

SANJA I. STEVANOVIĆ^{1*}, VLADISLAVA M JOVANOVIĆ¹,
JELENA ROGAN², ANDRZEJ KOWAL³

¹Univerzitet u Beogradu, IHTM, Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija, ³Univerzitet Režšov, Režšov, Poljska

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 661.722.097.3

doi:10.5937/ZasMat1602339S



Zastita Materijala 57 (2)

339 - 345 (2016)

Uticaj postupka sinteze na aktivnost platinskih katalizatora za reakciju elektrooksidacije etanola

IZVOD

Platinski katalizatori na ugljeničnoj podlozi su sintetizovani korišćenjem modifikovanog poliol postupka uz primenu mikrotalasnog ili refluks zagrevanja za reakciju elektrooksidacije etanola. Dobijeni katalizatori su karakterisani strukturno i morfološki korišćenjem XRD, STM i TGA tehnika. STM i XRD ispitivanja su pokazala malu veličinu čestica (~3nm), dok je TGA pokazala da je sadržaj metala u katalizatoru 20%. Elektrokatalitička aktivnost sintetizovanih katalizatora je ispitivana potenciodinamičkim merenjima i upoređena sa komercijalnim platinskim katalizatorom (Pt/C-Tanaka). Najbolju aktivnost za elektrooksidaciju etanola pokazao je platinski katalizator sintetizovan uz korišćenje mikrotalasnog zagrevanja. Veća aktivnost se može pripisati prednostima mikrotalasnog zagrevanja u toku sinteze jer je dobijen katalizator sa malom veličinom i homogenom distribucijom čestica.

Ključne reči: platinski katalizatori, poliol postupak, elektrooksidacija etanola, mikrotalasno zagrevanje, refluks

1. UVOD

Pronalazak novih materijala koji mogu da reše probleme u oblasti proizvodnje, konverzije i skladištenja energije sa ciljem da se izbegne korišćenje fosilnog goriva kao jednog od velikih zagađivača prirode je najveći izazov današnjice. Dobra alternativa fosilnom gorivu su gorive ćelije jer imaju visoku energetska efikasnost a malu štetnost za okolinu. Korišćenje tečnih goriva kao što su metanol, etanol ili mravlja kiselina može da bude dobra zamena vodoniku. Platina je odličan katalizator za dehidrogenaciju malih organskih molekula, ali sa druge strane ima nekoliko značajnih nedostataka: visoku cenu i veoma veliku osetljivost na trovanje ugljen monoksidom kao ometajućim produktom tokom oksidacije ovih organskih molekula. Platina je skup i redak metal, procenjuje se da je njena ukupna količina u prirodi oko 28000 tona, što je 20% neophodne količine platine samo za PEM gorive spregove u automobilske industriji [1]. Kako bi se poboljšala elektrokatalitička sposobnost platinskih katalizatora ulažu se veliki napori da se pronađu optimalni uslovi za njihovu sintezu.

*Autor za korespondenciju: Sanja Stevanović

E-mail: sanjat@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 22. 04. 2016.

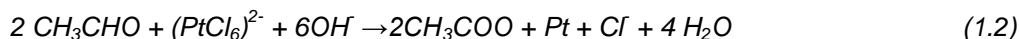
Rad prihvaćen: 25. 05. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

1.1. Uticaj uslova sinteze na karakteristike platinskih katalizatora

Dobro je poznato da katalitička aktivnost metala dosta zavisi od oblika, veličine i distribucije veličine čestica [2]. Zbog toga što katalizator i svojom veličinom površine doprinosi efikasnosti elektrooksidacije goriva, cilj je da se sintetiše katalizator koji ima najveću moguću specifičnu površinu. Metod pripreme platinskog katalizatora direktno utiče na fizičko hemijske karakteristike katalizatora a samim tim i na performanse katalizatora. Do sada se u literaturi može naći veliki broj metoda pripreme Pt/C katalizatora kao što su: elektrodepozicioni metod [3], mikroemulzioni metod [4], Pechini metod [5], impregnacioni metod [6], koloidni metod [7] i dr. Najčešće korišćeni metod pripreme Pt katalizatora je koloidni metod. Koloidni metod podrazumeva korišćenje organskih stabilizatora [7-9] za dobijanje Pt katalizatora sa malom veličinom zrna i homogenom distribucijom veličine. On obično uključuje tri koraka: pripremu metalnog koloida, njegovu hemijsku redukciju i na kraju depoziciju redukovanog metalnog koloida na ugljeničnu podlogu. Korišćenjem etilen glikola kao stabilizujućeg, disperzionog i ujedno redukcionog sredstva dobija se modifikovani koloidni postupak tj. poliol postupak. Ovim postupkom se dobija dobra disperzija i mala veličina platinskih nanočestica [7,9-11]. U poliol postupku etilen glikol deluje kao redukcionim agens, i redukuje metalne jone do

metalnog praha [12]. Li [13] i saradnici su predložili su mehanizam po kom se vidi uticaj pH vrednosti



Etilen glikol prilikom mikrotalasne sinteze prelazi u acetatni oblik koji formira helatni kompleks sa Pt preko svojih karboksilnih grupa i na taj način stabilise redukovani metal i sprečava dalju aglomeraciju metalnih čestica. Na niskim pH vrednostima (do 6) interakcija između Pt i kisele forme etilen glikola (sirćetna kiselina) je mala, pa zbog toga Pt čestice nisu stabilne i više aglomeriraju. Wang [14] je istakao da se i dodatkom vode tj. kontrolisanim odnosom etilen glikola i vode (20:1) kao i kontrolisanim molarnim odnosom hidroksida prema molarnom odnosu metala takođe postiže optimalna veličina metalnih čestica. Etilen glikol svojom visokom viskoznošću takođe doprinosi sprečavanju aglomeracije i zbog tog razloga je sadržaj vode u reakcionom rastvoru bitan jer on menja viskoznost etilen glikola. Dobra osobina etilen glikola je i ta što se lako uklanja iz katalizatora na temperaturama čak manjim od 160 °C bez menjanja osobina sintetizovanog katalizatora.

Sam proces redukcije platinskog prekursora može da se vrši na više načina: zagrevanjem u uljanom kupatilu, redukcijom uz pomoć bor hidrida ili mikrotalasnom iradijacijom ili refluks postupkom. Za redukciju refluksom potrebna je temperatura od 130 - 160 °C, i da bi bila potpuna (potpuna redukcija Pt⁴⁺ u Pt⁰) poterbno je oko 3 sata zagrevanja. Zbog dugog vremena trajanja danas se sve češće koristi postupak zagrevanja u mikrotalasnoj pećnici. Pre svega cilj je dobiti brz i efikasan metod za dobijanje visoko dispergovanog katalizatora. Liu [15] i saradnici su platinski koloid stabilisali polimerom sa uniformnim sfernim oblikom čestica dobili postupkom sinteze u mikrotalasnoj pećnici sa prosečnim dijametrom Pt koloidnih čestica od 2-4 nm. Treba još istaći da je bitan preduslov za uspešnu sintezu ovim postupkom čistoća posuđa, koncentracija reagenta, brzina i redosled dodavanja kao i temperatura i brzina zagrevanja.

1.2. Etanol kao gorivo

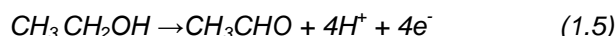
Kao gorivo etanol je bezbedan, lak za skladištenje i transport, netoksičan i ima gustinu energije 8.01 kWh/kg [16]. Etanol se može lako dobiti u velikim količinama fermentacijom sirovih biljnih materijala koji sadrže šećer. Kompletna elektrooksidacija etanola može da se predstavi jednačinama:



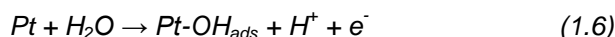
Kao što se može videti kompletana elektrooksidacija etanola uključuje otpuštanje dvanaest elektrona po molekulu etanola i raskidanje C-C veze. Smatra se da raskidanje C-C veze igra glavnu ulogu u elektrooksidaciji etanola i da to odre-

na veličinu i distribuciju Pt čestica prilikom sinteze u rastvoru etilen glikola:

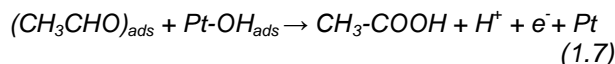
đuje efikasnost gorive ćelije i prinos električne energije. Pored raskidanja C-C veze, intermedijeri koji sadrže CO a koji se stvaraju u toku disocijativne adsorpcije etanola na površini katalizatora zahtevaju oksidativno uklanjanje [17]. Mehanizam oksidacije etanola na platini generalno može da se predstavi na sledeći način:



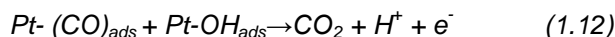
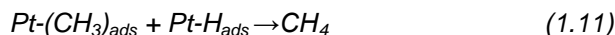
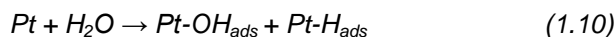
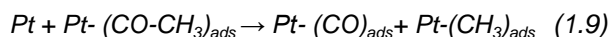
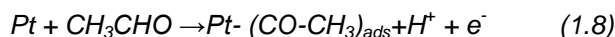
Reakcija 1.3. se dešava uglavnom na visokom elektrodnom potencijalu ($E > 0.8$ V prema RHE), dok se molekul vode daje kiseonične vrste na površini platine. Reakcija 1.4. se dešava na nižim potencijalima ($E < 0.6$ V prema RHE) dok se na potencijalima između 0.6 i 0.8 V prema RHE dešava disocijativna adsorpcija vode [18]:



Oksidacija adsorbovanog CH₃CHO dovodi do produkcije sirćetne kiseline :



Dalja oksidacija do ugljendioksida je otežana na čistoj platini zbog toga što se stvara CO:



Ispitivanje efikasnosti elektrokatalizatora za gorive ćelije sa etanolom kao gorivom danas se svodi na ispitivanje hemijskih i fizičkih karakteristika katalizatora (sastav katalizatora, stepen legiranja i prisustvo oksida) i njihove aktivnosti za reakciju elektrooksidacije etanola.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Sinteza Pt/C katalizatora

Pt/C katalizator je sintetizovan na dva načina: korišćenjem polioli postupaka sa mikrotalasnim zagrevanjem i refluksom. Za dobijanje Pt koloida u čaši od 100 ml, pomešan je rastvor 0.5 ml 0.05 M H₂PtCl₆ rastvora (Sigma Aldrich) sa 25 ml etilen glikola (Merck). Rastvor je mešan nekoliko minuta na magnetnoj mešalici (odnos etilen glikola i vode je 20:1). Zatim je u čašu dodato 1-1.5 ml 0.8 M NaOH rastvora, kap po kap uz neprestano mešanje da bi se podesio pH rastvora na 12 (odnos hidro-

ksida i metala je 8:1). Za mikrotalasni postupak redukcije čaša sa rastvorom je zatim premeštena u centar mikrotalasne pećnice (mikrotalasna pećnica za domaću upotrebu) i rastvor je zagrevan 60s na 700 W (ovako dobijeni katalizator biće u daljem tekstu označen Pt/C-MW). Za redukciju refluks metodom koloidni rastvor je refluksovan u atmosferi argona 3 sata na 160 °C (ovako dobijeni katalizator biće u daljem tekstu označen Pt/C-RE). Nakon mikrotalasnog zagrevanja i refluksa, rastvori su mešani sa 20 ml vodene suspenzije ugljenika (Vulcan XC-72 Carbon u količini od 20 mg) i 150 ml 2 M H₂SO₄ rastvora. Dalje mešanje je trajalo 3 h na magnetnoj mešalici. Nakon mešanja suspenzija je filtrirana na membranskom filteru i čvrsti ostatak je ispiran sa 18 MΩ destilovanom vodom (Millipure) do neutralne pH vrednosti. Čvrsti ostatak je zatim sušen 3 h na 160 °C u atmosferi azota. Cilj je bio da se napravi platinski katalizator sa 20 težinskih % metala. Nakon sušenja odmereno je 2 mg katalizatora i suspenzovano u 1 ml H₂O i 50 µl 5 % vodenog rastvora Nafion-a u ultrazvučnom kupatilu u toku 60 minuta.

Radna elektroda u elektrohemijским ispitivanjima je bio staklasti ugljenik na kome je u tankom sloju nanet nafionom impregnirani Pt/C-MW ili Pt/C-RE katalizator u količini od 20 µg/cm². Tanak sloj katalizatora je dobijen nanošenjem 10 µl suspenzije na površinu staklastog ugljenika od 0,196 cm² i sušenjem 90 min na vazduhu.

2.2. Karakterizacija sintetizovanih katalizatora

Morfologija i veličina čestica sintetizovanih katalizatora pre nanošenja na ugljeničnu podlogu je okarakterisana skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM), korišćenjem Nanoscope III A (Veeco, USA) mikroskopa. STM slike su dobijene nanošenjem koloidnih rastvora sintetizovanih katalizatora na vruću podlogu pirolitičkog grafita (HOPG greed A, Veeco, USA). Snimanje je rađeno u režimu konstantne visine korišćenjem Pt-Ir tipa (jačina struje, i_t od 1 do 2 nA, napon $V_b = -300$ mV). Sva snimanja su urađena na vazduhu i sobnoj temperaturi. Srdnja vrednost veličine čestica je dobijena na osnovu nekoliko nasumice odabranih površina STM slika koje su sadržavale oko 100 čestica.

Termogravimetrijska merenja (TGA) kao i diferencijalna termijska analiza (DTA) su istovremeno rađene u oblasti temperature od 30 do 800 °C na SDT Q600 TGA/DSC instrumentu (TA Instruments). Brzina zagrevanja je bila 20 °C po minuti a masa uzorka je bila manja od 10 mg. Uzorci su zagrevani u peći sa protokom vazduha od 100 cm³ po minuti.

Struktura, fazni sastav i veličina čestica sintetizovanih praškastih katalizatora na ugljeničnom nosaču dobijena je korišćenjem X-Pert powder diffractometer (PANalytical, Netherlands) uređaja koji je opremljen sa CuKα izvorom koji radi u Bragg-Brentano geometriji na 40 kV i 30 mA. XRD spektri su određivani sa skokom skeniranja od

0.05° (2θ) u vremenu od 30 s po koraku. Za dobijanje podataka o faznom sastavu i veličini kristalne rešetke, korišćen je TOPAS V3 program koji za obradu dobijenih podataka koristi Rietveld analizu.

Elektrohemijska karakterizacija kao i ispitivanje elektrokatalitičkih osobina sintetizovanih katalizatora je urađena korišćenjem AUTOLAB potentio-stat/ galvanosta (ECO Chemie, The Netherlands) u trielektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Sva elektrohemijška merenja su urađena na sobnoj temperaturi a pre svakog eksperimenta rastvoreni kisonik iz rastvora je uklanjan zasićenjem radnog rastvora azotom. Kao referentna elektroda je korišćena premošćena zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je kao pomoćna elektroda korišćena platinska žica. Elektrohemijška karakterizacija sintetizovanih katalizatora je urađena u 0.1 M HClO₄ rastvoru korišćenjem hemikalija p.a. čistoće Merck proizvođača. Rastvori elektrolita su pravljani korišćenjem Millipure 18 MΩ vode. Elektrokatalitička aktivnost sintetizovanih katalizatora je je ispitivana u 0.1 M HClO₄ + 0.5 M C₂H₅OH rastvoru. Etanol je u elektrolit dodavan držanjem elektrodnog potencijala na - 0.2 V a zatim je elektroda ciklizirana do + 0.8 V pri brzini promene potencijala od 20 mV/s.

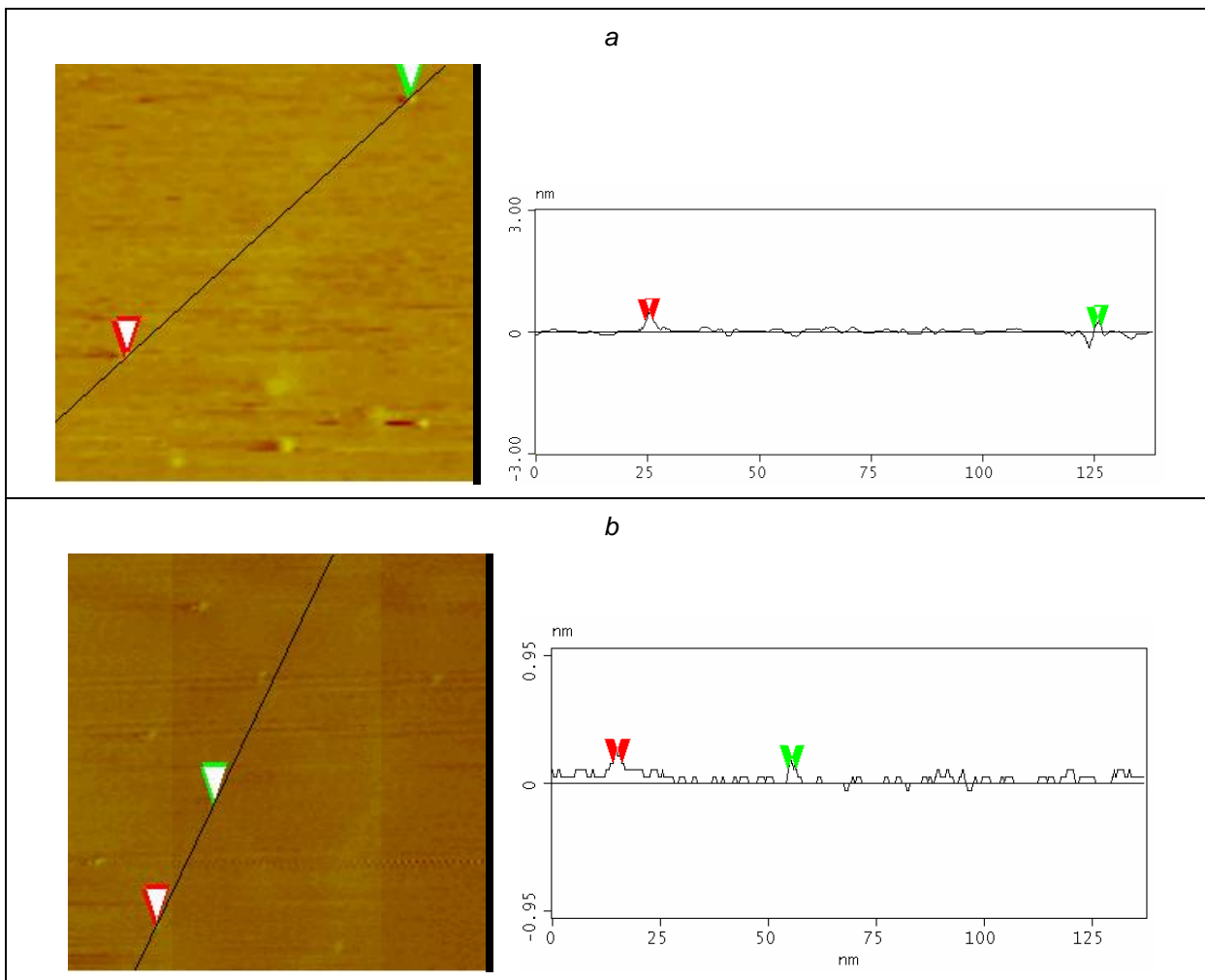
Komercijalno dostupani Pt/C katalizator (Tanaka) sa nominalnom vrednošću količine platine od 20 težinskih % je korišćen kao reper elektrohemijške aktivnosti i stabilnosti.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. STM karakterizacija katalizatora

Veličina čestica i morfologija površine sintetizovanih katalizatora pre nanošenja na ugljeničnu podlogu okarakterisana je STM tehnikom. Na slikama 1 i 2 prikazane su STM slike (pogled odozgo i visinski profili) Pt katalizatora sintetizovanog mikrotalasnim postupkom (Sl. 1) i Pt katalizatora sintetizovanog refluksom (Sl. 2).

Većina čestica kod oba analizirana katalizatora je sfernog oblika. Prosečna veličina čestica je dobijena na osnovu urađenih visinskih profila za 100 čestica sa nekoliko nasumice odabranih površina svakog katalizatora i za platinski katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom iznosi oko 1.7±0.3nm dok za Pt katalizator sintetizovan refluksom iznosi 2.5±0.5nm. Na osnovu STM analize može se zaključiti da su odabrani postupci sinteze dali katalizatore sa veličinom čestica ispod 3 nm. Ovako dobra morfologija katalizatora upravo se može pripisati prednostima poliol postupka. Soli metala i hidroksid međusobno reaguju dajući u prisustvu etilen glikola metal-hidroksid koloidne čestice. Odabirom optimalnog odnosa metala prema hidroksidu (optimalna pH vrednost) dobijene su nanočestice dobre stabilnosti i malog afiniteta ka aglomeraciji [13].



Slika 1 - a) STM slika sa visinskim profilom za Pt/C-MW katalizator (100x100x6 nm) i b) STM slika sa visinskim profilom za Pt/C-RE katalizator (125x125x2,5nm).

3.2. TGA karakterizacija Pt/C-MW i Pt/C-RE katalizatora

Sadržaj metala nakon TGA analize kod Pt/C-MW i Pt/C-RE katalizatora je 20% (izražena u masenim %) što pokazuje potpuno slaganje u polaznoj tj. željenoj količini metala u sintetizovanim katalizatorima. Naime, cilj je bio da se naprave katalizatori koji će imati 20 masenih procenata metala u ukupnoj količini katalizatora (ostatak je ugljenik).

3.3. XRD karakterizacija Pt/C-MW i Pt/C-RE katalizatora

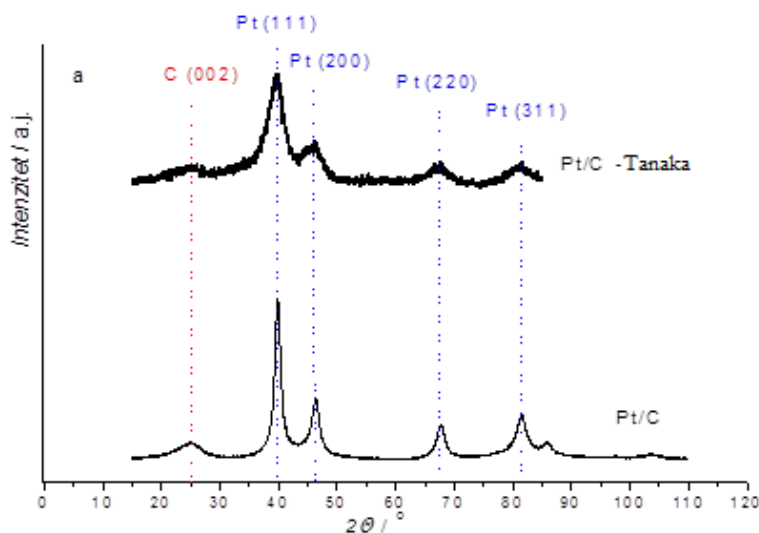
XRD dijagrami za sintetizovane Pt/C-MW i Pt/C-Tanaka katalizatore su prikazani na slici 2.

XRD dijagram za Pt/C-MW katalizator pokazuje pikove karakteristične za fcc (fazno centriranu kubnu rešetku) kristalnu strukturu platine (Sl. 2). Konstanta rešetke je 0.3921 nm i prosečna veličina čestice oko 3 nm.

Na osnovu XRD dijagrama (Sl. 2) i primenjene Ritveldove metode za dobijanje podataka o vrednostima konstante rešetke i veličine čestice, vidimo da sintetizovani Pt/C-MW i Pt/C-RE katalizatori, pokazuju bolje karakteristike u odnosu na komercijalni Pt/C-Tanaka katalizator. Bolje karakteristike se pre svega ogledaju u manjoj veličini čestice u odnosu na komercijalni Pt/C Tanaka katalizator (tabela 1).

Tabela 1 - Vrednosti veličina čestice i konstante rešetke sintetizovanih katalizatora dobijena XRD analizom i primenom Ritveldove metode obrade podataka

Katalizator	Konstanta rešetke a (nm)	Veličina čestice (nm)
Pt/C-MW	0,3921	~3
Pt/C-RE	0,3924	~3
Pt/C-Tanaka	0.3916	~3.9

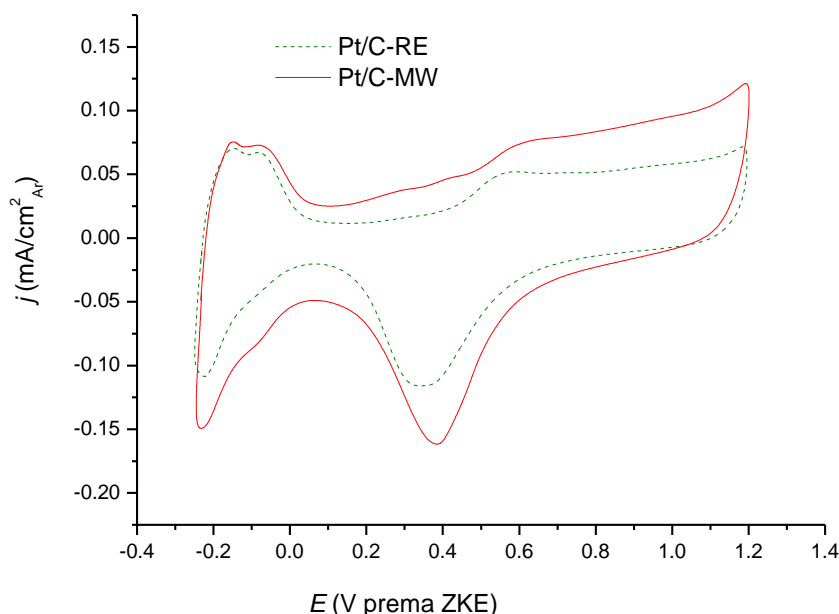


Slika 2 - XRD dijagrami za Pt/C i Pt/C Tanaka katalizator

3.4. Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih katalizatora metodom ciklične voltametrije

Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih Pt/C-MW i Pt/C-RE katalizatora je urađena metodom ciklične voltametrije u 0.1 M HClO₄ u oblasti potencijala od -0.25 do 1.2 V prema ZKE. Na slici 3 su prikazani polazni ciklični voltamogrami za Pt/C-MW i Pt/C-RE katalizatore. U vodoničnoj

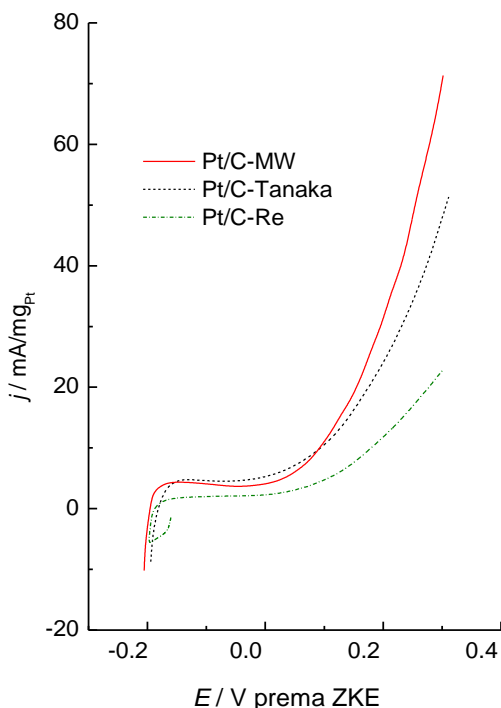
oblasti pikovi za adsorpciju / desorpciju vodonika na (110) i (100) ravnima polikristalne platinske čestice [19,20] su jasno uočljivi. Na slici 3 se takođe može uočiti nešto veća realna površina za platinski katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom ($A_r=2.95 \text{ cm}^2$) u odnosu na platinski katalizator sintetizovan reflusom ($A_r=1.1 \text{ cm}^2$).

Slika 3 - Ciklični voltamogrami za katalizatore Pt/C-MW i Pt/C-RE u opsegu potencijala od -0.25 do 1.2 V prema ZKE u 0.1 M HClO₄, brzina cikliziranja 50 mV/s.

3.5. Elektrohemijska oksidacija etanola na sintetizovanim katalizatorima

Oksidacija etanola na Pt/C-MW, Pt/C-RE i komercijalnom Pt/C-Tanaka, katalizatorima ispitivana

je bez njihovog prethodnog elektrohemijskog ispitivanja u čistoj kiselini tj. u *netretiranom* obliku. Na slici 4 su prikazani prvi anodni voltamogrami za Pt/C-MW, Pt/C-RE i Pt/C-Tanaka Pt/C katalizator.



Slika 4 - Potenciodinamičke krive za oksidaciju 0.5 M C_2H_5OH na (—) Pt/C i (- -) Pt/C-Tanaka i (...) Pt/C-RE katalizatoru u 0.1 M $HClO_4$, za oblast potencijala od -0.2V do 0.3 V date prema masi platine

Pt/C katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom pokazuje veće struje oksidacije (bolju aktivnost) u oblasti potencijala od tehničkog interesa $E < 0.35$ V prema ZKE [21] u odnosu na komercijalni Pt/C-Tanaka katalizator i Pt/C katalizator sintetizovan reflusom. Bolja aktivnost u odnosu na Pt/C-Tanaka katalizator se može objasniti boljom disperzijom i manjom veličinom čestica Pt/C katalizatora sintetizovanog mikrotalasnim postupkom. Mikrotaladni postupak sinteze je dao bolje fizičke karakteristike: prosečna veličina čestice ~ 3 nm za sintetizovani Pt/C je manja nego kod Pt/C Tanaka katalizatora sa prosečnom veličinom čestice ~ 3.9 nm dobijenih na osnovu XRD analize (tabela 1) dok u odnosu na Pt/C -RE katalizator ima veću realnu površinu tj. bolju disperziju čestica. Mala veličina čestica i homogena distribucija čestica po veličini kao i odsustvo gubitka metala tokom sinteze mogu se pripisati prednostima mikrotalasnog poliol postupka. Opšte je prihvaćeno da je veličina metalnih nanočestica određena brzinom redukcije metalnog prekursora. Dielektrična konstanta etilen glikola (41.4 na 298 K) je visoka tako da se reakcioni rastvor brzo zagreva pod uticajem mikrotalasa [22]. Zagrevanjem u mikrotaladnoj pećnici mikrotalasi mogu da prodiru kroz reakcioni rastvor i omoguću homogeno zagrevanje pri čemu se reakcioni prekursor za platinski katalizator H_2PtCl_6 brzo redukuje do Pt^0 u isto vreme i za kratko vreme (~ 30 s) u celoj zapremini. Tako se dobijaju kristalni nukleusi koji su preduslov za dobijanje monodisperznih koloidnih čestica.

4. ZAKLJUČAK

Elektrooksidacija etanola je ispitivana na platinskim katalizatorima sintetizovanim poliol postupkom uz primenu mikrotalasnog (Pt/C-MW) ili refluks (Pt/C-RE) postupka. Aktivnost sintetizovanih katalizatora je upoređena sa komercijalno dostupnim Pt/C-Tanaka katalizatorom. Na osnovu STM i XRD ispitivanja sintetizovani katalizatori su pokazali malu veličinu čestica (~ 3 nm) i dobro razvijenu realnu površinu. TGA analiza je pokazala potpuno slaganje u željenoj količini metala u katalizatoru za oba sintetizovana katalizatora (sadržaj metala u katalizatoru je 20%). Platinski katalizator sintetizovan mikrotalasnim postupkom (Pt/C-MW) pokazao je najbolju aktivnost za elektrooksidaciju etanola. Bolja aktivnost se ogleda u vrednostima struja koje su u oblasti potencijala od tehničkog interesa ($E < 0.35$ V prema ZKE) veće u odnosu na Pt/C-RE i Pt/C-Tanaka katalizatore. Povećana aktivnost se može objasniti boljom disperzijom i manjom veličinom čestica Pt/C katalizatora sintetizovanog mikrotalasnim postupkom. Odabrani postupak sinteze je dao bolje fizičke karakteristike: prosečna veličina čestice ~ 3 nm za sintetizovani Pt/C je manja nego kod Pt/C Tanaka katalizatora sa prosečnom veličinom čestice ~ 3.9 nm dobijenih na osnovu XRD analize. Prednost sinteze katalizatora u mikrotaladnoj pećnici u odnosu na refluks je dobijanje katalizatora sa uskom distribucijom veličine čestica zbog toga što se zagrevanjem u mikrotaladnoj pećnici dobija konstantna temperatura u celoj zapremini rastvora, tj. omogućava se homogeno zagrevanje rastvora.

Zahvalnica

Rad je urađen u okviru projekta ON 172060 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije

5. LITERATURA

- [1] N.Sato (2003) Environmental science and energy technologies of automotive engineering in the 21st century, Oyo Buturi, 72(7), 857–64.
- [2] I.S.Armadi, Z.L.Wang, T.C.Green, A.Henglein, M.A.El-Sayed (1996) Shape controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles, Science, 272 (5270), 1924-1926.
- [3] F.Ye, J.Li, T.Wang, Y.Liu, H.Wei, J.Li, X.Wang (2008) Electrocatalytic Properties of Platinum Catalysts Prepared by Pulse Electrodeposition Method Using SnO_2 as an Assisting Reagent, Journal of Physical Chemistry C, 112(33), 12894-12898.
- [4] Z.L.Liu, J.Y.Lee, M.Han, W.X.Chen, L.M.Gan (2002) Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions, Journal of Material Chemistry, 12, 2453-2458.
- [5] T.S.Almeida, K.B.Kokoh, A.R.De Andrade (2011) Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method, International Journal of Hydrogen Energy, 36(6), 3803-3810.

- [6] N.Job, M.Fernando, R.Pereira, S.Lambert, A. Cabiac, G.Delahay, J.Colomer, J.Marien, J.L. Figueiredo, J.P.Pirard (2006) Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels, *Journal of Catalysis*, 240(2), 160-171.
- [7] W. X.Chen, J.Y.Lee, Z.Liu (2002) Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications, *Chemical Communications*, 21, 2588-2589.
- [8] U.A.Paulus, U. Endruschat, G.J.Feldmeyer, T.J. Schmidt, H.Bonnemmann, R.J.Behm (2000) New PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts, *Journal of Catalysis*, 195(2), 383-393.
- [9] Z.Zhou, S.Wang, W.Zhou, G.Wang, L.Jiang, W.Li, S. Song, J.Liu, G.Sun, Q.Xin (2003) Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell, *Chemical Communications*, 3, 394-395.
- [10] W.Zhou, Z.Zhou, S.Song, W.Li, G.Sun, P.Tsiakaras, Q.Xin (2003) Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(2), 273-285.
- [11] A.Kowal, M.Li, M.Shao, K.Sasaki, M.B.Vukmirović, J.Zhang, M.S.Marinković, P.Liu, A.I.Frenkel, R.R.Adzić (2009) Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂, *Nature Materials*, 8, 325-330.
- [12] F.Fivet, J.P.Lagier, B.Blin, B.Beaudoin, M.Figlarz (1989) Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, *Solid State Ionics*, 32-33(1), 198-205.
- [13] X.Li, W.X.Chen, J.Zhao, W.Xing, Z.D.Xu (2005) Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation, *Carbon*, 43(10), 2168-2174.
- [14] Y.Wang, J.Zhang, X.Wang, J.Ren, B.Zuo, Y.Tang (2005) Metal Nanoclusters Stabilized with Simple Ions and Solvents—Promising Building Blocks for Future Catalysts, *Topics in Catalysis*, 35(1), 35-41.
- [15] W.Yu, W.Tu, H.Liu (1999) Synthesis of Nanoscale Platinum Colloids by Microwave Dielectric Heating, *Langmuir*, 15(1), 6-9.
- [16] C.Lamy, E.M.Belgsir, J.M.Leger (2001) Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC), *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(7) 799-809.
- [17] H.Hitmi, E.M.Belgsir, J.M.Leger, C.Lamy, R.O.Lezna (1994) A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium, *Electrochimica Acta*, 39(3), 407-415.
- [18] C.Rice, S.Ha, R.I.Masel, A.Wieckowski (2003) Catalysts for direct formic acid fuel cells, *Journal of Power Sources*, 115(2), 229-235.
- [19] K.Kinoshita, J.T.Lundquist, P.Stonehart (1973) Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 48(2) 157-166.
- [20] J.Solla-Gullon, P.Rodriguez, E.Herrero, A.Aldaz, J.M.Feliu (2008) Surface characterization of platinum electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 1359-1373.
- [21] Q.Wang, G.Q.Sun, L.H.Jiang, Q.Xin, S.G.Sun, Y.X.Jiang, S.P.Chen, Z.Jusus, R.J.Behm (2007) Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: *In situ* FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(21) 2686-2696.
- [22] R.C.Weast (1966) *Handbook of Chemistry and Physics*, The chemical Rubber Co., Cleveland.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE SYNTHESIS PROCEDURES ON PT CATALYST ACTIVITY FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION REACTION

Carbon supported platinum catalysts for ethanol electrooxidation were synthesized by modified polyol synthesis method, assisted by microwave or reflux heating. Synthesized catalysts were characterized by XRD, STM and TGA techniques to determine their structural and morphological properties. STM and XRD investigations revealed small particle size (~3nm), while TGA showed Pt loading of 20% in both samples. Electrocatalytic activity of prepared catalysts was examined by potentiodynamic measurements and compared to commercial Pt catalyst (Pt/C-Tanaka). The highest activity for ethanol electrooxidation was observed with Pt catalyst prepared by microwave irradiation. The increase in activity can be assigned to the benefits of microwave assisted synthesis, such as small particle size and homogeneous particle distribution on the support.

Key words: Pt catalysts, polyol synthesis, ethanol electrooxidation, microwave irradiation, reflux

Scientific paper

Paper received: 22. 04. 2016.

Paper accepted: 25. 05. 2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal