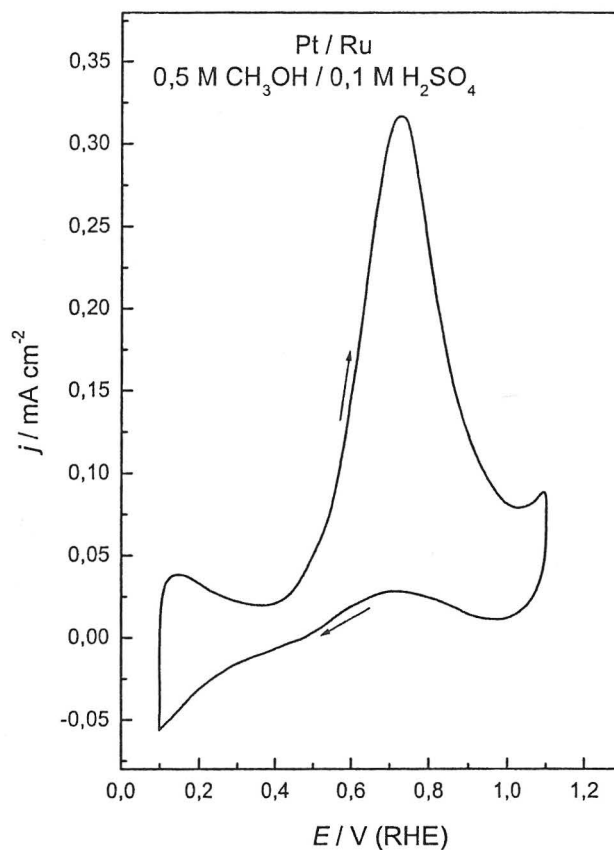
Na slici 4.3-26 je prikazan ciklični voltamogram za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini na ispitivanom bimetalnom model katalizatoru. Početak reakcije oksidacije metanola na $E_{\text{in}} \sim 0,35 \text{ V}$, je povezan sa početkom adsorpcije hidroksilnih jona. Reakcija se dešava u oblasti potencijala gde su prisutne reverzibilno vezane OH_{ad} čestice. Pošto je dostignut strujni maksimum na $E_{\text{p}} = 0,75 \text{ V}$, struje reakcije oksidacije metanola naglo opadaju zbog pojave ireverzibilnih kiseoničnih čestica koje ometaju adsorpcionu kinetiku metanola tako da su u katodnom smeru promene potencijala struje znatno niže.



Slika 4.3-26. Ciklični voltamogram za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u 0,1 M NaOH na Pt / Ru katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Kvazi - stacionarna merenja elektrooksidacije metanola na Pt / Ru elektrodi u alkalnoj sredini daju Tafelov nagib od približno 140 mV dek^{-1} (videti kasnije u poglavlju 4.3.8).

Na slici 4.3-27 je prikazan ciklični voltamogram za reakciju oksidacije metanola u kiseljoj sredini na ispitivanom bimetalnom model katalizatoru. Reakcija oksidacije metanola počinje na $E_{in} \sim 0,40 \text{ V}$, za oko 50 mV pozitivnije u odnosu na alkalnu sredinu. Pošto je dostignut strujni maksimum na $E_p = 0,70 \text{ V}$ struje reakcije naglo opadaju zbog formiranja ireverzibilno vezanih kiseoničnih čestica. U katodnom smeru promene potencijala struje reakcije su znatno niže.

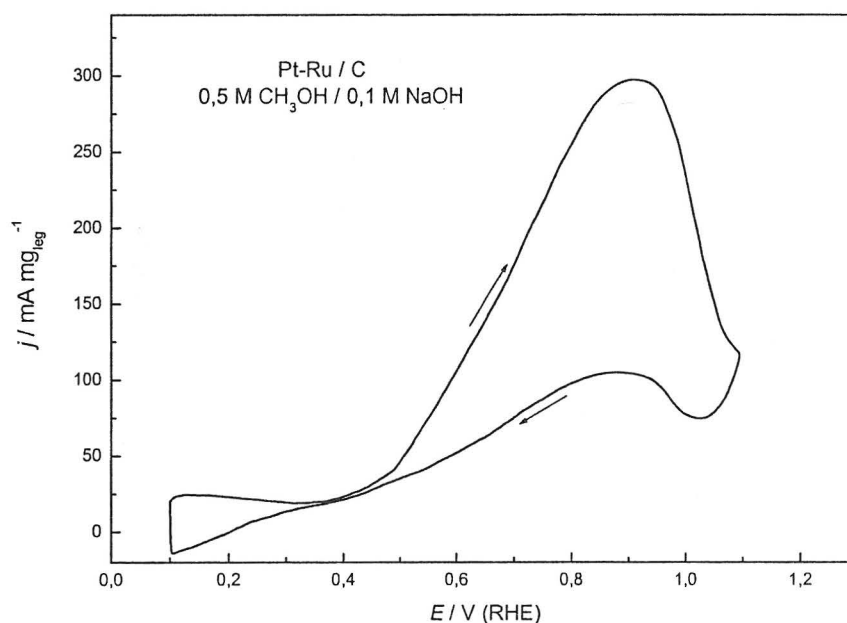


Slika 4.3-27. Ciklični voltamogram za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na Pt / Ru katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Kvazi-stacionarne polarizacione krive za elektrooksidaciju metanola su pokazale da je i u kiseljoj sredini Tafelov nagib na Pt / Ru elektrodi oko 140 mV dek^{-1} (videti takođe u poglavlju 4.3.8).

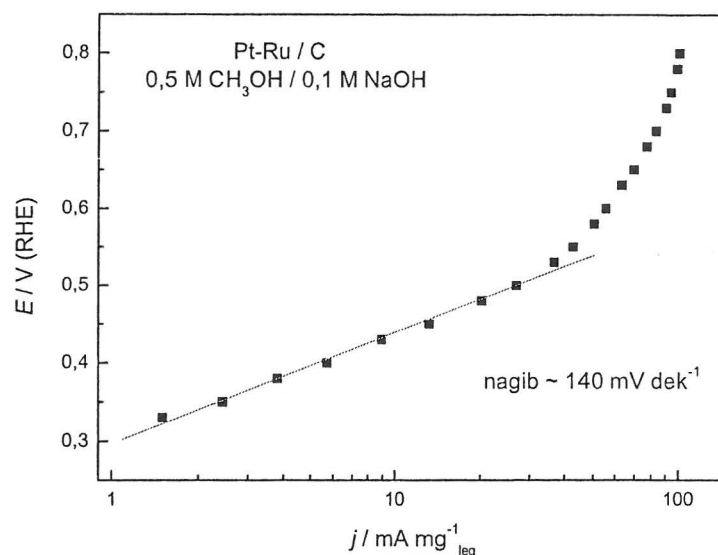
4.3.6. Oksidacija metanola na nanokatalizatoru platina-rutenijum u alkalnoj sredini

U ovom delu su prikazani rezultati merenja elektrokatalitičke aktivnosti nanostrukturne legure platina – rutenijum dispergovane na aktivnom uglju kao nosaču u reakciji oksidacije metanola u alkalnoj sredini. Na slici 4.3-28 je data potenciodinamička polarizaciona kriva za ispitivanu reakciju na sobnoj temepraturi. Početak reakcije oksidacije metanola je povezan sa početkom adsorpcije OH⁻ jona i dešava se na $E_{in} = 0,35$ V, što je u skladu sa rezultatima iz literature da se pri oksidaciji metanola na leguri PtRu CO₂ javlja na 0,30 V^{38,100}. Masena aktivnost raste sa potencijalom do oko 0,90 V nakon čega naglo opada. Budući da na tom potencijalu počinje ireverzibilna adsorpcija kiseoničnih čestica na platini, ovaj rezultat pokazuje da se metanol adsorbuje na atomima platine i u slučaju legure Pt-Ru, što je u skladu sa literaturnim podatkom da se metanol na sobnoj temepraturi ne adsorbuje na atomima rutenijuma⁶⁵.



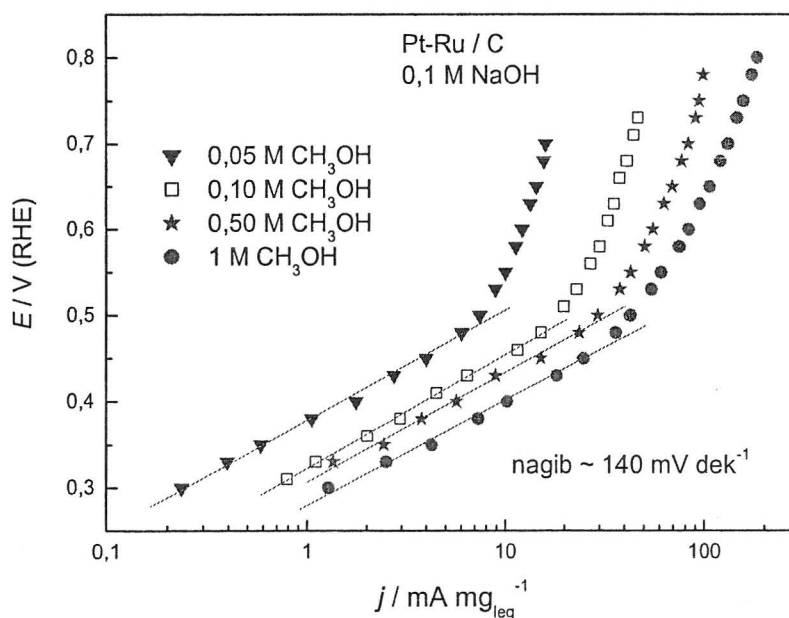
Slika 4.3-28. Ciklični voltamogram za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na Pt-Ru / C katalizatoru; $\nu = 50$ mV s⁻¹, $T = 295$ K.

Na slici 4.3-29 pokazana je kvazi – stacionarna polarizaciona kriva za reakciju oksidacije metanola u rastvoru NaOH na nanostrukturnom Pt-Ru / C katalizatoru. Linearni deo Tafelove zavisnosti pokazuje nagib od oko 140 mV dek⁻¹.



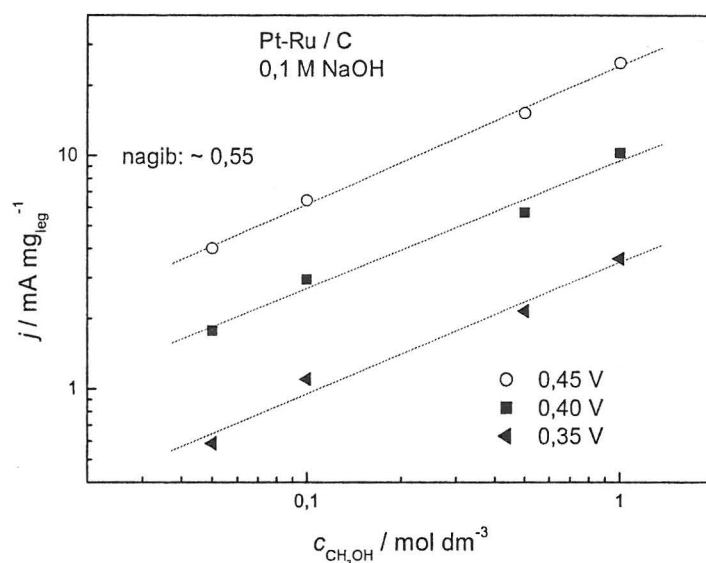
Slika 4.3-29. Kvazi-stacionarna polarizaciona krive za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u 0,1 M NaOH na Pt-Ru / C katalizatoru; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Da bi se ispitaio uticaj koncentracije metanola na brzinu njegove oksidacije snimane su polarizacione krive u oblasti koncentracije 0,05 – 1 M CH_3OH u rastvoru 0,1 M NaOH . Slika 4.3-30 pokazuje da se u celoj ispitivanoj oblasti koncentracije masena aktivnost katalizatora povećava sa povećanjem koncentracije metanola.



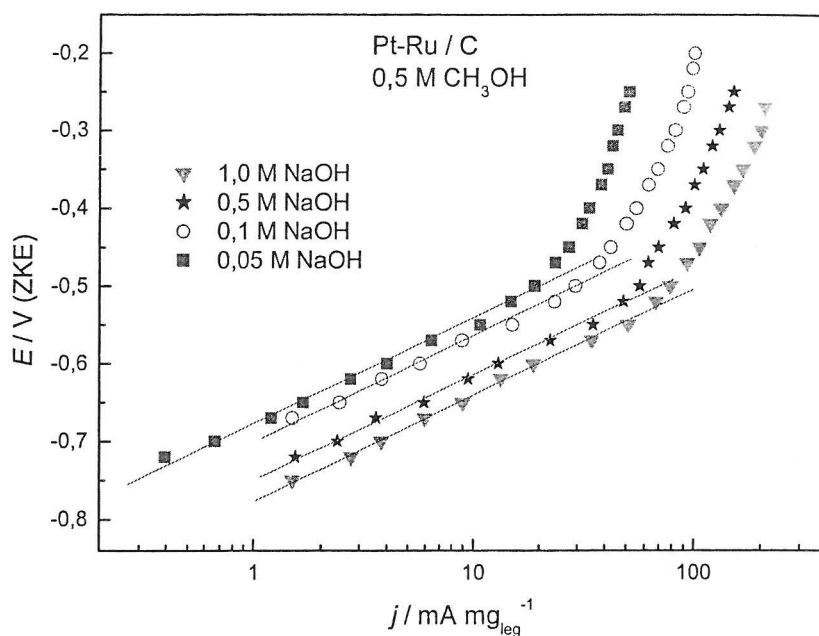
Slika 4.3-30. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju metanola različitih koncentracija u 0,1 M NaOH ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na osnovu podataka sa slike 4.3-30 za nekoliko odabranih vrednosti potencijala iz linearne Tafelove oblasti nacrtane su zavisnosti masene aktivnosti od koncentracije metanola. U celoj oblasti koncentracije, kao što je pokazano na slici 4.3-31, dobijen je nagib od 0,55, što pokazuje da je red reakcije po metanolu 0,5.

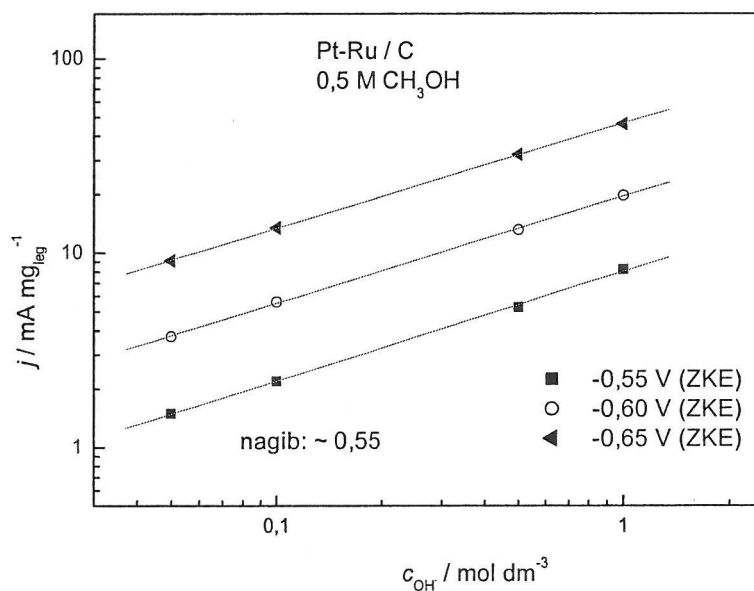


Slika 4.3-31. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od koncentracije metanola u rastvoru 0,1 M NaOH za nekoliko odabranih vrednosti potencijala

Uticaj koncentracije OH^- jona ispitivan je u rastvorima osnovnog elektrolita čija je koncentracija varirana od 0,05 M do 1 M NaOH za 0,5 M CH_3OH . Na slici 4.3-32 su prikazane Tafelove zavisnosti na osnovu kojih je određivana relacija $\log j - \log c(\text{OH}^-)$, što je pokazano na slici 4.3-33. U ispitivanoj oblasti koncentracije OH^- jona dobijena je pravolinijska zavisnost sa nagibom od oko 0,55 zbog čega se u analizi kinetike reakcije oksidacije metanola na bimetalnom nanostrukturnom katalizatoru u alkalnoj sredini pretpostavljen razlomljen red reakcije od 0,5 po hidroksilnim jonima.



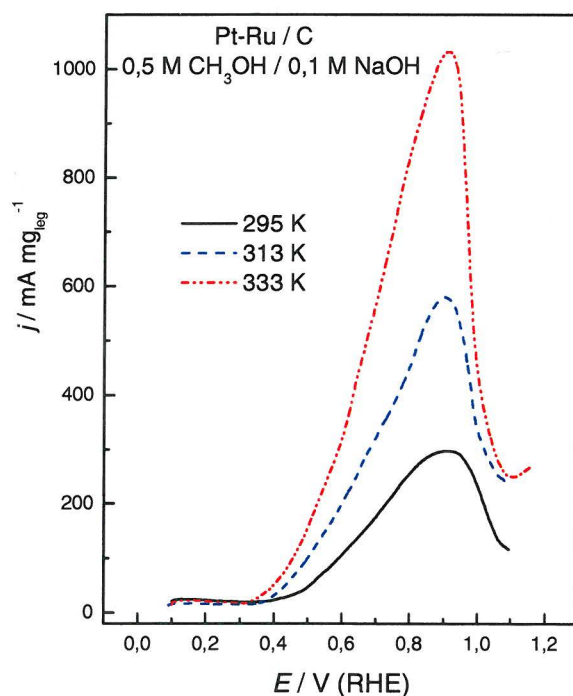
Slika 4.3-32. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH_3OH na PtRu / C katalizatoru u rastvorima različitih koncentracija NaOH; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.



Slika 4.3-33. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od koncentracije NaOH u rastvoru 0,5 M CH_3OH na nekoliko odabranih vrednosti potencijala.

4.3.6.1. Uticaj temperature

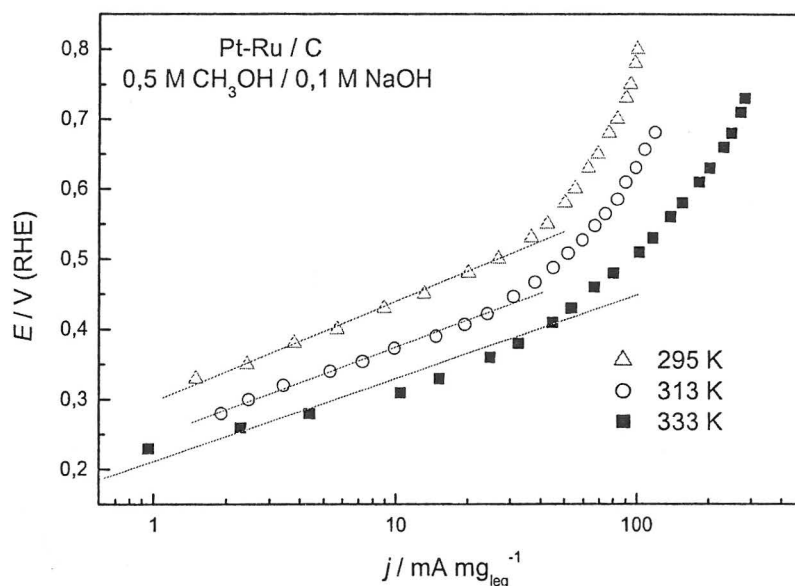
Uticaj temperature na kinetiku reakcije oksidacije metanola ispitivan je u oblasti od 295 do 333 K. Na slici 4.3-34 prikazane su anodne polarizacione krive za oksidaciju metanola na nanostrukturnom Pt-Ru / C katalizatoru u ispitivanoj oblasti temperature u alkalnoj sredini. Sa povećanjem temperature potencijal na kojem počinje reakcija postaje nešto negativniji, dok se potencijal pika polarizacione krive ne menja sa temperaturom. Kod Pt / C katalizatora, međutim, potencijal pika se pomera ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem temperature (slika 4.3-11). Prema literaturnim podacima^{38,65} disocijativna adsorpcija metanola na Ru počinje na oko 330 K, što bi značilo da se u celom ispitivanom opsegu temperatura metanol adsorbuje na Pt. Pik na polarizacionoj krivoj se postiže kada na Pt počne formiranje ireverzibilno vezanih kiseoničnih čestica. Na osnovu poređenja uticaja temperature na potencijal pika kod Pt / C i Pt-Ru / C može se pretpostaviti da se ireverzibilno vezane kiseonične čestice na Pt u prisustvu Ru pre formiraju na povišenim temperaturama.



Slika 4.3-34. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na Pt-Ru / C katalizatoru na različitim temperaturama; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

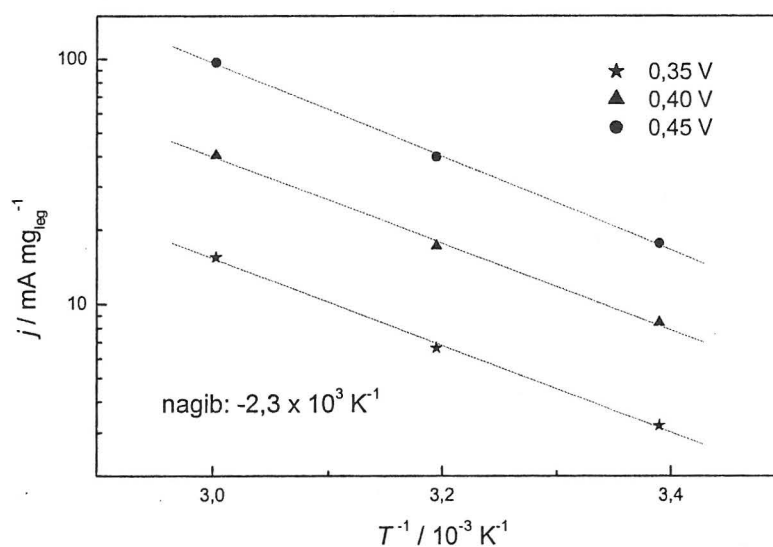
Na slici 4.3-35 je pokazan uticaj temperature u reakciji oksidacije metanola na Pt-Ru / C katalizatoru u toku kvazi-stacionarnih merenja. Osim povećanja brzine reakcije, porast

temperature dovodi do smanjenja Tafelovog nagiba do vrednosti koje su nešto manje od 120 mV dek^{-1} (slika 4.3-35).



Slika 4.3-35. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M NaOH}$ na Pt-Ru / C katalizatoru na različitim temperaturama; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Podaci sa slike 4.3-35 se mogu iskoristiti za određivanje prividne energije aktivacije oksidacije metanola (slika 4.3-36).

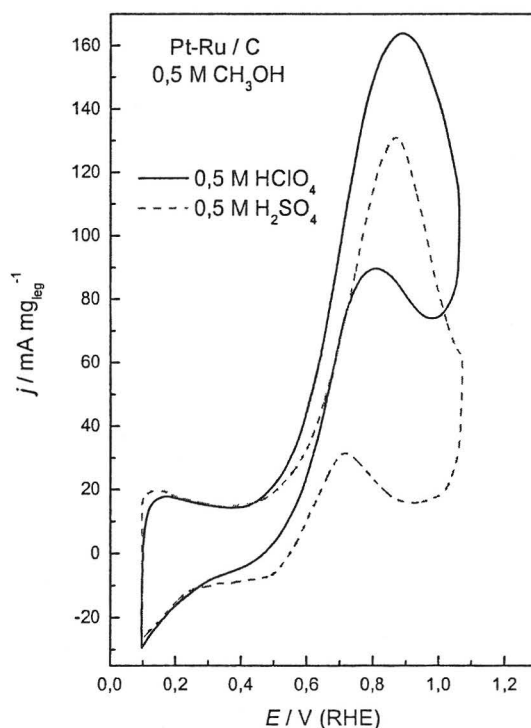


Slika 4.3-36. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od temperature na nekoliko odabranih potencijala za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M NaOH}$.

Na osnovu izraza (4.10) i nagiba pravolinijskih zavisnosti sa slike 4.3.-36 dobijena je prividna energija aktivacije oksidacije metanola u alkalnoj sredini od $42,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

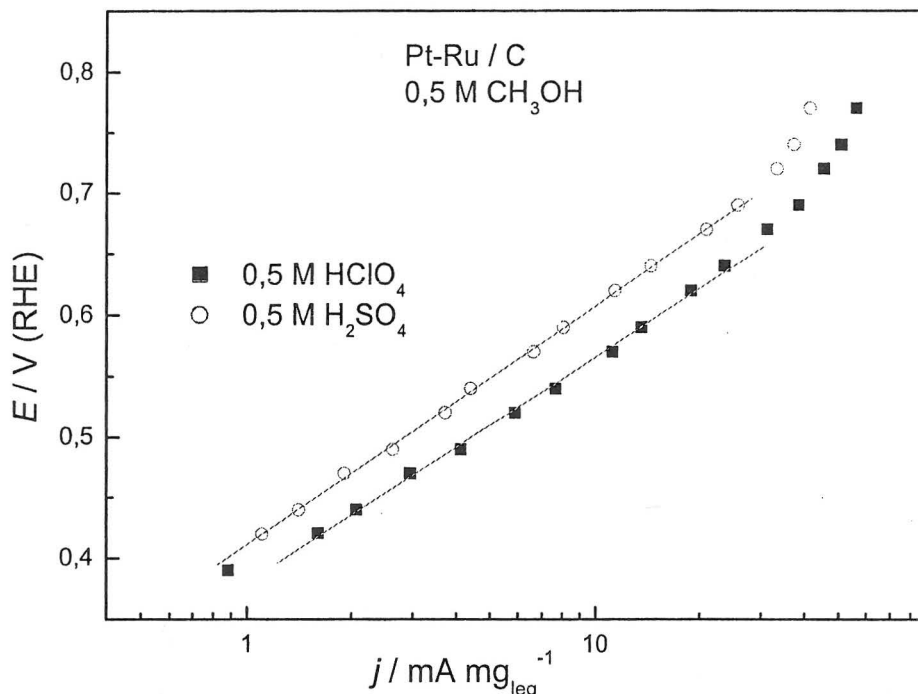
4.3.7. Oksidacija metanola na nanokatalizatoru platina-rutenijum u kiseljoj sredini

Oksidacija metanola na Pt-Ru / C ispitivana je u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 . U literaturi ima mišljenja da nema značajne razlike u aktivnosti katalizatora u prisustvu HSO_4^- i ClO_4^- jona^{11,19,100}, mada neki autori pokazuju da je reakcija brža u prisustvu ClO_4^- jona^{45,101}. Mogući razlog za ovu nesaglasnost je što HClO_4 često sadrži Cl^- jone kao primesu, a oni su poznati kao joni koji se lako adsorbuju na većini metala. Zato je u ovim eksperimentima korišćena HClO_4 visoke čistoće. Na slici 4.3-37 su prikazani rezultati potenciodinamičkih merenja. Kao i na platinskom nanostrukturnom katalizatoru dobijena je veća brzina reakcije u rastvoru HClO_4 u odnosu na rastvor H_2SO_4 . To se objašnjava blokirajućim delovanjem jona bisulfata u rastvoru H_2SO_4 . Ovaj rezultat pokazuje da postoji razlika u aktivnosti katalizatora u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 ukoliko HClO_4 ne sadrži tragove Cl^- jona.



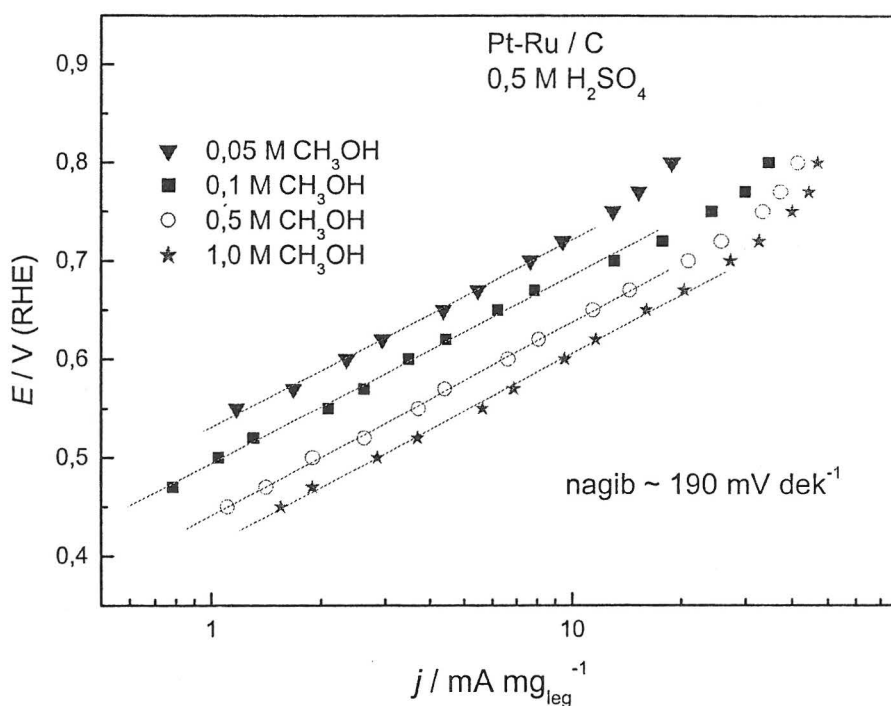
Slika 4.3-37. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 na PtRu / C katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.3-38 su prikazani rezultati kvazi –stacionarnih merenja oksidacije metanola u kiselim elektrolitima na Pt-Ru / C katalizatoru. Kao i kod potenciodinamičkih merenja struje oksidacije metanola su veće u rastvoru HClO_4 . Međutim, prisutni anjoni nisu pokazali uticaj na vrednost Tafelovog nagiba koji je u oba elektrolita iznosio oko 190 mV dek^{-1} . Nezavisnost Tafelovog nagiba od adsorpcije bisulfatnih jona ukazuje da oni dovode samo do smanjenja broja aktivnih mesta za reakciju, ali ne menjaju njen reakcioni put.

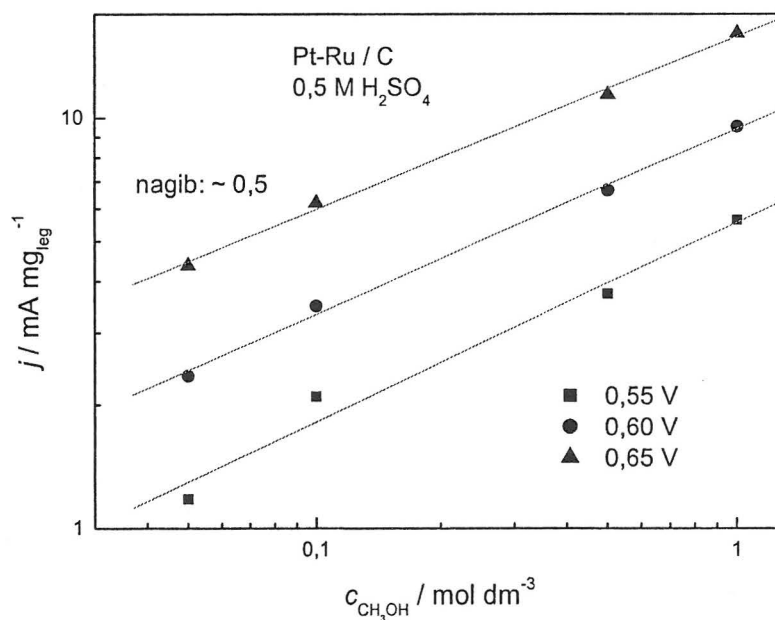


Slika 4.3-38. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u rastvorima HClO_4 i H_2SO_4 na Pt-Ru / C katalizatoru; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Uticaj koncentracije metanola ispitivan je u oblasti koncentracije $0,05 - 1 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u rastvoru $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Tafelovi dijagrami koji su prikazani na slici 4.3-39 pokazuju povećanje brzine reakcije sa povećanjem koncentracije metanola. Za nekoliko odabranih potencijala u linearnoj Tafelovoj oblasti nacrtana je zavisnost masene aktivnosti od koncentracije metanola (slika 4.3-40). Dobijene su pravolinijske zavisnosti sa nagibom oko $0,5$, što je istovremeno i red reakcije po metanolu. Ista vrednost dobijena je na glatkoj platini², na PtRu / C nanostrukturnom katalizatoru⁶⁶, kao i na PtRu katalizatoru bez ugljeničnog nosača⁸⁶.

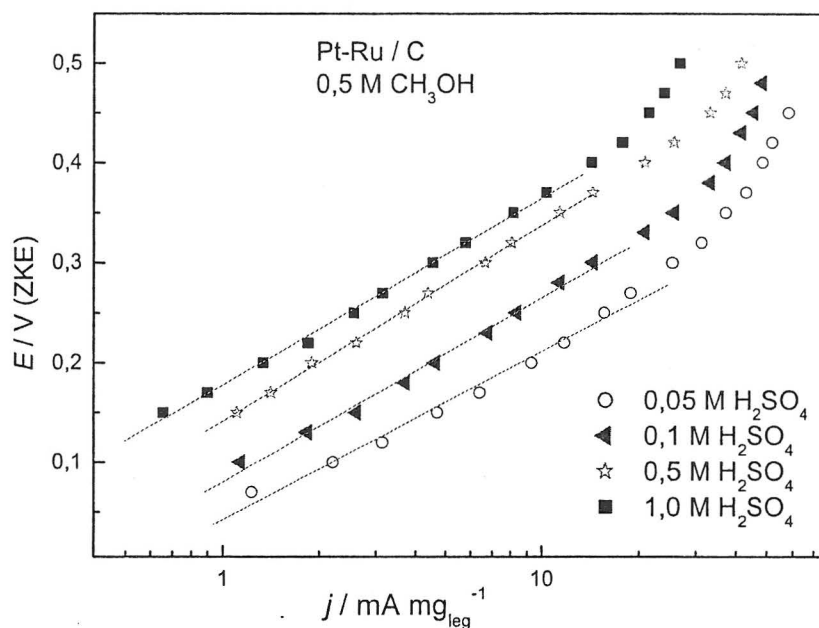


Slika 4.3-39. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju metanola različitih koncentracija u 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

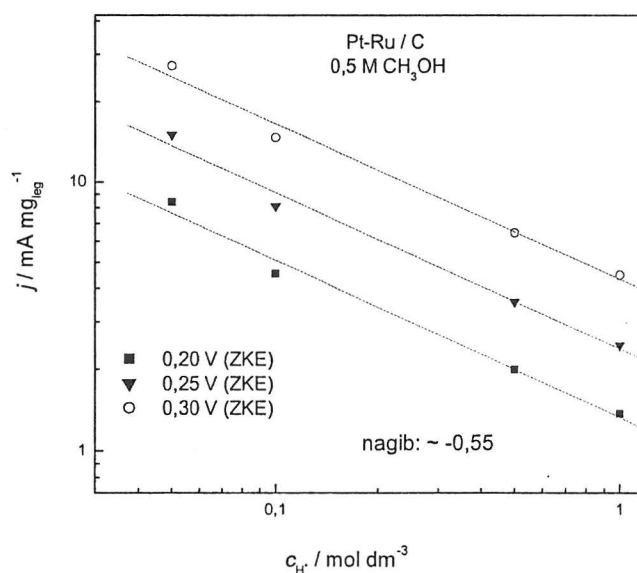


Slika 4.3-40. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od koncentracije metanola u rastvoru 0,5 M H₂SO₄ na nekoliko odabranih potencijala.

Utjecaj koncentracije H^+ jona ispitan je u rastvorima osnovnog elektrolita čija je koncentracija varirana od 0,05 M do 1 M za 0,5 M CH_3OH . Na slici 4.3-41 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive na osnovu kojih je zatim određivana relacija $\log j - \log c(H^+)$, kao što je pokazano na slici 4.3-42.



Slika 4.3-41. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH_3OH na Pt-Ru / C katalizatoru u rastvorima različitih koncentracija H_2SO_4 ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

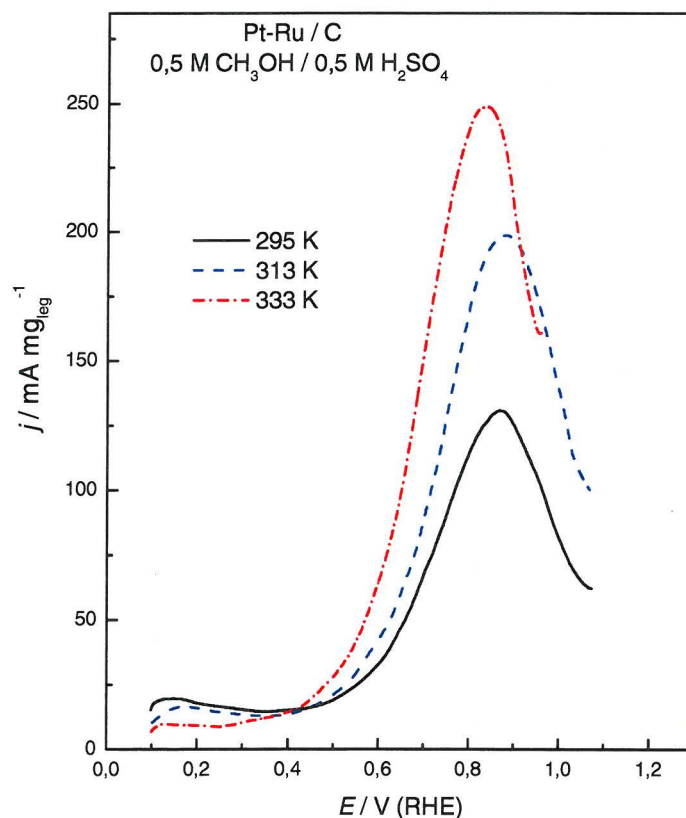


Slika 4.3-42. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od koncentracije H_2SO_4 u rastvoru 0,5 M CH_3OH na nekoliko odabranih potencijala.

U ispitivanoj oblasti koncentracije H^+ jona dobijena je pravolinijska zavisnost sa nagibom od oko - 0,55, tako da se u razmatranju kinetike reakcije oksidacije metanola na Pt-Ru / C katalizatoru u kiseloj sredini pretpostavlja red reakcije po vodoničnim jonima koji iznosi – 0,5.

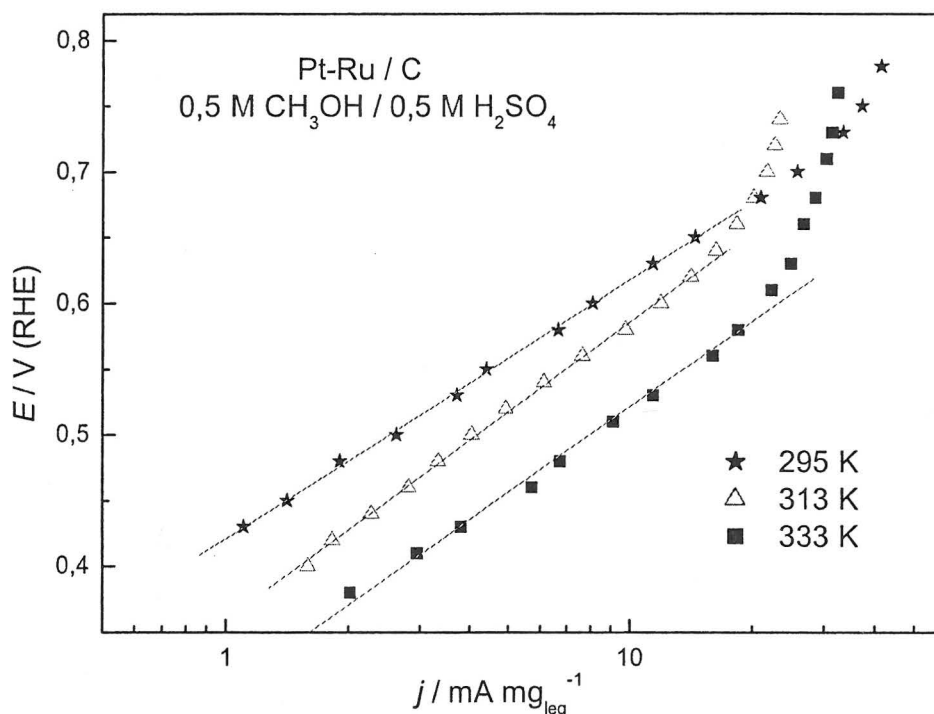
4.3.7.1. Uticaj temperature i određivanje energije aktivacije

Uticaj temperature na elektrooksidaciju metanola na nanostrukturnom Pt-Ru / C katalizatoru u rastvoru sumporne kiseline ispitivan je potenciodinamički i potenciostatski. Na slici 4.3-43 su prikazane potenciodinamičke anodne polarizacione krive za ispitivanu reakciju u oblasti temperature od 295 do 333 K. Sa povećanjem temperature početak reakcije se pomera ka nešto negativnijim potencijalima, reakcija se ubrzava, a potencijal pika se pomera ka negativnijim vrednostima. Pomeraj pika je u skladu sa pretpostavkom koja je izvedena za alkalnu sredinu, a to je da se u prisustvu Ru ireverzibilne kiseonične čestice na Pt stvaraju na negativnijim potencijalima na višoj temperaturi.



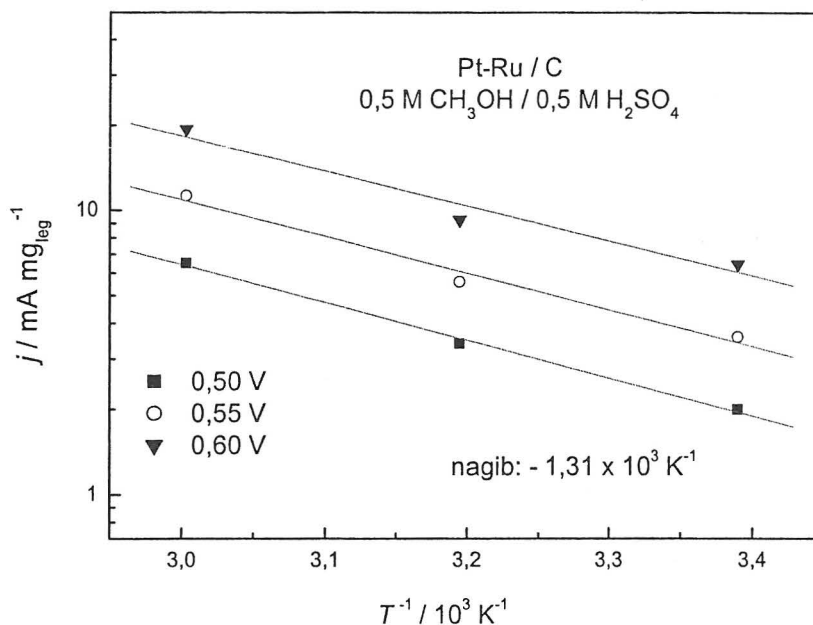
Slika 4.3-43. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,5 M H₂SO₄ na Pt-Ru / C katalizatoru na različitim temperaturama; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.3-44 su pokazane kvazi-stacionarne polarizacione krive u kiseljoj sredini u oblasti temperature 295 – 333 K. Slično kao na sobnoj temperaturi i na povišenim se za elektrooksidaciju metanola na nanostrukturnom Pt-Ru / C katalizatoru u kiseljoj sredini dobija vrednost Tafelovog nagiba oko 190 mV dek^{-1} . Zapaža se takođe da je na sobnoj temperaturi linearna zavisnost u široj oblasti potencijala. U literaturi se može naći vrednost Tafelovog nagiba $190 - 200 \text{ mV dek}^{-1}$ na PtRu leguri⁹⁰, $180 - 195 \text{ mV dek}^{-1}$ na PtRu / C katalizatoru na 60°C ⁴⁹, kao i 115 mV dek^{-1} na PtRu / C katalizatoru na sobnoj temepraturi⁶⁶ ili 120 mV dek^{-1} na PtRu katalizatoru inkorporiranom u membrani Nafiona⁹⁷.



Slika 4.3-44. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na Pt-Ru / C katalizatoru na različitim temperaturama; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Na potencijalu iz područja pravolinijske Tafelove zavisnosti određivana je zavisnost $\log j - T^{-1}$ u kiseljoj sredini (slika 4.3-45). Dobijena je pravolinijska zavisnost iz čijeg nagiba je izračunato da je prividna energija aktivacije 25 kJ mol^{-1} . U literaturi se može naći podatak prividne energije aktivacije od 30 kJ mol^{-1} za PtRu katalizator bez ugljeničnog nosača⁸⁶, ali i nešto veće vrednosti od 60 kJ mol^{-1} za leguru^{49,102} i 70 kJ mol^{-1} na PtRu / C katalizatoru⁶⁶.

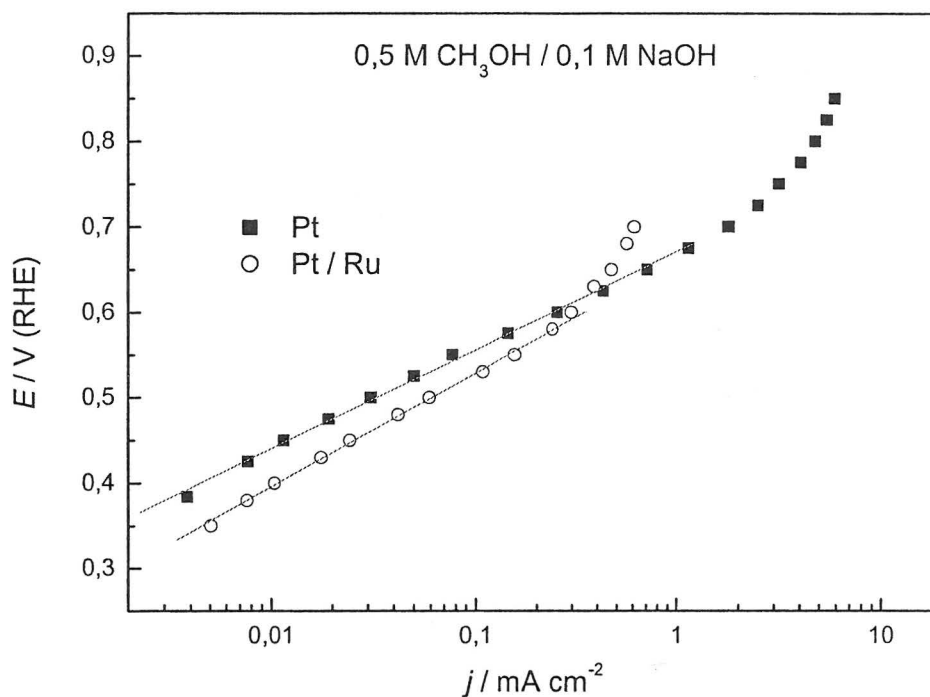


Slika 4.3-45. Zavisnost masene aktivnosti PtRu / C katalizatora od temperature na nekoliko odabranih potencijala za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,5 M H₂SO₄.

4.3.8. Poređenje oksidacije metanola na platinskim i bimetalnim model i realnim katalizatorima

Modifikovanjem površine platine atomima rutenijuma katalizuje se reakcija elektrooksidacije metanola. U literaturi postoje dva objašnjenja za povećanje brzine oksidacije metanola dodatkom rutenijuma. Vatanabe i Moto³ su predložili bifunkcionalni mehanizam. Ovaj mehanizam se zasniva na činjenici da je na sobnoj temperaturi Pt na potencijalima negativnijim od 0,40 V dobar katalizator za adsorpciju metanola, ali ne i za disocijaciju vode, dok Ru ima sposobnost da disosuje vodu, ali je potpuno neaktivan za adsorpciju metanola. To znači da se kiseonične čestice adsorbuju na atomima Ru kod kojih ta reakcija počinje na negativnijim potencijalima nego na Pt, dok se disocijativna adsorpcija metanola odigrava na atomima Pt. Drugo objašnjenje delovanja Ru koje se sreće u literaturi je ligandni efekat po kome Ru menja elektronsku strukturu atoma Pt usled čega slabi Pt - CO veza zbog čega se CO oksidiše na nižim potencijalima. Ru takođe menja selektivnost katalizatora na bazi Pt jer PtRu katalizator u oksidaciji metanola stvara više CO₂ a manje formijata i mravlje kiseline u alkalnoj sredini^{29,30}, odnosno formaldehida u kiseljoj sredini¹⁰¹.

Na slici 4.3-46 su pokazane krive kvazi-stacionarnog merenja za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini na polikristalnoj platinskoj elektrodi i na polikristalnoj platinskoj elektrodi modifikovanoj adatomima rutenijuma u procesu elektrohemijskog taloženja.

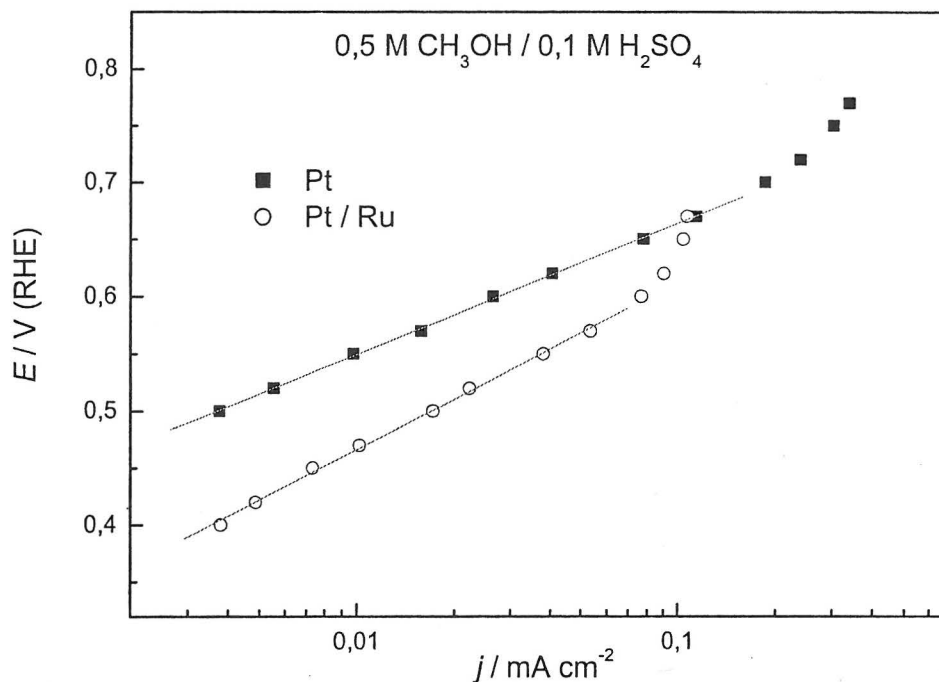


Slika 4.3-46. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u 0,1 M NaOH na modifikovanoj i nemođifikovanoj polikristalnoj platini; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Elektrohemijski nataložen Ru na površini platine pomera početak reakcije oksidacije metanola prema negativnijim potencijalima za oko 50 mV u odnosu na nemođifikovanu platinsku elektrodu. Takođe, reakcija je brža na Pt / Ru elektrodi i to na $E = 0,50 \text{ V}$ oko dva puta. Na potencijalima pozitivnijim od 0,60 V Pt / C katalizator postaje aktivniji. Uočavaju se razlike u nagibima Tafelovih pravih pri čemu je dobijena vrednost od 120 mV dek^{-1} na polikristalnoj platini i 140 mV dek^{-1} na modifikovanoj polikristalnoj platini. Oblast linearne zavisnosti je kraća na Pt / Ru elektrodi što je verovatno posledica stvaranja oksida na platini na nižim potencijalima.

Na slici 4.3-47 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za reakciju oksidacije metanola u kiselj sredini na Pt i Pt / Ru elektrodi. Na Pt / Ru elektrodi reakcija oksidacije metanola u kiselj sredini je pomeren prema negativnijim potencijalima za oko 150 mV u odnosu na polikristalnu platinu. Reakcija je brža na modifikovanoj platinskoj

elektrodi i to oko četiri puta na $E = 0,50$ V. Kao i u alkalnoj sredini dobijeni su nagibi Tafelovih pravih od 120 mV dek^{-1} na polikristalnoj platini i 140 mV dek^{-1} na Pt / Ru elektrodi, pri čemu je oblast linearne zavisnosti na Pt / Ru elektrodi kraća.

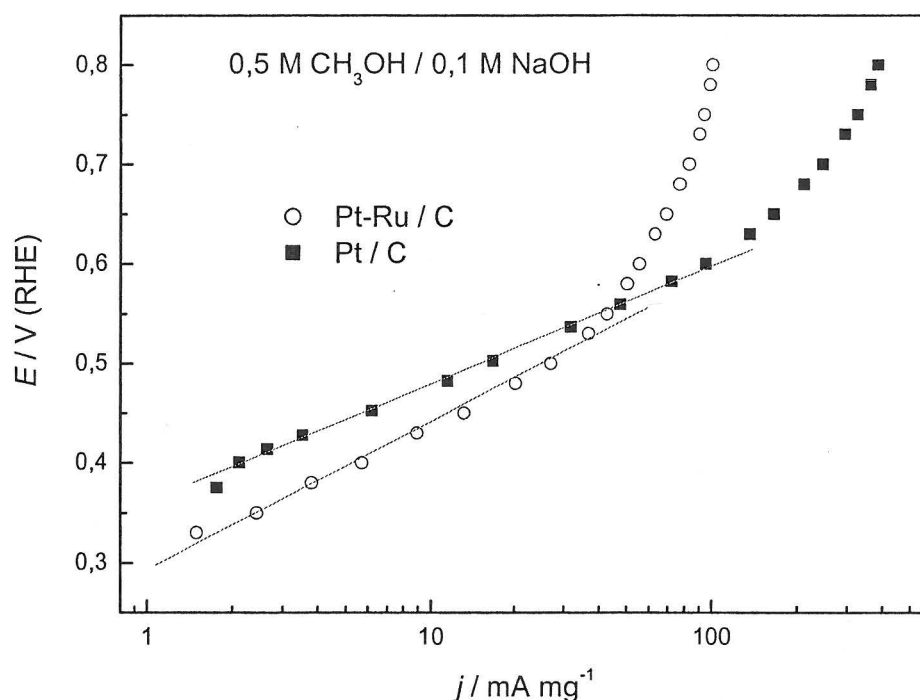


Slika 4.3-47. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na modifikovanoj i nemoifikovanoj polikristalnoj platini; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na osnovu slika 4.3-36 i 4.3-37 utvrđena je manja razlika u aktivnosti između Pt i Pt / Ru elektrode kao i manji pomeraj u početku reakcije u alkalnoj u odnosu na kiselu sredinu. Ovakvo ponašanje bimetalnog katalizatora objašnjava se činjenicom da u alkalnoj sredini atomi Pt lakše adsorbuju adsorbuju OH čestice nego u kiseljoj sredini tako da nema velike razlike u potencijalu na kome počinje adsorpcija OH_{ad} čestica na atomima Pt i Ru u alkalnoj sredini. Pored toga što se reakcija oksidacije metanola dešava na ivicama rutenijumskih ostrva kao u kiseljoj sredini, moguća je i reakcija oksidacije metanola na atomima platine koji su udaljeni od rutenijumskih ostrva nanodimenzija, a na kojima se dešava disocijativna adsorpcija metanola kao i adsorpcija OH čestica. Može se zaključiti da adatom Ru u alkalnoj sredini nemaju tako važnu ulogu donora OH_{ad} čestica kao što je ona u kiseljoj sredini.

Na slici 4.3-48 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za reakciju oksidacije metanola u alkalnoj sredini na nanostrukturnim katalizatorima. Da bi se mogli porediti rezultati merenja, struje reakcije su date po jedinici mase metala (na Pt / C

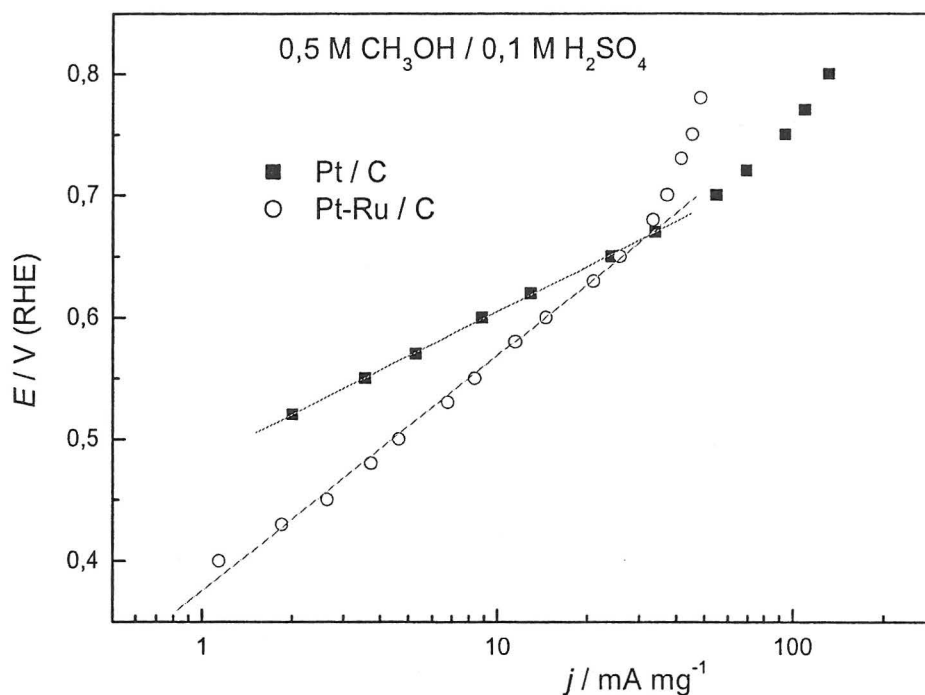
katalizatoru) ili po jedinici mase legure (na Pt-Ru / C katalizatoru). Drugim rečima, upoređuje se masena aktivnost ova dva katalizatora. Slika pokazuje da reakcija počinje na Pt-Ru / C katalizatoru za oko 100 mV ranije u odnosu na Pt / C katalizator. Do potencijala od oko 0,55 V masena aktivnost Pt-Ru / C je veća nego za Pt / C katalizator, a to je istovremeno i potencijal do koga je Tafelova zavisnost linearna na Pt-Ru / C katalizatoru. Ako se masene aktivnosti uporede na 0,45 V pokazuje se da je Pt-Ru / C katalizator oko dva puta aktivniji. Međutim, na potencijalima pozitivnijim od 0,55 V Pt / C katalizator postaje aktivniji. Povećana aktivnost platinskog katalizatora na višim potencijalima objašnjava se prisustvom blokirajućih kiseoničnih čestica na Pt-Ru / C katalizatoru, što je u skladu sa literaturnim podacima^{100,103}.



Slika 4.3-48. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH₃OH u 0,1 M NaOH na Pt / C i Pt-Ru / C katalizatorima; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.3-49 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za reakciju oksidacije metanola na nanostrukturnim katalizatorima u kiselj sredini. Početak reakcije na Pt-Ru / C katalizatoru je pomeren prema negativnijim potencijalima za oko 100 mV u odnosu na Pt / C katalizator. Na $E = 0,55 \text{ V}$ Pt-Ru / C katalizator je oko dva puta aktivniji, međutim zbog ranije pojave ireverzibilnih oksida na atomima platine u prisustvu rutenijuma reakcija se

usporava, smanjuje se razlika u aktivnosti, da bi na $E > 0,65$ V Pt / C katalizator postao aktivniji.



Slika 4.3-49. Kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M CH_3OH u 0,1 M H_2SO_4 na Pt / C i Pt-Ru / C katalizatorima; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Poređenje rezultata oksidacije metanola na čistom platinskom katalizatoru i bimetalnom katalizatoru platina-rutenijum (bilo model, bilo realnom katalizatoru), ukazuje da atomi Ru imaju uticaj na sposobnost Pt da ireverzibilno veže kiseonične čestice. To bi značilo da na pozitivnijim potencijalima postoji ligandni efekat. Na negativnijim potencijalima uticaj Ru na raniji početak reakcije, naročito u kiseloj sredini, je očigledan, mada je ovde teško razdvojiti bifunkcionalni mehanizam od ligandnog efekta. U svakom slučaju, uticaj Ru na ponašanje Pt u oksidaciji metanola je složen i verovatno su prisutna oba pomenuta mehanizma.

Ponašanje Pt / Ru i Pt-Ru / C elektroda u reakciji oksidacije metanola u alkalnoj sredini je slično: približno je isti potencijal početka reakcije ($E \sim 0,35 \text{ V}$) i ista je vrednost Tafelovog nagiba (140 mV dek^{-1}). U kiseloj sredini je takođe isti potencijal početka reakcije ($E \sim 0,40 \text{ V}$), ali se vrednosti Tafelovog nagiba razlikuju. Vrednost Tafelovog nagiba je znatno veća na Pt-Ru / C katalizatoru što se objašnjava prisustvom oksida na površini

elektrode. U literaturi je Pt(111)/Ru elektroda opisana kao skup ostrva Ru ili skup rutenijumskih nanoelektroda na ravnoj površini Pt^{67,68}. S druge strane, Pt-Ru / C katalizator korišćen u ovom radu predstavlja čvrsti rastvor rutenijuma u platini, sa malim udelom čvrste faze rutenijuma (slika 4.1-5). Sličnost ove dve strukture rezultuje u kvalitativno istom ponašanju (ako se izuzme razlika u Tafelovom nagibu u kiselj sredini). Da bi se poredile aktivnosti ove dve Pt-Ru strukture, bilo bi neophodno znati realnu površinu nano-čestica Pt-Ru legure, što u ovom radu nije određivano. Literaturni podaci govore da je legura u kojoj su atomi Pt i Ru homogeno izmešani aktivnija od strukture sa ostrvima⁶⁹.

Kinetički parametri oksidacije metanola na Pt-Ru / C katalizatoru u alkalnoj i kiselj sredini zbirno su prikazani u tabeli 4.8.

Tabela 4.8: Dijagnostički kriterijumi za oksidaciju metnola na Pt-Ru / C katalizatoru u alkalnoj i kiselj sredini.

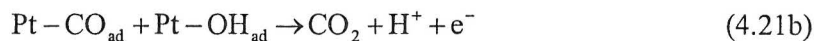
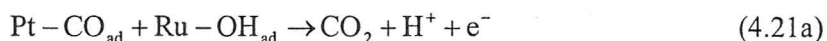
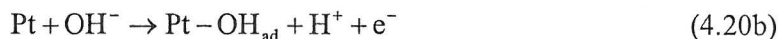
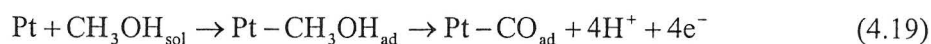
Pt-Ru / C	Tafelov nagib (mV dek ⁻¹)	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_M}\right)_{E,0}$	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_{OH^-}}\right)_{E,0}$	$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ln c_{H^+}}\right)_{E,0}$
0,1 M NaOH	~140	0,5	0,5	/
0,5 M H ₂ SO ₄	~190	0,5	/	- 0,5

Utvrđeni kinetički parametri u alkalnoj i kiselj sredini se mogu prikazati sledećim kinetičkim jednačinama:

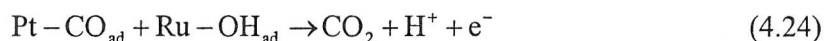
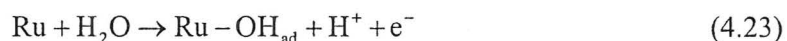
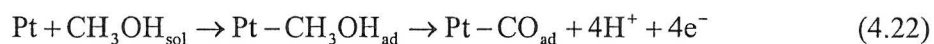
$$j = nFkc_{CH_3OH}^{0,5}c_{OH^-}^{0,5} \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right), \text{ gde je } \alpha = 0,32 \quad (4.17)$$

$$j = nFkc_{CH_3OH}^{0,5}c_{H^+}^{-0,5} \exp\left(\frac{\alpha FE}{RT}\right), \text{ gde je } \alpha = 0,43 \quad (4.18)$$

U pretpostavci mehanizma uzima se da je uticaj Ru na povećanje aktivnosti Pt opisano kroz bifunkcionalni mehanizam. Takođe se pretpostavlja da je dominantni put oksidacije metanola preko adsorbovanog CO kao aktivnog intermedijera. Na osnovu ovakvih pretpostavki u alkalnoj sredini oksidacija metanola se odigrava kroz sledeći niz stupnjeva:



U kiseljoj sredini reakcija oksidacije metanola je opisana sledećim stupnjevima:



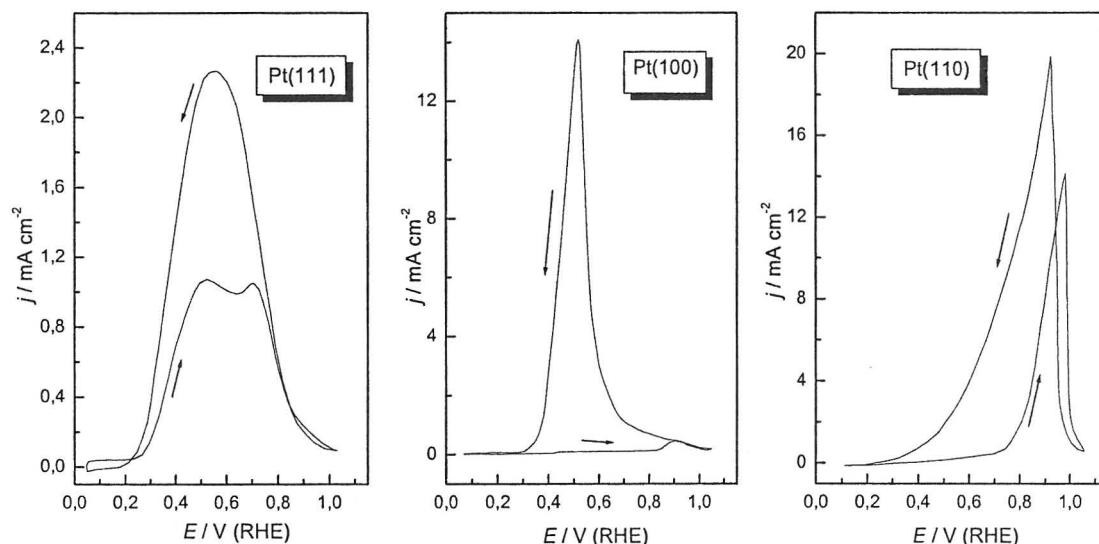
Redovi reakcije po OH^- i H^+ jonima ukazuju da su oni učesnici u sporom stupnju, što bi značilo da je spori stupanj u alkalnoj sredini reakcija data jednačinom (4.21a) ili jednačinom (4.21b), a u kiseljoj sredini reakcija prikazana jednačinom (4.24). S druge strane, u literaturi se visok Tafelov nagib objašnjava sporim hemijskim stupnjem adsorpcije metanola. Ovde je visok Tafelov nagib dobijen u kiseljoj sredini na nanostrukturnom Pt-Ru / C katalizatoru, ali ne i na polikristalnoj Pt modifikovanoj Ru, gde je vrednost nagiba uobičajna za spori elektrohemijski stupanj. Na osnovu toga izgleda verovatnije da je u kiseljoj sredini spori stupanj elektrohemijska reakcija između CO_{ad} i OH_{ad} data jednačinom (4.24).

4.4. Oksidacija mravlje kiseline

Oksidacija metanola je relativno spora i složena elektrohemijska reakcija, tako da su ovi problemi podstakli ispitivanje mravlje kiseline kao potencijalnog goriva. Ispitivanje elektrohemijske oksidacije mravlje kiseline u ovom radu je usmereno ka proceni da li je i pod kojim uslovima mravlja kiselina moguća zamena za metanol kao gorivo.

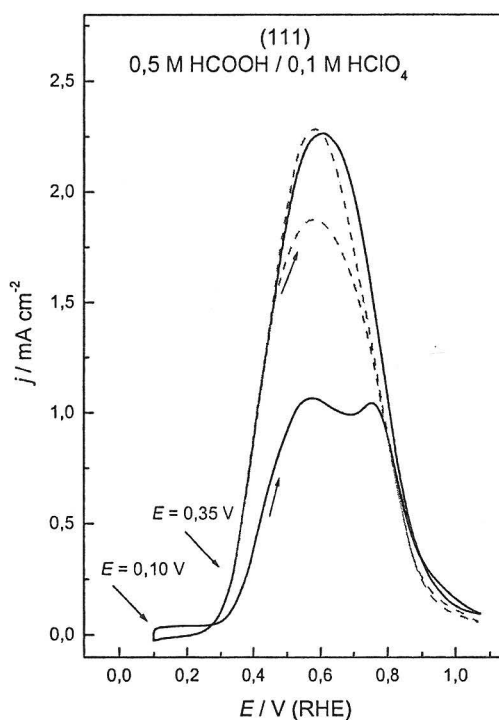
4.4.1. Oksidacija mravlje kiseline na monokristalnim platiniskim elektrodama

Potenciodinamička merenja oksidacije mravlje kiseline na niskoindeksnim ravnima platine urađena su u rastvoru perhlorne kiseline, što je pokazano na slici 4.4-1. Oksidacija mravlje kiseline je izrazito strukturno osetljiva reakcija što se može zapaziti u obliku cikličnih voltamograma za niskoindeksne ravni platine. Reakcija najpre počinje na (111) ravni na potencijalu od oko 0,20 V, što je oko 600 mV ranije u odnosu na (100) ravan koja je blokirana do 0,80 V. Veoma male gustine struja do 0,70 V na (110) ravni takođe ukazuju na inhibiciju reakcije. Blokada reakcije na niskoindeksnim ravnima (100) i (110) je posledica prisustva velike pokrivenosti elektrodne površine adsorbovanim CO česticama nastalim u procesu dehidratacije mravlje kiseline^{75,101,104}. In situ spektroskopskim tehnikama je pokazano da je količina ovih čestica najmanja na (111) ravni¹⁰⁴, što omogućava odigravanje reakcije oksidacije mravlje kiseline na potencijalima pre nego što dođe do oksidativnog uklanjanja CO_{ad} sa adsorbovanim OH_{ad} česticama. Tako se prvi pik na (111) površini koji je na potencijalu $E_p = 0,55$ V može pripisati direktnoj oksidaciji mravlje kiseline na slobodnim mestima. Pik na 0,90 V na (100) ravni, zatim pik koji je na potencijalu 1,0 V na (110) ravni, kao i drugi pik na (111) ravni koji je na potencijalu 0,75 V pripisuje se direktnoj oksidaciji mravlje kiseline i oksidaciji CO u paralelnom putu.



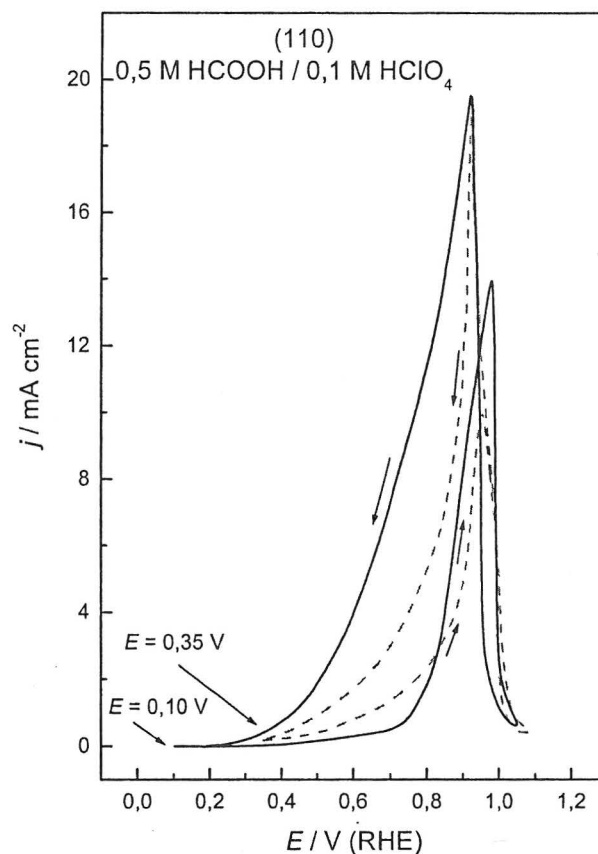
Slika 4.4-1. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M HCOOH na niskoindeksnim ravnima platine u 0,1 M HClO₄; $\nu = 50$ mV s⁻¹, $T = 295$ K.

Nastanak čestica otrova kao i njihova zavisnost od potencijala ispitivana je potenciodinamički na ravnima (111) i (110). Na slici 4.4-2 prikazani su ciklični voltamogrami za oksidaciju mravlje kiseline na (111) ravni snimani za različite negativne granice potencijala. Zapaža se da skraćanjem katodne granice potencijala nestaje drugi pik u anodnom smeru promene potencijala, a gustine struje reakcije se povećavaju. Ovo ukazuje na to da se CO_{ad} čestice stvaraju u vodoničnoj oblasti, a pomeranjem katodne granice prema pozitivnijim potencijalima utiče na gotovo potpuno nestajanje CO_{ad} sa površine, pri čemu se favorizuje direktan put u reakciji oksidacije mravlje kiseline. U katodnom smeru promene potencijala gustine struje reakcije ostaju približno iste tj. ne zavise od negativne granice potencijala.



Slika 4.4-2. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M HClO₄ na (111) ravni snimani za različite katodne granice; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Uticaj negativne granice potencijala na aktivnost (110) elektrode prikazana je na slici 4.4-3. Sa skraćanjem katodne granice smanjuje se stepen pokrivenosti površine CO_{ad} česticama i favorizuje se direktan put oksidacije mravlje kiseline. Iz tog razloga su povećane gustine struje reakcije do 0,85 V. Takođe sa promenom granice od 0,10 V do 0,35 V anodni pik se pomera prema negativnijim potencijalima, dok su gustine struje u piku nešto niže zbog manjeg udela reakcije oksidacije CO_{ad} u ukupnoj reakciji.



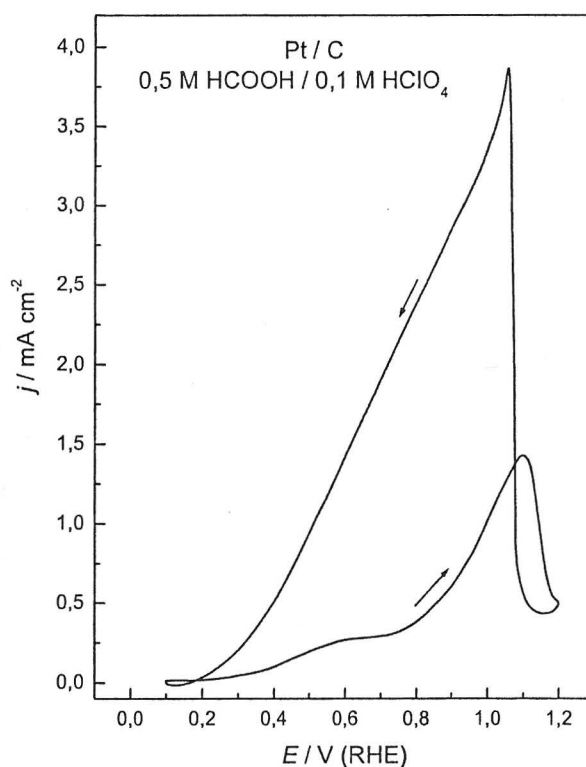
Slika 4.4-3. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M HClO₄ na (110) ravni snimani za različite katodne granice; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Kvazi-stacionarna merenja za reakciju oksidacije mravlje kiseline na niskoindeksnim ravnima platine u rastvoru HClO₄ daju vrednost Tafelovog nagiba od 120 mV dek^{-1} (pokazano u delu 4.4.4).

4.4.2. Oksidacija mravlje kiseline na platinskom nanokatalizatoru

Ciklični voltamogram za reakciju oksidacije mravlje kiseline u rastvoru perhlorne kiseline na nanostrukturnom platinskom katalizatoru prikazan je na slici 4.4-4. Reakcija započinje u vodoničnoj oblasti na $E \sim 0,20 \text{ V}$ po direktnom putu predloženog dvostrukog mehanizma koji podrazumeva dehidrogenaciju mravlje kiseline³³. Brzina reakcije se sporo povećava do $E \sim 0,50 \text{ V}$ kada se dostiže plato. Pojava platoa se može objasniti nagomilavanjem čestica otrova (CO_{ad}) koje nastaju u paralelnom putu u nefaradejskoj reakciji dehidratacije mravlje kiseline^{55,105}. Na potencijalima oko 0,70 V počinje da se oksidativno

uklanjanja CO_{ad} sa površine Pt / C elektrode, reakcija se ubrzava i dostiže maksimum na $E_p = 1,10$ V, posle čega struje oksidacije mravlje kiseline naglo opadaju. U negativnom smeru promene potencijala, zapaža se nagli skok struje u uskoj oblasti potencijala i oštar pik na $E_p \sim 1,0$ V, posle čega struje naglo opadaju. Kada se Pt / C katalizator poredi sa niskoindeksnim ravnima platine (slika 4.4-1) može se reći da se do $E \sim 0,7$ V u anodnom smeru promene potencijala oksidacija mravlje kiseline na realnom katalizatoru dešava prevashodno na mestima (111) orijentacije. Pojava pika na $E_p \sim 1,0$ V odgovara oksidaciji reaktanta uglavnom na mestima (110) orijentacije, dok se visoke struje u negativnom smeru promene potencijala pripisuju oksidaciji na mestima (110) i (100) orijentacije.

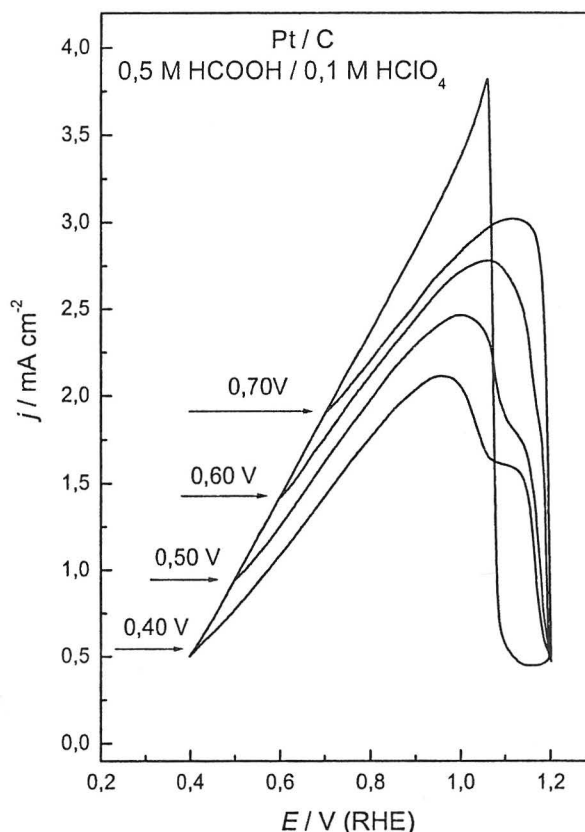


Slika 4.4-4. Ciklični voltamogram za oksidaciju 0,5 M HCOOH u rastvoru 0,1 M HClO₄ na Pt / C katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

4.4.2.1. Čestice otrova u reakciji oksidacije mravlje kiseline

Nastanak čestica otrova, njihova zavisnost od potencijala i vremena ispitivana je potenciodinamički i hronoamperometrijski. Na slici 4.4-5 su uporedo dati ciklični voltamogrami za oksidaciju mravlje kiseline snimani pri različitim negativnim granicama

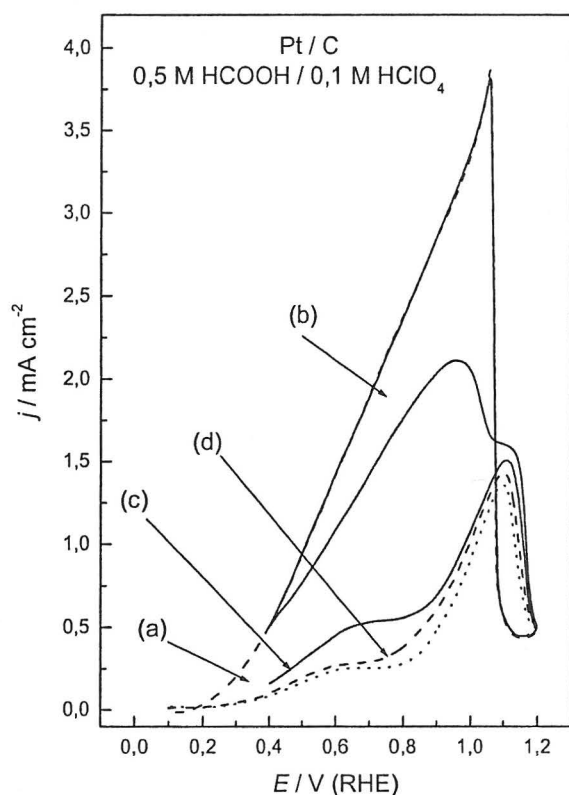
potencijala. Za negativnu granicu potencijala od 0,40 V umesto platoa pojavljuje se pik na $E_p \sim 0,95$ V i rame na 1,10 V. Sa skraćenjem negativne granice potencijala od 0,40 V od 0,70 V rame se gubi, a pozicija pika se pomera anodno do 1,10 V. Takođe sa skraćenjem negativne granice potencijala anodne gustine struje reakcije postaju veće ukazujući tako na manji efekat trovanja tj. na manji θ_{CO} .



Slika 4.4-5. Ciklični voltamogram za oksidaciju 0,5 M HCOOH u rastvoru 0,1 M HClO₄ snimani za različite katodne granice na Pt / C katalizatoru; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

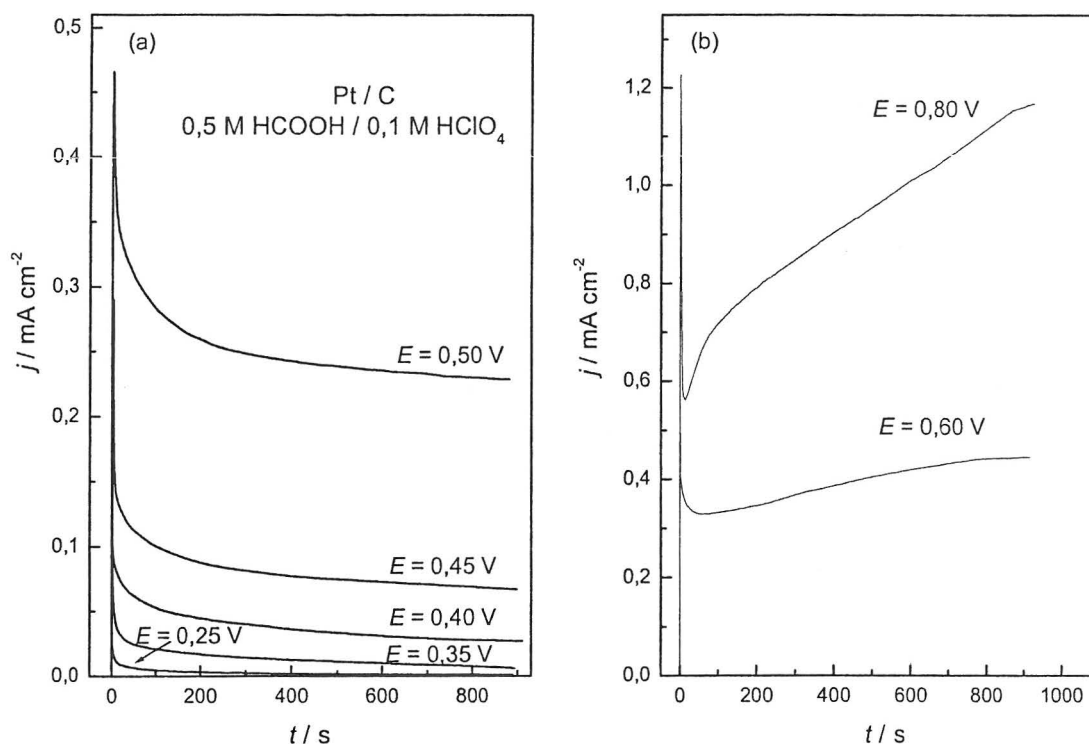
U sledećem setu eksperimenata ispitivan je uticaj vremena i potencijala na zatrovanost elektrode tako što su upoređeni ciklični voltamogrami snimani kada je elektroda držana na određenom potencijalu 3 minuta i bez zadržavanja elektrode (kontinualna promena potencijala). Na slici 4.4-6 kriva **a** je dobijena posle trominutnog zadržavanja elektrode na potencijalu $E = 0,40$ V (dvoslojna oblast). Zapaža se pojava platoa koji iščezava u anodnom smeru sledećeg ciklusa koji je snimljen sa istom katodnom granicom, ali bez zadržavanja potencijala na katodnoj granici (kriva **b**). Takođe ako je katodna granica u vodoničnoj oblasti ($E = 0,10$ V), struje oksidacije mravlje kiseline su manje (krive **c** i **d**), pri čemu je plato duži

kada se potencijal elektrode zadrži na ovoj negativnoj granici (kriva **d**). Ovi rezultati pokazuju da nastanak otrova zavisi od dva parametra, a to su *i*) potencijal (krive **b** i **c**) i *ii*) vreme koje elektroda provede na određenom potencijalu (krive **a** i **d**). Veća količina otrova se stvara u vodoničnoj oblasti, dok vreme zadržavanja elektrode ima relativno mali uticaj do $E = 0,70$ V. Efekat vremena je izraženiji na voltamogramima koji su snimani izvan vodonične oblasti. Ovo ukazuje na činjenicu da se otrovi stvaraju i u oblasti potencijala koja ne obuhvata vodoničnu.



Slika 4.4-6. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M HClO₄ snimani za različite katodne granice i različito vreme zadržavanja. Krive (a) i (d) su dobijene posle trominutnog zadržavanja potencijala na 0,40 V tj. 0,10 V, krive (b) i (c) su dobijene za odgovarajuću katodnu granicu u kontinualnom ciklusu; $\nu = 50$ mV s⁻¹, $T = 295$ K.

Deaktivacija reakcije oksidacije mravlje kiseline praćena je i hronoamperometrijskim merenjima. Elektroda je uronjena u rastvor koji je sadržao mravlju kiselinu na potencijalu 0,10 V na 2 s, a zatim su snimljene krive zavisnosti struje od vremena za nekoliko obabranih vrednosti potencijala u trajanju od 15 minuta.

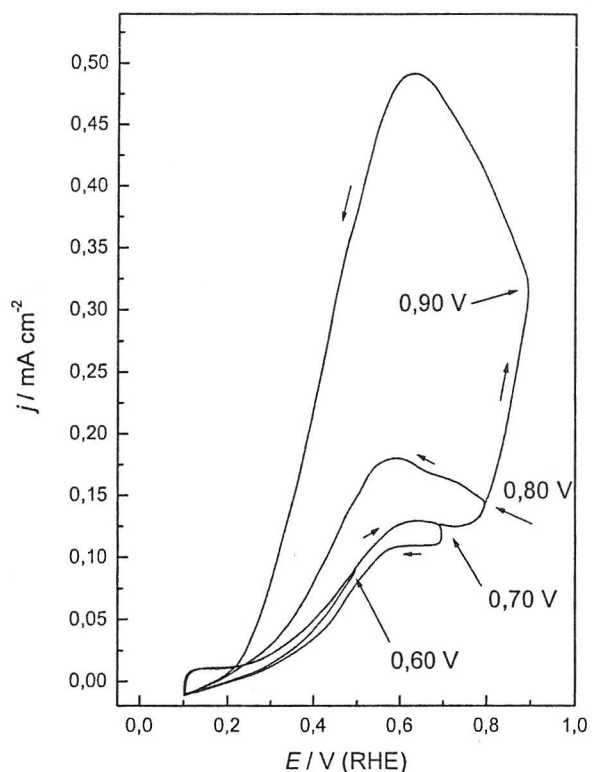


Slika 4.4-7. Zavisnost gustine struje od vremena za oksidaciju mravlje kiseline na Pt / C katalizatoru u 0,1 M HClO₄ za odabrane vrednosti potencijala; $T = 295$ K.

Struje oksidacije mravlje kiseline u oblasti do pojave platoa opadaju (slika 4.4-7a). Hronoamperometrijske krive u vodoničnoj oblasti ($E \leq 0,30$ V) pokazuju naglo opadanje reakcionih struja, dok krive snimane izvan vodonične oblasti do potencijala pojave platoa daju veće gustine struje reakcije koje sa pozitiviranjem potencijala sporije opadaju. U oblasti potencijala od strujnog platoa struje oksidacije mravlje kiseline počinju da rastu tokom vremena (slika 4.4-7b). To je verovatno posledica oksidativnog ukljanjanja čestica otrova. Tako na potencijalu $E = 0,60$ V već posle približno 60 s struje oksidacije mravlje kiseline počinju da se povećavaju, da bi na pozitivnijim potencijalima ($E = 0,80$ V) oksidativno ukljanjanje otrova sa površine elektrode bilo značajno brže. Hronoamperometrijske krive pokazuju da se na negativnijim potencijalima otrovi brže formiraju (što je u skladu sa potenciodinamičkim merenjima), dok je njihova oksidacija spor proces koji zahteva prisustvo kiseoničnih čestica tj. potencijalno je zavisan proces.

Da bi se pretpostavka o potencijalno zavisnoj oksidaciji otrova potvrdila, snimane su potenciodinamičke krive oksidacije mravlje kiseline za različite anodne granice. Sa slike 4.4-8 zapaža se skoro potpuno poklapanje anodnog i katodnog dela krive za pozitivne granice

potencijala do 0,70 V. Može se reći da za anodne granice cikliziranja koje su u oblasti potencijala strujnog platoa (slika 4.4-4) nema nekog značajnog uklanjanja CO_{ad} .



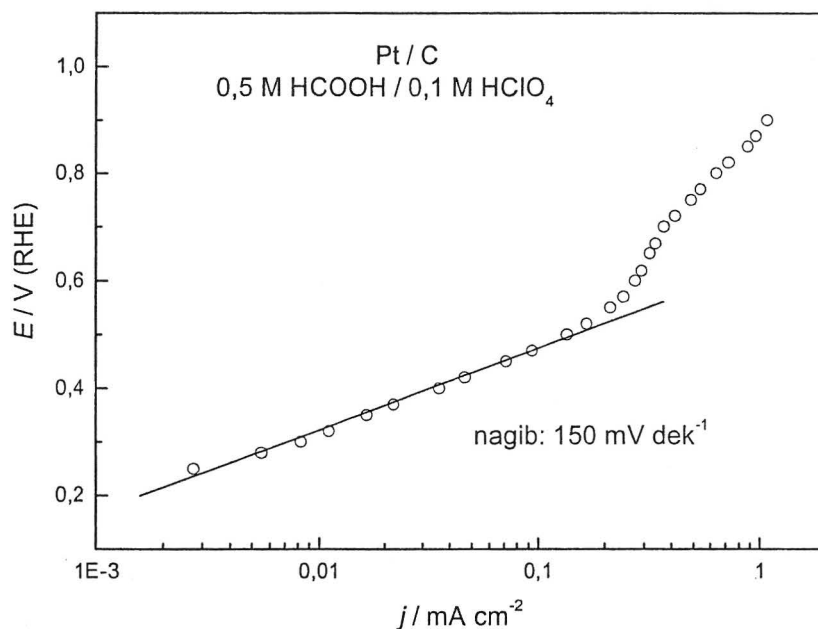
Slika 4.4-8. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M HClO₄ snimani za različite anodne granice; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Tek za anodne granice $E > 0,80 \text{ V}$ oksidacija CO_{ad} do CO_2 dovodi do značajnog povećanja struja u negativnom smeru promene potencijala. Slično kao u oksidaciji metanola, CO_{ad} se u zavisnosti od prisustva OH_{ad} čestica ponaša kao otrov ili kao aktivni inetrmedijer, tako da se maksimalna brzina oksidacije mravlje kiseline dobija na potencijalima gde je prisutno toliko OH_{ad} čestica na površini koliko je potrebno za oksidativno uklanjanje CO_{ad} .

4.4.2.2. Kvazi-stacionarna merenja

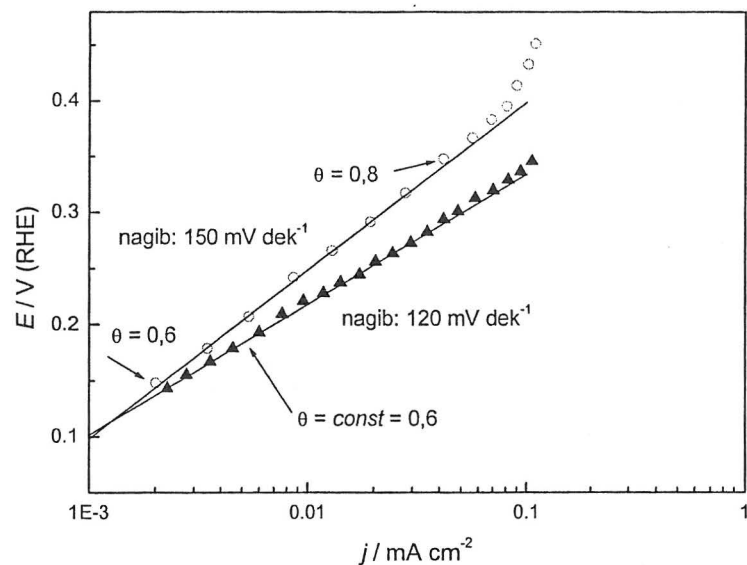
Na slici 4.4-9 je prikazana polarizaciona kriva kvazi – stacionarnog stanja za reakciju oksidacije mravlje kiseline na Pt / C katalizatoru. Linearna zavisnost je u oblasti potencijala 0,25 – 0,50 V sa Tafelovim nagibom od 150 mV dek^{-1} . Kada se polarizacione krive snimaju za brzinu promene potencijala od 1 mV s^{-1} dobijaju se gustine struje reakcije koje su približno jednake vrednostima određenim u hronoamperometrijskim merenjima posle 15 minuta (slika

4.4-7). Iz tog razloga se uslovi stacionarnog stanja mogu aproksimirati polarizacionim merenjima pri maloj brzini promene potencijala.



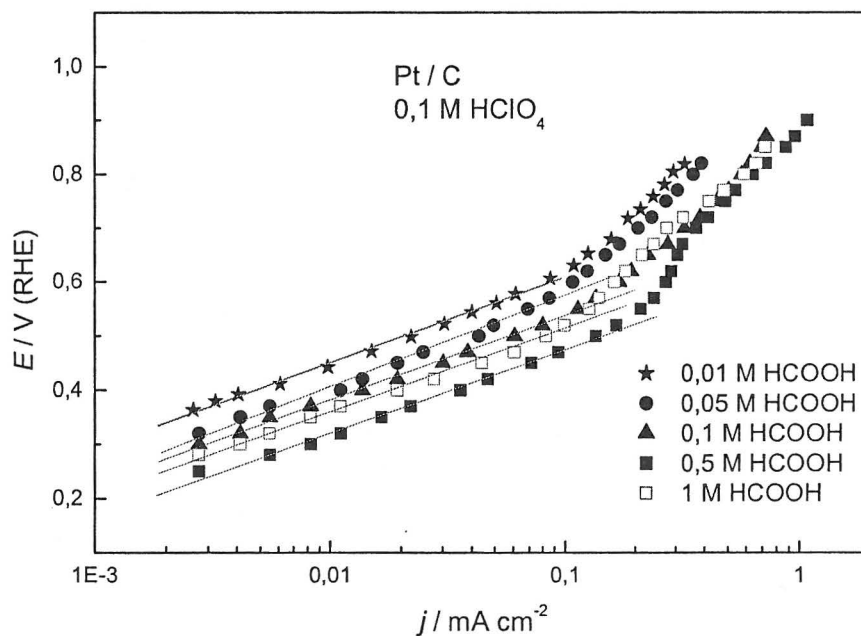
Slika 4.4-9. Kvazi – stacionarna polarizaciona kriva za oksidaciju 0,5 M HCOOH na Pt / C katalizatoru u 0,1 M HClO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Nešto veća vrednost Tafelovog nagiba od nagiba za jednoelektronsku izmenu u sporom stupnju (120 mV dek^{-1}) može se objasniti povećanjem stepena pokrivenosti površine CO_{ad} . Naime na Pt / C katalizatoru u oksidaciji mravlje kiseline u 0,05 M H₂SO₄ dobijen je $\theta_{\text{CO}} = 0,6^{105}$. Ukoliko se pretpostavi da se θ_{CO} linearno povećava sa promenom potencijala, jednostavnom kompjuterskom simulacijom se može pokazati da se u opsegu potencijala od oko 200 mV, čemu odgovara promena θ_{CO} od 0,6 do 0,8, dobija približno pravolinijska zavisnost sa nagibom od 150 mV dek^{-1} (slika 4.4-10).



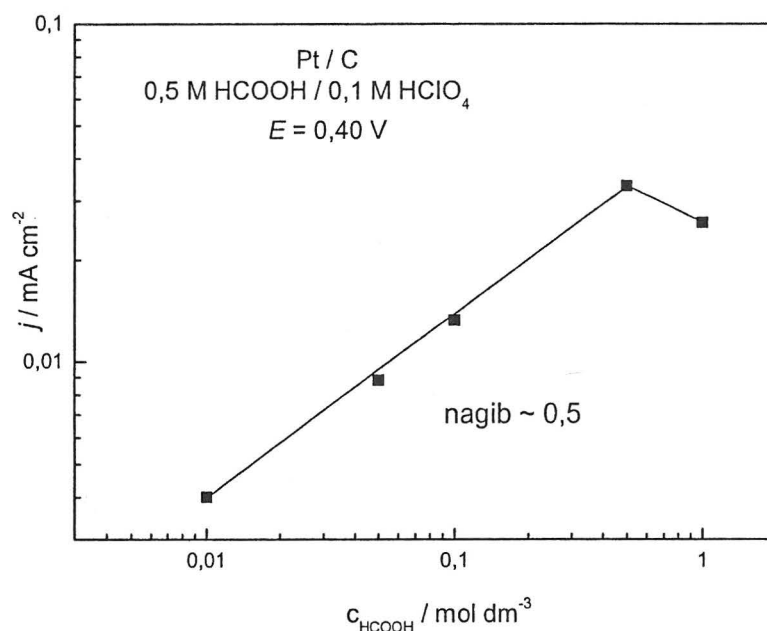
Slika 4.4-10. Simulacija Tafelove zavisnosti na osnovu jednačine $j = k(1 - \theta_{CO}) \exp(0,5 FE/RT)$ pri čemu je uzeto da se θ_{CO} menja od 0,6 do 0,95 (○), odnosno da je $\theta_{CO} = \text{const} = 0,6$ (▲).

Na slici 4.4-11 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za oksidaciju mravlje kiseline različitih koncentracija u 0,1 M HClO₄ na platinskom katalizatoru razvijene površine na sobnoj temperaturi.



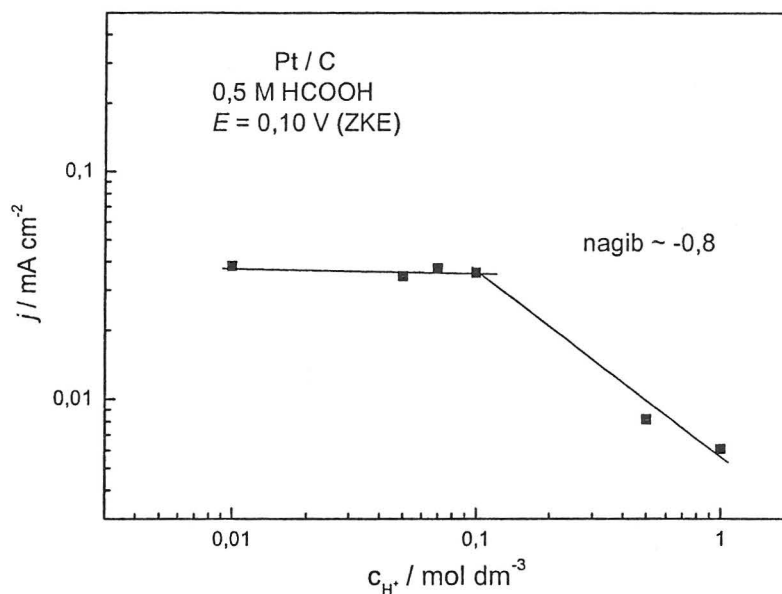
Slika 4.4-11. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju HCOOH različitih koncentracija na Pt / C katalizatoru u 0,1 M HClO₄ ; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

U oblasti koncentracije mravlje kiseline od 0,01 M do 1 M na potencijalima iz linearne Tafelove zavisnosti određivani su redovi reakcije po mravljoj kiselini, što je pokazano na slici 4.3-12. Gustine struje reakcije se povećavaju sa povećanjem koncentracije mravlje kiseline do koncentracije od 0,5 M HCOOH dajući nagib oko 0,5. Za veće koncentracije mravlje kiseline stepen pokrivenosti površine sa CO_{ad} je tako visok da povećanje koncentracije mravlje kiseline nema uticaja, tj. struje reakcije opadaju. Ovakvo zapažanje je potvrđeno IRAS merenjima¹⁰⁵. Slično ponašanje je prisutno i na mezoporoznoj platinskoj elektrodi u 0,5 M H_2SO_4 u opsegu koncentracije HCOOH od 0,02 M do 1,0 M u kome se dobija red od oko 0,5 pri čemu za veće koncentracije ovog reaktanta struje oksidacije opadaju⁷⁹.



Slika 4.4-12. Zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije HCOOH u rastvoru 0,1 M HClO₄.

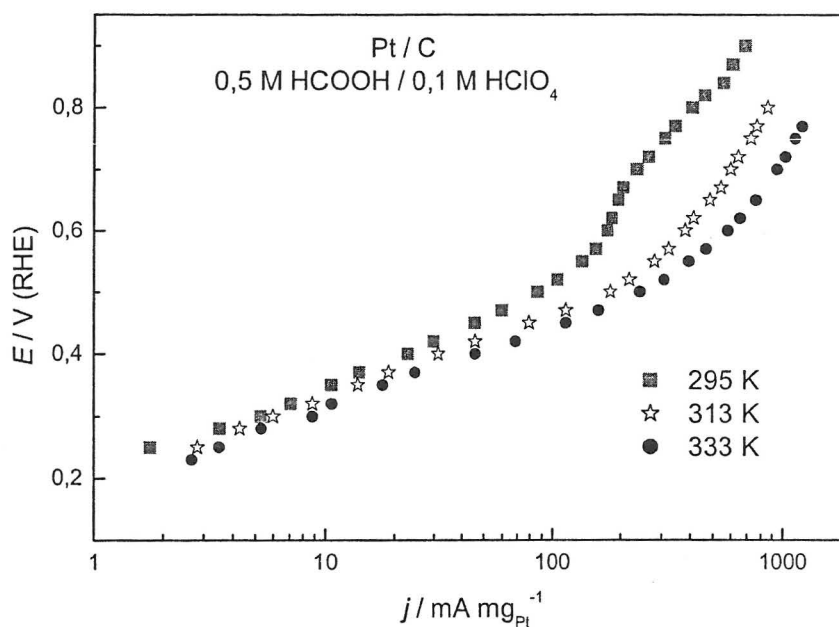
Uticaj koncentracije H^+ jona ispitivan je u rastvorima 0,5 M HCOOH za različite koncentracije perhlorne kiseline. Ovo je prvi put da se na nanostrukturnom platinskom katalizatoru pokazuje pH zavisnost reakcije oksidacije mravlje kiseline. Na slici 4.4-13 je pokazana zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije HClO₄ na odabranoj vrednosti potencijala.



Slika 4.4-13. Zavisnost gustine struje reakcije od koncentracije HClO_4 u rastvoru 0,5 M HCOOH.

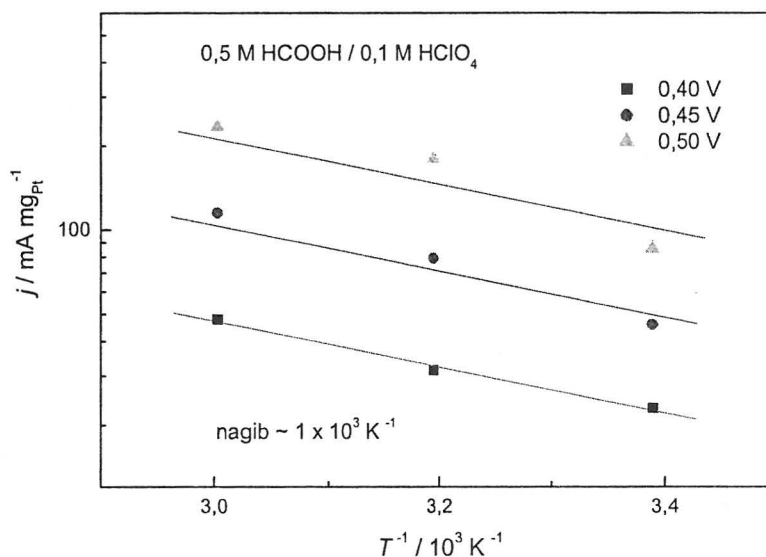
U oblasti koncentracije HClO_4 od 0,01 M do 0,1 M brzina reakcije ne zavisi od koncentracije H^+ jona. U koncentrovanijim rastvorima ($c > 0,1$ M) brzina reakcije oksidacije mravlje kiseline opada dajući red reakcije -0,8 po H^+ jonima. Malo je podataka u literaturi koji govore o pH zavisnosti oksidacije mravlje kiseline. Može se naći da se na polikristalnoj platini za koncentracije sumporne kiseline koje su veće od 0,5 M dobija red reakcije po mravljoj kiselini -0,4¹⁰⁶.

Uticaj temeprature na reakciju oksidacije mravlje kiseline na Pt / C nanostrukturnom katalizatoru ispitivan je u rastvoru koji sadrži 0,5 M HCOOH i 0,1 M HClO_4 za oblast temperature od 295 K do 333 K (slika 4.4-14). Zapaža se da osim povećanja brzine reakcije, porast temperature dovodi do smanjenja Tafelovog nagiba verovatno zbog smanjenja stepena pokrivenosti površine adsorbovanim CO.



Slika 4.4-14. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M HCOOH na Pt / C katalizatoru na različitim temperaturama u 0,1 M HClO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

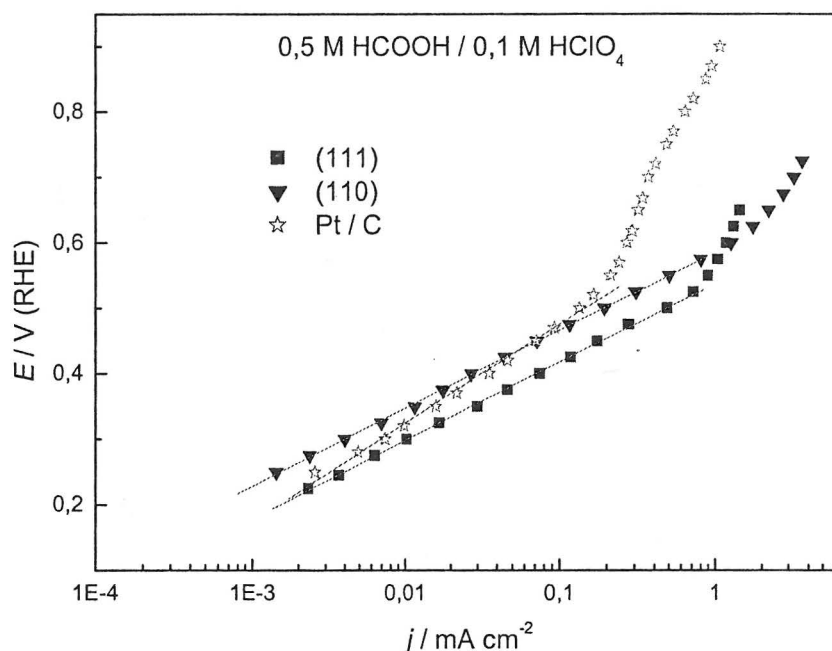
Za odabrane potencijale iz linearnog dela kvazi-stacionarnih merenja određena je prividna energija aktivacije. Zavisnost $\log j - T^{-1}$ (slika 4.4-15) daje nagib na osnovu koga je izračunata vrednost od 19 kJ mol^{-1} . Ova vrednost je bliska vrednosti od 21 kJ mol^{-1} koja je dobijena na polikristalnoj platini¹⁰⁷.



Slika 4.4-15. Zavisnost masene aktivnosti Pt / C katalizatora od temperature na nekoliko odabranih potencijala za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M HClO₄.

4.4.3. Poređenje oksidacije mravlje kiseline na model i realnim platinskim katalizatorima

Kvazi-stacionarne polarizacione krive dobijene u oksidaciji mravlje kiseline na niskoindeksnim ravnima (111) i (110) kao i na platinskom nanokatalizatoru su prikazane na slici 4.4-16. Na ispitivanim elektrodama je dobijena pravolinijska zavisnost u oblasti potencijala od $\sim 0,20$ V do $\sim 0,50$ V. Vrednost Tafelovog nagiba za niskoindeksne ravni platine u reakciji oksidacije mravlje kiseline je 120 mV dek^{-1} tj. 150 mV dek^{-1} na platinskom nanokatalizatoru.



Slika 4.4-16. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M HCOOH na odabranim platinskim elektrodama u rastvoru 0,1 M HClO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

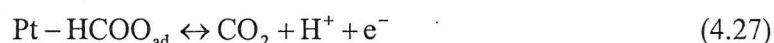
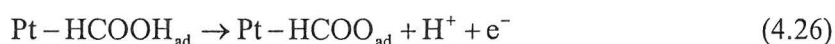
Zbog poređenja aktivnosti ispitivanih elektroda u tabeli 4.9 su date gustine struja reakcije oksidacije mravlje kiseline na potencijalu $E = 0,40 \text{ V}$, koji pripada oblasti pravolinijske Tafelove zavisnosti.

Tabela 4.9: Gustine struje reakcije oksidacije 0,5 M HCOOH u rastvoru 0,1 M HClO₄ na $E = 0,40$ V

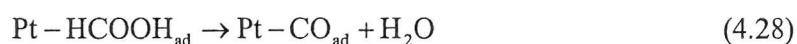
Elektroda	(111)	(110)	Pt / C
$j / \text{mA cm}^{-2}$	0,078	0,028	0,039

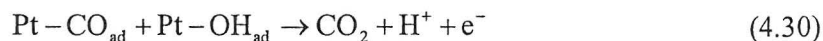
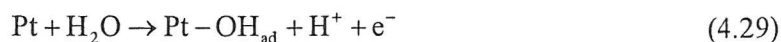
Najaktivnija među ispitivanim elektrodama u reakciji oksidacije mravlje kiseline je (111) ravan kod koje dominira direktan put tj. reakcija dehidrogenacije mravlje kiseline. Pt / C katalizator je u oblasti potencijala do približno 0,40 V po svojoj aktivnosti između niskoindeksnih ravni (111) i (110), da bi na pozitivnijim potencijalima postao manje aktivan. Dobijeni redosled aktivnosti model i realnog sistema može se objasniti pomoću Kinošitinog model za platinske nanočestice (opisano u delu 4.3.4.). Ispitivanja oksidacije mravlje kiseline na monokristalima platine su pokazala da su stepenice na površini elektrode pogodna mesta za adsorpciju CO¹⁰⁴. Kada se ovakvo zapažanje prenese na realne sisteme koji podrazumevaju platinske nanočestice sa znatnim udelom stepenica i / ili defekata, očekivano je da njihova aktivnost za reakciju oksidacije mravlje kiseline bude manja u odnosu na niskoindeksnu (111) ravan. FTIR merenja su pokazala da je $\theta_{\text{CO}} \sim 0,35$ na niskoindeksnoj (111) ravni¹⁰⁴ dok je stepen pokrivenosti površine otrovima na platinskom katalizatoru razvijene površine veći i iznosi oko 0,6¹⁰⁵ čime je potkrepljen dobijen redosled aktivnosti.

Mehanizam oksidacije mravlje kiseline može se diskutovati na osnovu opšte prihvaćenog dvostrukog puta za reakciju na platinskom katalizatoru³³. Po ovom mehanizmu direktan put predstavlja stvaranje CO₂ u reakciji dehidrogenacije mravlje kiseline i može se predstaviti sledećim nizom stupnjeva:



Paralelni reakcionu put obuhvata nastanak CO_{ad} u nefaradejskoj reakciji dehidratacije mravlje kiseline i oksidaciju do CO₂, a opisuje se sledećim nizom stupnjeva:





Uz pretpostavku da se adsorpcija mravlje kiseline dešava pod Tjomkinovim uslovima, a za utvrđene dijagnostičke kriterijume, transfer prvog elektrona i nastanak formijatne čestice je stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Kinetički izraz za reakciju (4.26) dat je jednačinom:

$$j = F k_2 (1 - \theta_p) \theta_{\text{HCOOH}} \exp\left(\frac{\beta r \theta_{\text{HCOOH}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\beta F E}{RT}\right) \quad (4.31)$$

gde je k_2 konstanta brzine elektrohemijskog stupnja, θ_{HCOOH} je stepen pokrivenosti površine reaktantom, θ_p je stepen pokrivenosti površine blokirajućim česticama, β je faktor simetrije (obično se uzima da je 0,5), dok je r parametar koji karakteriše veličinu promene Gibsove energije adsorpcije sa promenom stepena pokrivenosti površine adsorbovanim česticama. Za srednje vrednosti stepena pokrivenosti adsorbatima zavisnost $\theta - E$ se može smatrati linearnom što predstavlja Tjomkinovu aproksimaciju Frumkinove izoterme tako da je:

$$\exp\left(\frac{r \theta_{\text{HCOOH}}}{RT}\right) = K_1 c_{\text{HCOOH}} \quad (4.32)$$

Izraz za ukupnu brzinu reakcije oksidacije mravlje kiseline do CO_2 koji podrazumeva izmenu dva elektrona je:

$$j = 2 F k_2' (1 - \theta_p) c_{\text{HCOOH}}^{0,5} \exp\left(\frac{0,5 F E}{RT}\right) \quad (4.33)$$

Pretpostavljeni mehanizam je u skladu sa eksperimentalno određenim kinetičkim parametrima u rastvorima koncentracije H^+ jona do 0,1 M i za koncentracije mravlje kiseline do 0,5 M.

Predloženi mehanizam ne objašnjava zavisnost brzine reakcije od koncentracije H^+ jona. Skokovita promena pH zavisnosti brzine reakcije (Sl.4.4.-13) je karakteristična za reakcije kod kojih reaktant učestvuje u kiselo-baznoj ravnoteži. Mravlja kiselina spada u red slabih kiselina čija je konstanta disocijacije $K = 1,8 \times 10^{-4}$:

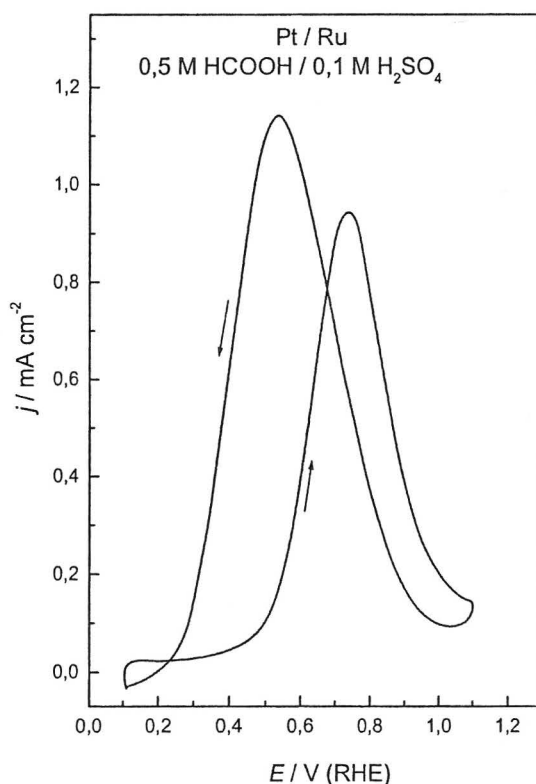


To znači da bi pH zavisnost oksidacije HCOO^- jona trebalo da se promeni na pH 2,4, što je daleko od pH 1 koje je dobijeno eksperimentalno. Drugi uzrok pH zavisnosti oksidacije

mravlje kiseline bi mogao biti učešće drugih intermedijernih čestica (COH_{ad} i / ili HCO_{ad}) za čije formiranje je potreban H_{ad} ^{33,101}. Međutim, to bi trebalo da dovede do pH zavisnosti u celom opsegu ispitivanih koncentracija H^+ jona, što u ovim eksperimentima nije pokazano. Zbog toga je teško reći šta je uzrok pH zavisnosti oksidacije mravlje kiseline bez spektroskopske analize intermedijera u elektrolitima različitog pH.

4.4.4. Oksidacija mravlje kiseline na platini modifikovanoj rutenijumom

Na slici 4.4-17 je prikazan ciklični voltamogram oksidacije mravlje kiseline na Pt / Ru elektrodi u rastvoru sumporne kiseline. Reakcija oksidacije mravlje kiseline na Pt / Ru elektrodi počinje na $E \sim 0,30$ V, pri čemu je kinetika reakcije vidno usporena do $E \sim 0,45$ V. Na pozitivnijim potencijalima reakcija se ubzava i dostiže maksimum na $E_p = 0,75$ V, posle čega struje naglo opadaju. U negativnom smeru promene potencijala pošto su se mesta na površini elektrode oslobodila uklanjanjem oksida dešava se readsorpcija mravlje kiseline tako da se povećava brzine reakcije u odnosu na anodni smer promene potencijala na $E < 0,65$ V.

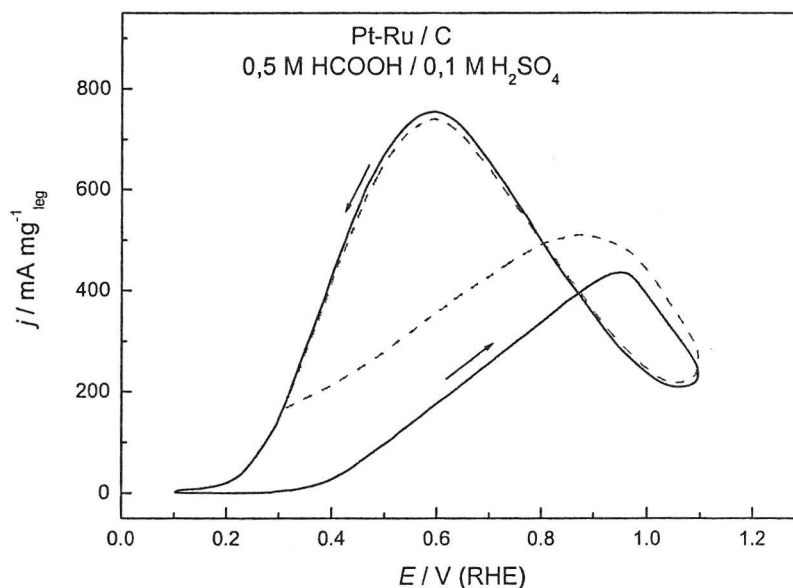


Slika 4.4-17. Ciklični voltamogram za oksidaciju 0,5 M HCOOH na Pt / Ru elektrodi u 0,1 M H_2SO_4 ; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Kvazi-stacionarna merenja u oblasti potencijala 0,30 - 0,55 V daju vrednost Tafelovog nagiba od oko 120 mV dek^{-1} (pokazano u delu 4.4.7).

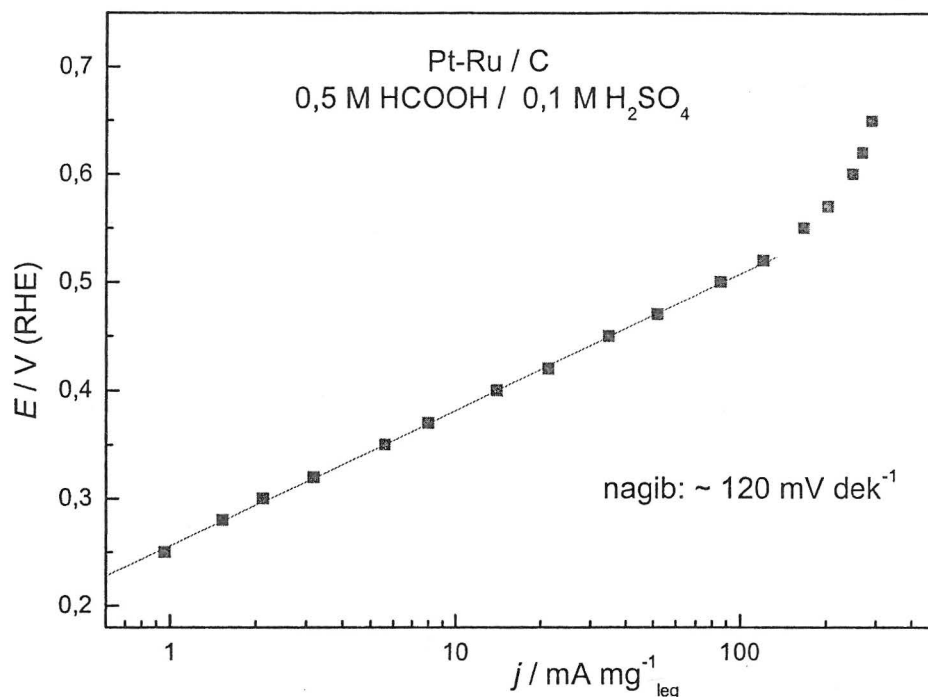
4.4.5. *Oksidacija mravlje kiseline na nanokatalizatoru platina rutenijum*

Na slici 4.4-18 su prikazani ciklični voltamogrami za oksidaciju mravlje kiseline na bimetalnom realnom katalizatoru na sobnoj temperaturi. Odabrane su različite katodne granice cikliziranja kako bi se ispitalo njihov uticaj na aktivnost elektrode u posmatranoj reakciji. Ciklični voltamogram sniman u oblasti potencijala od 0,10 do 1,1 V pokazuje da reakcija oksidacije mravlje kiseline na Pt-Ru / C elektrodi započinje u vodoničnoj oblasti. Brzina reakcije se sporo povećava do oko 0,40 V, a zatim se ubrzava i dostiže maksimum na $E_p = 0,95 \text{ V}$, posle čega masena aktivnost naglo opada. U katodnom smeru promene potencijala dobijaju se veća masena aktivnost na potencijalima negativnijim od 0,87 V. Pozitiviranjem katodne granice potencijala povećava se masena aktivnost, ukazujući na to da se čestice otrova stvaraju u vodoničnoj oblasti tj. skraćanjem katodne granice se smanjuje stepen pokrivenosti površine adsorbovanim CO. Zapaža se i pomeranje anodnog pika prema negativnijim potencijalima sa skraćanjem katodne granice cikliziranja. U katodnom smeru promene potencijala masene aktivnosti ostaju približno iste tj. ne zavise od negativne granice cikliziranja.



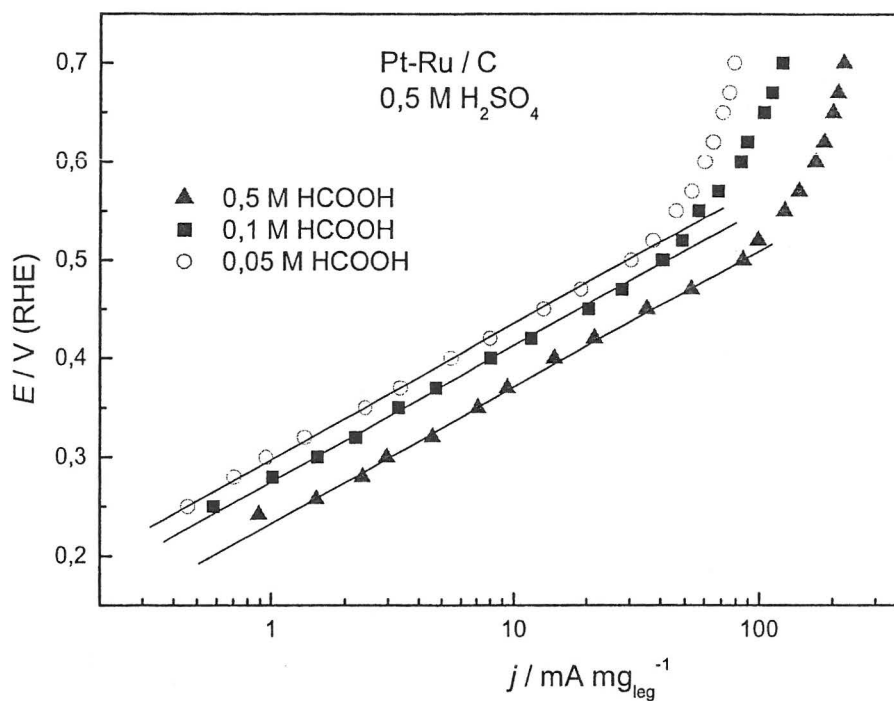
Slika 4.4-18. Ciklični voltamogrami za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M H₂SO₄ na Pt-Ru / C elektrodi snimani za različite katodne granice; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Na slici 4.4-19 je prikazana kvazi-stacionarna polarizaciona kriva za oksidaciju mravlje kiseline u rastvoru sumporne kiseline na sobnoj temepraturi. Dobijena je vrednost Tafelovog nagiba od oko 120 mV dek^{-1} .

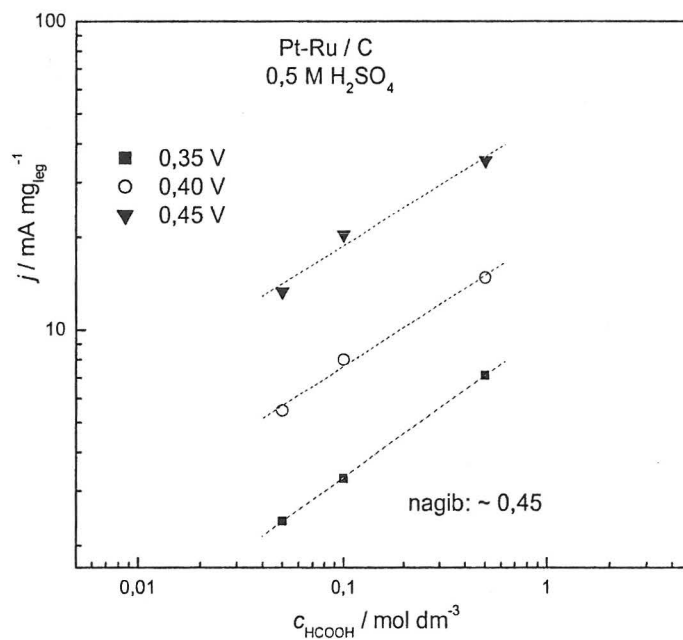


Slika 4.4-19. Kvazi – stacionarna polarizaciona kriva za oksidaciju $0,5 \text{ M HCOOH}$ u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ na Pt-Ru / C katalizatoru; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Da bi se ispitao uticaj koncentracije mravlje kiseline na masenu aktivnost katalizatora snimane su kvazi-stacionarne polarizacione krive u rastvoru $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ kada je koncentracija mravlje kiseline varirana od $0,05 \text{ M}$ do $0,5 \text{ M}$ (slika 4.4-20). Za odabrane potencijale iz linearnog dela Tafelove zavisnosti određen je red reakcije po mravljoj kiselinu, što je pokazano na slici 4.4-21. Masena aktivnost katalizatora se povećava sa povećanjem koncentracije mravlje kiseline dajući nagib od oko $0,45$ zbog čega je predložen red reakcije po mravljoj kiselinu od $0,5$.

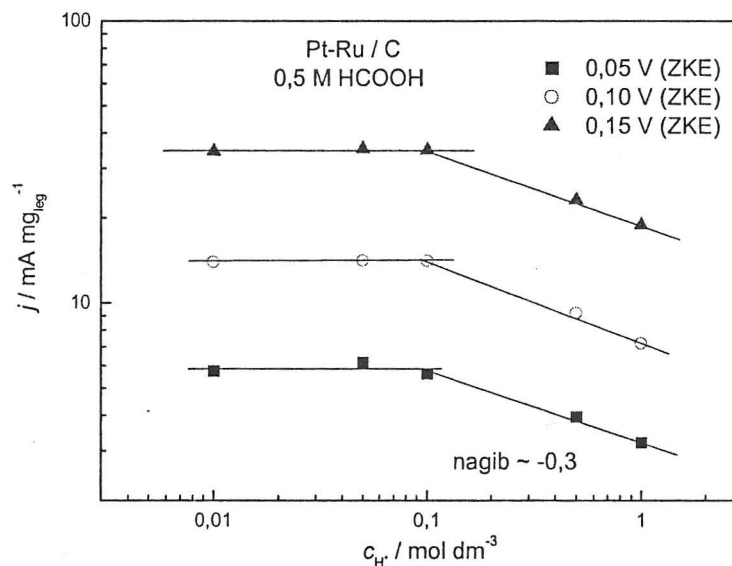


Slika 4.4-20. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju HCOOH u 0,5 M H₂SO₄ na Pt-Ru / C katalizatoru; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.



Slika 4.4-21. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od koncentracije HCOOH u rastvoru 0,5 M H₂SO₄.

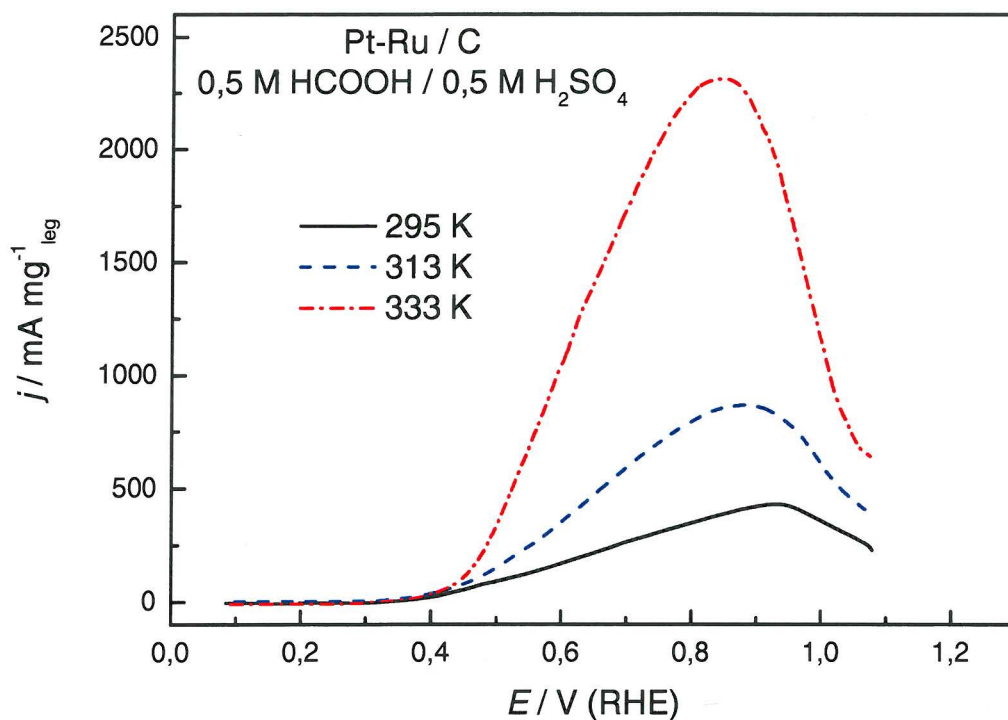
Uticaj koncentracije H^+ jona ispitivan je u rastvoru 0,5 M HCOOH za različite koncentracije sumporne kiseline. Na slici 4.4-22 je prikazana zavisnost masene aktivnosti katalizatora od koncentracije osnovnog elektrolita za nekoliko odabranih vrednosti potencijala. U oblasti koncentracije osnovnog elektrolita od 0,01 M do 0,1 M brzina reakcije ne zavisi od koncentracije H^+ jona. Međutim u koncentrovanijim rastvorima sumporne kiseline ($c > 0,1$ M) masena aktivnost katalizatora u reakciji oksidacije mravlje kiseline opada dajući negativan red reakcije po H^+ jonima od približno -0,3. U literaturi nema podataka koji govore o kinetičkim parametrima oksidacije mravlje kiseline na Pt-Ru / C katalizatoru.



Slika 4.4-22. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od koncentracije H_2SO_4 u rastvoru 0,5 M HCOOH.

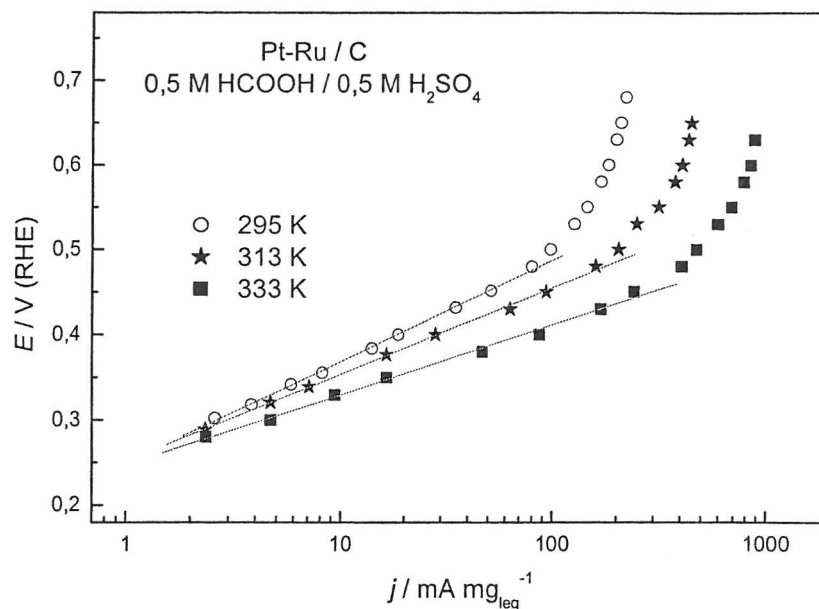
4.4.5.1. Uticaj temperature i određivanje prividne energije aktivacije

Na slici 4.4-23 su prikazane potenciodinamičke anodne polarizacione krive za oksidaciju mravlje kiseline na Pt-Ru / C katalizatoru u oblasti temperature od 295 do 333 K. Sa povećanjem temperature početak reakcije se neznatno pomera prema negativnijim potencijalima i reakcija se ubrzava. Zapaža se takođe i pomeraj pika ka negativnijim potencijalima sa povećanjem temperature što je posledica ligandnog efekta delovanja Ru po kome atomi Ru utiču na stvaranje ireverzibilnih kiseoničnih čestica na atomima Pt na negativnijim potencijalima na višoj temperaturi.



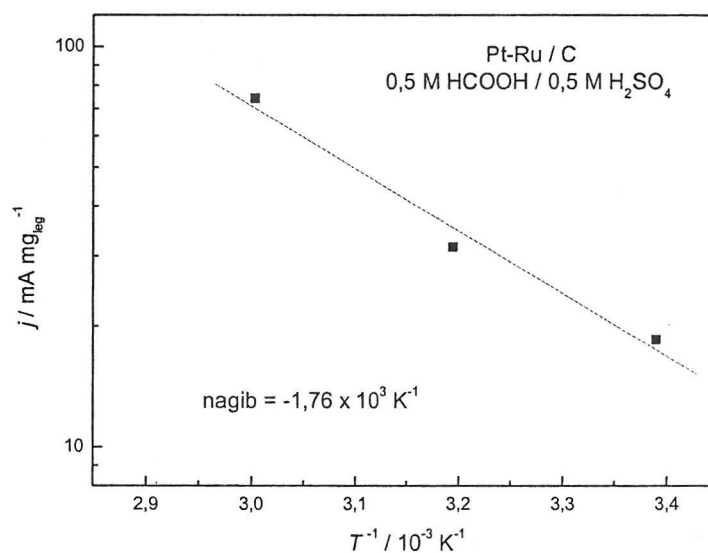
Slika 4.4-23. Anodne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,5 M H₂SO₄ na Pt-Ru / C katalizatoru na različitim temperaturama; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Na slici 4.4-24 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za ispitivanu reakciju u oblasti temperature od 295 K do 333 K. Može se zapaziti da se sa porastom temperature reakcija ubrzava, dok se Tafelov nagib smanjuje. Jedno od mogućih objašnjenja smanjenja Tafelovog nagiba sa povećanjem temperature je olakšana oksidacija CO_{ad} usled čega se smanjuje θ_{CO} . Ovakvo zapažanje je u skladu sa rezultatima temperature zavisnosti oksidacije adsorbovanog CO na PtRu / C elektrodi¹⁰⁸, kao i sa rezultatima oksidacije mravlje kiseline na Pt / Ru nanočesticama¹⁰⁹.



Slika 4.4-24. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M HCOOH na Pt-Ru / C katalizatoru na različitim temperaturama u 0,5 M H₂SO₄; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

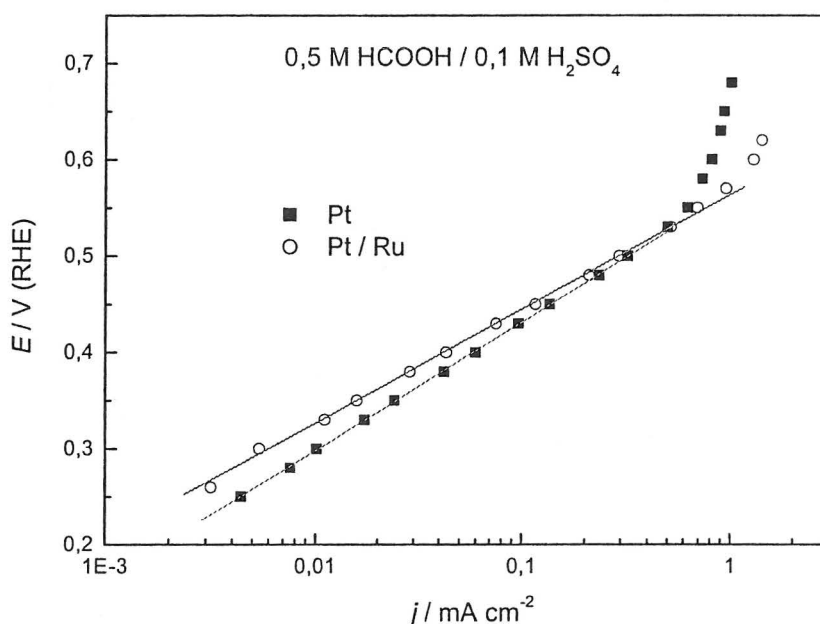
Za dalje sagledavanje efekta temperature određena je Arenijusova zavisnost. Na slici 4.4-25 je prikazan dijagram $j - T^{-1}$ dobijen na osnovu slike 4.4-24 na potencijalu $E = 0,40 \text{ V}$. Iz nagiba prave je određena vrednost prividne energije aktivacije oksidacije mravlje kiseline od 34 kJ mol^{-1} .



Slika 4.4-25. Zavisnost masene aktivnosti Pt-Ru / C katalizatora od temperature na $E = 0,40 \text{ V}$ za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,5 M H₂SO₄.

4.4.6. Poređenje oksidacije mravlje kiseline na platinskim i bimetalnim model i realnim katalizatorima

Na slici 4.4-26 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za reakciju oksidacije mravlje kiseline na Pt i Pt / Ru elektrodi u rastvoru sumporne kiseline. Zapaža se da je polikristalna platina aktivnija elektroda u oblasti potencijala do 0,55 V. Tako je na potencijalu od 0,35 V Pt aktivnija za faktor 1,5 u odnosu na Pt / Ru elektrodu. Razlika u aktivnosti se smanjuje da bi na $E > 0,55$ V Pt / Ru elektroda postala aktivnija. To je oblast potencijala gde prestaje da važi linearna Tafelova zavisnost, tako da nema nekog fundamentalnog značaja. Utvrđene su vrednosti Tafelovog nagiba od oko 120 mV dek^{-1} za obe ispitivane elektrode.



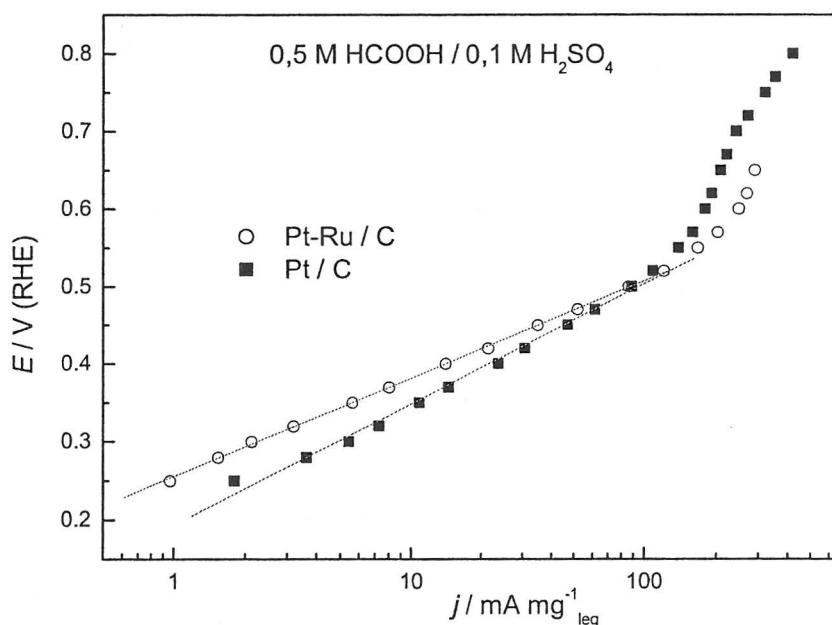
Slika 4.4-26. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M H₂SO₄ na modifikovanoj i nemedifikovanoj polikristalnoj platini; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Poredak aktivnosti Pt i Pt / Ru elektrode u reakciji oksidacije mravlje kiseline je suprotan u odnosu na rezultat koji je dobijen za oksidaciju metanola na ovim elektrodama (slika 4.3-47). Objašnjenje se može naći u činjenici da su i atomi Ru, kao i atomi Pt aktivni za adsorpciju mravlje kiseline. Ovakvo zapažanje potvrđeno je SPAIRS spektrom koji pokazuje jaku interakciju Ru sa mravljom kiselinom kao i trenutnu dehidrataciju mravlje kiseline kada dolazi do zasićenja površine adsorbovanim CO već na $0,06 \text{ V}^{49}$. Pt elektroda, za razliku od Ru je manje aktivna za dehidrataciju mravlje kiseline i na $E > 0,20 \text{ V}$ pojavljuje se signal za CO₂

koji ukazuje na adsorpcionu dehidrogenaciju mravlje kiseline. SPAIRS tehnikom na Ru elektrodi je utvrđeno prisustvo CO_2 na $E > 0,45 \text{ V}$, a to su potencijali kada dolazi do adsorpcije OH čestica koje su neophodne u oksidaciji CO_{ad} .

Uzimajući u obzir ovakva zapažanja može se objasniti povećana aktivnost Pt elektrode na $E < 0,55 \text{ V}$ kada je favorizovana adsorpciona dehidrogenacija mravlje kiseline. Na pozitivnijim potencijalima kada dolazi do oksidativnog uklanjanja CO_{ad} , Pt / Ru elektroda postaje aktivnija zbog olakšane oksidacije CO_{ad} na Pt-Ru parovima.

Na slici 4.4-27 su prikazane kvazi-stacionarne polarizacione krive za reakciju oksidacije mravlje kiseline na realnim katalizatorima u rastvoru sumporne kiseline. Kao i kod model Pt i Pt / Ru sistema, Pt / C elektroda je nešto aktivnija od Pt-Ru / C do $E \sim 0,50 \text{ V}$. Zbog nagomilavanja CO_{ad} na Pt / C elektrodi (što je objašnjeno u delu 4.4.2), reakcija se usporava i nagib pravolinijske zavisnosti se povećava na 150 mV dek^{-1} . Pt-Ru / C daje Tafelov nagib od oko 120 mV dek^{-1} . Na $E > 0,50 \text{ V}$ nanostrukturni bimetalni katalizator postaje aktivniji, što se objašnjava olakšanom oksidacijom CO_{ad} na Pt-Ru parovima usled čega je stepen pokrivenosti površine adsorbovanim CO manji. Ovakvo zapažanje je u skladu sa spektroskopskim ispitivanjima oksidacije mravlje kiseline koja su pokazala da je u oblasti potencijala $0,40 - 0,70 \text{ V}$ $\theta_{\text{CO}} = 0,1$ na PtRu leguri, dok je na Pt elektrodi $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ monoslojeva¹⁰⁰.



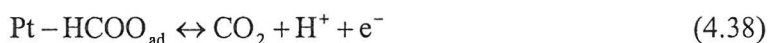
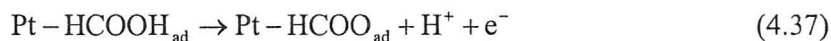
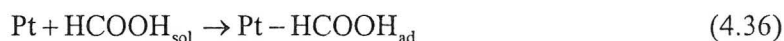
Slika 4.4-27. Kvazi – stacionarne polarizacione krive za oksidaciju 0,5 M HCOOH u 0,1 M H₂SO₄ na Pt / C i Pt-Ru / C katalizatorima; $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$.

Zajedničke karakteristike model i realnog bimetalnog katalizatora u reakciji oksidacije mravlje kiseline su isti potencijal početka reakcije, kao i ista vrednost Tafelovog nagiba koja ukazuje na isti spori stupanj reakcije.

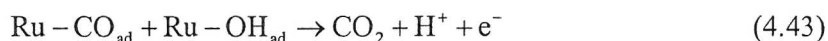
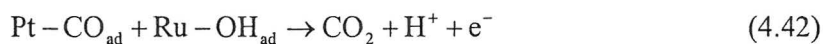
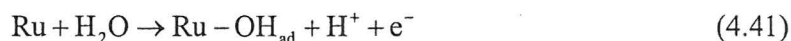
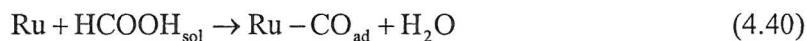
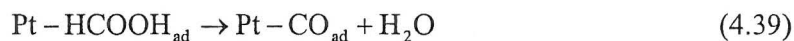
Izraz za ukupnu brzinu reakcije oksidacija mravlje kiseline na Pt-Ru / C katalizatoru predstavljen je sledećom jednačinom, a neophodno je reći da važi za koncentracije osnovnog elektrolita do 0,1 M tj za pH > 1:

$$j = 2Fk_{\text{HCOOH}}^{0,5} \exp\left(\frac{0,5FE}{RT}\right) \quad (4.35)$$

U pretpostavci mehanizma se uzima da se adsorpcija mravlje kiseline dešava po Tjomkinovim uslovima kao i da je direktan put oksidacije mravlje kiseline preko adsorbovanog formijata (HCOO_{ad}) kao aktivnog intermedijera koji se stvara na atomima Pt. Paralelni put se dešava na atomima Pt i Ru kada u nefaradejskom procesu dehidratacije mravlje kiseline nastaje CO_{ad} koji u zavisnosti od potencijala ima ulogu blokirajuće čestice ili aktivnog intermedijera. Na osnovu ovih pretpostavki oksidacija mravlje kiseline na bimetalnom katalizatoru u glavnom putu se dešava preko sledećeg niza stupnjeva:



Paralelni put oksidacije mravlje kiseline se dešava kroz sledeći niz stupnjeva:



Predloženi mehanizam reakcije oksidacije mravlje kiseline na Pt-Ru / C katalizatoru ne objašnjava zavisnost brzine reakcije od koncentracije H^+ jona. Pokazano je međutim da se red reakcije po H^+ jonima menja od 0 ($c \leq 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) do -0,3. Ista pojava je zabeležena i na Pt

/ C katalizatoru gde se red reakcije po H^+ jonima menja od 0 do -0,8 u istoj oblasti koncentracije osnovnog elektrolita. Skokovita promena pH zavisnosti brzine reakcije (slike 4.4.-13 i 4.4.-22) je karakteristična za reakcije kod kojih reaktant učestvuje u kiselo-baznoj ravnoteži (jednačina (4.34)), a tada bi red reakcije po $H^+ \neq 0$. Takođe je moguće postojanje drugih intermedijernih čestica (COH_{ad} i / ili HCO_{ad}) što dodatno komplikuje mehanizam reakcije. Sa stanovišta rezultata ovih eksperimenata teško je reći šta je uzrok pH zavisnosti oksidacije mravlje kiseline. Da bi se rešio ovaj problem neophodno je uraditi spektroskopsku analizu intermedijera u elektrolitima različitog pH.

5. ZAKLJUČAK

- Tehnikama za fizičku karakterizaciju površine određena je prosečna veličina platinskih nanočestica kod Pt / C katalizatora od $4,0 \pm 0,3$ nm. Čestice su približno sfernog oblika i ravnomerno su raspoređene na nosaču od aktivnog uglja. Pt-Ru / C katalizator sadrži strukturu čvrstog rastvora Ru u Pt kao i izvesnu količinu čistog Ru. PtRu čestice su veličine 3,9 nm, dok su Ru čestice veličine 2,8 nm.
- Dobijeni rezultati ukazuju na značaj OH_{ad} čestica u reakciji oksidacije metanola. Na osnovu ciklične voltametrije i metode linearne ekstrapolacije primenjene na platinske modele i realan Pt katalizator utvrđeni su inicijalni potencijali adsorpcije OH koji u alkalnoj sredini rastu u nizu $(111) < \text{Pt} / \text{C} < (110) < (332)$, a u kiseljoj u nizu $(110) < \text{Pt} / \text{C} < (111)$. Ovakav poredak katalizatora važi i za početak reakcije oksidacije metanola. Maksimum na polarizacionoj krivoj oksidacije metanola je određen početkom stvaranja oksida koji se takođe može utvrditi metodom linearne ekstrapolacije. Potencijal početka stvaranja oksida raste u nizu $(110) < \text{Pt} / \text{C} < (111)$ u obe ispitivane sredine, dok se na (332) ravni u alkalnoj sredini oksidi javljaju na najnegativnijem potencijalu u odnosu na ostale ispitivane elektrode.
- Prisutan je efekat anjona u reakciji oksidacije metanola jer anjoni ClO_4^- ne ometaju adsorpciju OH čestica i ne utiču na početak stvaranja oksida za razliku od anjona HSO_4^- koji ove procese, kao i sam početak reakcije, pomeraju prema pozitivnijim potencijalima u odnosu na rastvor HClO_4 .
- Reakcija oksidacije metanola započinje na približno istom potencijalu na Pt / Ru i Pt-Ru / C elektrodama u obe ispitivane sredine i daje istu vrednost Tafelovog nagiba u alkalnoj sredini što ukazuje na isti spori stupanj reakcije.
- Na bimetalnom katalizatoru (bilo model ili realnom), reakcija oksidacije metanola počinje na negativnijim potencijalima u odnosu na platinski katalizator. Bimetalni katalizator je aktivniji na nižim potencijalima, što je posledica bifunkcionalnog delovanja atoma Ru. Na višim potencijalima zbog ligandnog delovanja atoma Ru, platinski katalizator postaje aktivniji.
- Na osnovu utvrđenih dijagnostičkih kriterijuma za reakciju oksidacije metanola na platinskim i bimetalnim katalizatorima u obe ispitivane sredine kao spori stupanj predložena je reakcija čestica CO_{ad} i OH_{ad} prema Lengmir – Hinšelvudovom mehanizmu.

- Nastanak čestica otrova (CO_{ad}) u reakciji oksidacije mravlje kiseline zavisi od potencijala, vremena i kristalografske orijentacije. Pokazano je da čestice otrova na pozitivnijim potencijalima, kada dolazi do adsorpcije OH čestica, postaju aktivni intermedijeri.
- Prema rezultatima kvazi-stacionarnih merenja poredak u aktivnosti ispitivanih elektroda u reakciji oksidacije mravlje kiseline je $(111) > \text{Pt} / \text{C} > (110)$ i određen je udelom direktnog puta tj. reakcijom dehidrogenacije mravlje kiseline u ukupnoj reakciji.
- Reakcija oksidacije mravlje kiseline na model i realnom bimetalnom katalizatoru počinje na istom potencijalu i daje istu vrednost Tafelovog nagiba što ukazuje na isti spori stupanj reakcije.
- Platinski katalizator (bilo model ili realan) u reakciji oksidacije mravlje kiseline je aktivniji od bimetalnog katalizatora do $\sim 0,50$ V jer dominira direktan put. Na pozitivnijim potencijalima bimetalni katalizator (model i realan) postaje aktivniji od platinskog katalizatora zbog olakšane oksidacije CO_{ad} na Pt-Ru parovima usled čega je manji stepen pokrivenosti površine adsorbovanim CO.
- Na osnovu uspostavljenih dijagnostičkih kriterijuma u reakciji oksidacije mravlje kiseline na platinskim i bimetalnim katalizatorima kao spori stupanj predložen je transfer prvog elektrona i nastanak formijatne čestice. Predloženi mehanizam reakcije važi za koncentraciju osnovnog elektrolita do 0,1 M i koncentraciju mravlje kiseline do 0,5 M.

6. LITERATURA

1. V.S. Bagotzky, Yu.B. Vassiliev, O.A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.*, 81 (1977) 229.
2. V.S. Bagotzky, Yu.B. Vassiliev, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 1323.
3. M. Watanabe, S. Motto, *Electrochim. Acta*, 60 (1975) 267.
4. B.D. McNicol, *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 71.
5. R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.*, 257 (1988) 9.
6. J. Clavilier, J.M. Lamy, J.M. Leger, *J. Electroanal. Chem.*, 125 (1981) 249.
7. R.R. Adžić, A.V. Tripković, W.E. O'Grady, *Nature*, 269 (1982) 137.
8. C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 71.
9. A. Tripković, N. Marinković, K. Popović, R. Adžić, *Elektrohymia* 31 (1995) 1075.
10. B. Beden, J-M- Leger C. Lamy, *Modern Aspect of Electrochem.*, No 22, Plenum Press, New York, 1992..
11. T. Iwasita, F.C. Nart, *J. Electroanal. Chem.*, 317 (1996) 291.
12. X.H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 711.
13. E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 225 (1987) 281.
14. C. Korzeniewski, C. Childers, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 489.
15. E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 571 (2004) 273.
16. V.S. Bagotzki, Y.B. Vassiliev, *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 1439.
17. M.W. Breiter, *Electrochemical processes in Fuel Cells*, Springer-Verlag, Berlin, 1969.
18. T. Biegler, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1571.
19. T. Iwasita in H. Gerischer, C. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 1, Verlag Chemie, 1990, p.127.
20. J. Willsau, O. Wolter, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, 185 (1985) 163.
21. T. Iwasita, W. Vielstich, E. Santos, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 367.
22. J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, 185 (1985) 181.
23. J. Willsau, J. Heitbaum, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 943.
24. R.J. Nichols, A. Bewick, *Electrochim Acta*, 33 (1988) 1691.

-
25. B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger, C. Lamy, M.I. de Santo Lopez, *J. Electroanal. Chem.*, 258 (1998) 463.
 26. Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 3680.
 27. K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zalanay, A. Wieckowski, J. Wang, R. Masel, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 8509.
 28. T.O. Pavela, *ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. K A2* (1954) 1.
 29. W. Vielstich, *Fuel Cells*, Wiley Interscience, London, 1970.
 30. E. Morallon, A. Rodes, J.L. Vasquez, J.M. Perez, *J. Electroanal. Chem.*, 391 (1995) 149.
 31. M. Breiter, *Disc. Faraday Soc.*, 45 (1968) 79.
 32. Y. Ota, M. Nakagawa, A. Takahashi, *J. Electroanal. Chem.*, 179 (1984) 179.
 33. A. Capon, R. Parson, *J. Electroanal. Chem.*, 44 (1973) 239.
 34. S. Gilman, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 70.
 35. H. Kim, I. Rabelo de Moraes, G. Tremiliosi-Filho, R. Haasch, A. Wieckowski *Surf. Sci.*, 474 (2001) L203.
 36. M.T.M. Koper, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, J.J. Lukkiens, P.A.J. Hibers, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 5061
 37. T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Marković, *J. Phys. Chem B*, 105 (2001) 12082.
 38. N.M. Marković, P.N. Ross Jr, *Surface Science reports* 45 (2002) 117.
 39. J. Lović, magistarski rad, CMS, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2000.
 40. A. Tripković, R. Adžić, F. Feddrix, I.T. Bae, *J. Serb. Chem Soc.*, 60 (1995) 689.
 41. A.V. Tripković, K.Đ. Popović, *J. Serb. Chem Soc.*, 61 (1996) 557.
 42. R. Inada, K. Shimazu, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, 277 (1990) 315.
 43. S. Gojković, *J. Electroanal. Chem.*, 573 (2004) 271.
 44. H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, M.T. Reetz, *J. Electroanal. Chem.*, 509 (2001) 163.
 45. E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5074.
 46. K. Kinumatsu, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.*, 213 (1986) 155.
 47. D.S. Corrigan, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 241 (1988) 143.
 48. P.A. Christensen, A. Hamnett, G.L. Troughton, *J. Electroanal. Chem.*, 362 (1993) 207.
 49. H.A. Gasteiger, N. Marković, P.N. Ross, E. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1795.
 50. P. Waszczuk, A. Wieckowski, P. Zelenay, S. Gottesfeld, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, 511 (2001) 55.

-
51. O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. Electroanal. Chem.*, 554 (2001) 241.
 52. T. Seiler, E.R. Savinova, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3927.
 53. I. Vilegas, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 1648.
 54. I. Vilegas, X. Gao, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1267.
 55. S.C. Chang, M.J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, 94 (1990) 5095.
 56. E. Pastor, J.L. Rodriguez, T. Iwasita, *Electrochem. Comm.*, 4 (2002) 959.
 57. N.M. Marković, B.N. Grgur, C.A. Lucas, P.N. Ross, *J. Phys. Chem B*, 103 (1999) 487.
 58. K. Kinoshita u: J. O'Bocktis, B.E. Conway, R.E. White, eds. *Modern Aspects of Electrochemistry* vol.14, New York: Plenum Press, 1982, p.557.
 59. A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, V.S. Bagotzky, *J. Electroanal. Chem.*, 480 (2000) 225.
 60. T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.*, 382 (1995) 65.
 61. A.V. Tripković, V.M. Jovanović, J.D. Lović, A. Kowal, *Mat. Sci. Forum*, 494 (2005) 229.
 62. S.Lj. Gojković, T.R. Vidaković, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 633.
 63. H.A. Gasteiger, N. Marković, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 12020.
 64. A.V. Tripković, K.Đ. Popović, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Marković, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3707.
 65. D. Kardash, C. Korzeniewski, N. Marković, *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 518.
 66. S.Lj. Gojković, T.R. Vidaković, D.R. Đurović, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3607.
 67. E. Herrero, J.M. Feliu, A. Wieckowski, *Langmuir* 15 (1999) 4944.
 68. K. Friedrich, K. Geyzers, U. Stimming, J. Stumpeer, R. Vogel, *Electrochem. Soc. Proceedings* 95- 23
 69. T. Iwasita, H. Hoster, A. John – Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir* 16 (2000) 522.
 70. G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999)143.
 71. M. Marcia, E. Herrero, J. Feliu, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3653.
 72. M. Arenz, V. Stamenković, P. N. Ross, N. M. Marković, *Surf. Sci.*, 573 (2004) 57.
 73. S. Wilhelm, W. Vielstich, H. Buschmann, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 229 (1987) 377.
 74. A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *Chem. Commun.*, 14 (2002) 1500.
 75. A. Tripković, K. Popović, R. Adžić, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 1635.

-
- 76 J. Clavilier, S.G. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
- 77 S-H. Sun u: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- 78 T.J. Schmidt, B.N. Grgur, N.M. Marković, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chem.*, 500 (2001) 36.
- 79 J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.*, 502 (2002) 64.
- 80 J.D. Lović, A.V. Tripković, S.Lj. Gojković, K.Đ. Popović, D.V. Tripković, P. Oszewski, A. Kowal, *J. Electroanal. Chem.*, 581 (2005) 294.
- 81 M.D. Maria, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.*, 554 (2003) 25.
- 82 T.J. Schmidt, R.J. Behm, B.N. Grgur, N.M. Marković, P.N. Ross, *Langmuir* 16 (2000) 8159.
- 83 J. Clavilier, S. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 471.
- 84 M.W. Breiter, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 9.
- 85 V. Radmilović, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, *J. Catal.*, 154 (1995) 98.
- 86 D. Chu, S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1685.
- 87 C. He, H.R. Kunc, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 970.
- 88 A.K. Shukla, A.S. Arico, K.M. El-Khatib, H. Kim, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.*, 137 (1999) 20.
- 89 A.S. Arico, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, V. Antonucci, *Acta*, 47 (2002) 3723
- 90 J.M. Hutchinson, *Plat. Met. Rev.*, 16 (1972) 88.
- 91 N.M. Marković, T.J. Schmidt, B.N. Grgur, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 8568.
- 92 M.E. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P.S. Zelenay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 348 (1993) 451.
- 93 B.B. Damaskin, D.A. Petrii, V.V. Batrakov, *Adsorption of Organic Compound on Electrodes*, Plenum Press, New York, London, 1971.
- 94 F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 1805.
- 95 A. Sirk, J. Hill, S. Kung, V. Birss, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 689.
- 96 G. Wu, L.Li, B-Q. Xu, *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 1.
- 97 G. Meli, J-M. Leger, C. Lamy, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 197.
- 98 P.S. Kauranen, E. Skou, J. Munk, *J. Electroanal. Chem.*, 404 (1996) 1.
- 99 A.V. Tripković, K.Đ. Popović, J.D.Lović, V.M. Jovanović, A. Kowal, *J. Electroanal. Chem.*, 572 (2004) 119.

-
100. N. Marković, H. Gasteiger, P.N. Ross, X.J. Jiang, I. Villegas, M. Weaver, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 91.
101. T.D. Jarvi, E.M. Stuve u: J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
102. E.A. Batista, H. Hoster, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.*, 554 (2003) 265.
103. A.V. Tripković, S. Štrbac, K. Đ. Popović, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 484.
104. T. Iwasita, X. Xia, E. Herrero, H-D. Liess, *Langmuir* 12 (1996) 4260.
105. S. Park, Y. Xie, M.J. Weaver, *Langmuir* 18 (2002) 5792.
106. H. Okamoto, W. Kon, Y. Mukoyama, *J. Phys. Chem.*, 554 (2003) 25.
107. R. Wang, D. Jonson, G.R. Luecke, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 2369.
108. T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, *Electrochem. Commun.*, 6 (2004) 480.
109. A.V. Tripković, K.Đ. Popović, J.D. Lović, N.M. Marković, V. Radmilović, *Mat. Sci. Forum*, 494 (2005) 223.



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Ловић, Јелена

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијска оксидација метанола и мравље киселине на модел и реалним катализаторима

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

Потпис

У Београду, 24.02.2014.

JLovic

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Електрохемијска оксидација метанола и мравље киселине на модел и реалним катализаторима

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, 24.02.2014.

JLovic