

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milutin Lj. Smiljanić

**ELEKTROHEMIJSKA KATALIZA
REAKCIJE IZDVAJANJA VODONIKA NA
MODIFIKOVANIM POVRŠINAMA ZLATA,
PLATINE I PALADIJUMA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milutin Lj. Smiljanić

**ELECTROCHEMICAL CATALYSIS OF
HYDROGEN EVOLUTION REACTION ON
MODIFIED SURFACES OF GOLD,
PLATINUM AND PALLADIUM**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentor:

Dr Branimir Grgur, red. prof.

Tehnološko-Metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Zlatko Rakočević, naučni savetnik

Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Dr Milica Gvozdenović, van. prof.

Tehnološko-Metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Centru za elektrohemiju-IHTM-a i u Laboratoriji za atomsku fiziku INN „Vinča“ pod neposrednim rukovodstvom dr Svetlane Štrbac, naučnog savetnika IHTM-a.

Koristim ovu priliku da se zahvalim dr Svetlani Štrbac za neizmernu pomoć i nesebično učešće u izradi ove disertacije. Svakodnevnim diskusijama, iskustvom i znanjem vodila me je kroz naučno-istraživački rad, i zahvalan sam na pruženoj prilici, poverenju i posvećenosti tokom izrade teze.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Zlatku Rakočeviću, naučnom savetniku INN „Vinča“, čija pomoć i doprinos su imali značajan uticaj na izradu disertacije. Takođe, iskazujem veliku zahvalnost za ogroman trud i vreme uloženo za obezbeđivanje uslova i resursa za rad.

Zahvaljujem se i dr Branimiru Grguru, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, za kooperativnost, smernice i sugestije koje su tezu učinile još boljom. Takođe, zahvaljujem se i dr Milici Gvozdrenović, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na korekcijama koje su doprinele konačnom izgledu disertacije.

Koleginici iz Laboratorije za atomsku fiziku, i pre svega prijateljici Irini Srejić, istraživaču saradniku, zahvaljujem se na svakodnevnoj podršci i pomoći tokom izrade ove teze.

I na kraju, zahvaljujem se svojoj novoj porodici, sinu Matiji i supruzi Sonji. Posebno hvala Matiji, čiji je svaki osmeh, korak i reč najveća radost i motivacija. Veliko hvala i roditeljima, koji mi predstavljaju nesalomivi oslonac tokom čitavog života.

Elektrohemijska kataliza reakcije izdvajanja vodonika na modifikovanim površinama zlata, platine i paladijuma

IZVOD

Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika ispitana je u kiseloj i alkalnoj sredini na bimetalnim sistemima Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly). Kao tehnika pripreme bimetalnih elektroda odabrana je spontana depozicija, čime je omogućeno da se pri različitim vremenima dobijaju strukture sa različitim pokrivenostima. Sam proces spontane depozicije je praćen promenom potencijala otvorenog kola, čime je omogućen adekvatan izbor vremena depozicije na osnovu brzine deponovanja i dostizanja saturacione pokrivenosti supstrata.

Strukturna (površinska) karakterizacija modifikovanih i osnovnih elektroda izvedena je *ex situ* tehnikom mikroskopije atomskih sila. Istovremenim snimanjem topografskih i faznih slika, omogućen je uvid u različite karakteristike površine bimetalnih elektroda, kao što su dimenzije deponovanih ostrva, preferencijalna depozicija na određenim površinskim mestima, eventualno prisustvo nečistoća i pokrivenost supstrata depozitom. U svim slučajevima primećen je ostrvski rast depozita, kao i pokrivenosti ispod jednog monosloja.

Klasične elektrohemijske tehnike ciklične i linearne voltometrije su poslužile za elektrohemijsku karakterizaciju, ispitivanje katalitičkih svojstava bimetalnih sistema i predlaganje mogućih reakcionih mehanizama za izdvajanje vodonika. Dobijeni rezultati su pokazali da svi bimetalni sistemi pokazuju bolju aktivnost od čistog suptrata, u barem jednom elektrolitu. Sistem Pd/Au(111) je pokazao značajno poboljšanje aktivnosti u odnosu na monokristal zlata, dok je sistem Rh/Au(111) pokazao još veću aktivnost za izdvajanje vodonika, koja je veoma bliska aktivnosti platine. Sistemi Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) su aktivniji od Pt(poly) u alkalnom elektrolitu, što je veoma značajno imajući u vidu da je Pt najaktivniji metal za reakciju izdvajanja vodonika. Sistem Rh/Pd(poly) je takođe pokazao poboljšana katalitička svojstva od supstrata, posebno u alkalnoj sredini. Unapređena katalitička aktivnost ispitanih nanostrukture je u svim slučajevima objašnjena geometrijskim i elektronskim efektom supstrata na depozit,

usled kojeg bimetalne strukture poseduju drugačija elektrokatalitička svojstva od konstitutivnih metala.

Ključne reči: Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly), Rh/Pd(poly), spontana depozicija, mikroskopija atomskih sila, reakcija izdvajanja vodonika.

Naučna oblast: Hemijske nauke

Uža naučna oblast: Hemija

UDK broj:

Electrochemical catalysis of hydrogen evolution reaction on modified surfaces of gold, platinum and palladium

ABSTRACT

Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction was examined on bimetallic electrodes Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) and Rh/Pd(poly) in both acid and alkaline electrolytes. Preparation of the bimetallic electrodes with different coverage was carried out by the spontaneous deposition during different times. The spontaneous deposition process was monitored by chronopotentiometric measurement of open circuit potential, which enabled adequate choice of the deposition times based on the deposition rate and the achievement of the saturation coverage.

Surface characterization of the modified bimetallic electrodes, as well as base substrate electrodes, were performed *ex situ* by atomic force microscopy. Simultaneously recorded topographic and phase images provided insight into different characteristics of the bimetallic surfaces, such as the dimensions of the deposited islands, occurrence of the preferential deposition along specific surface sites and the substrate coverage with deposited islands. In all cases, atomic force microscopy revealed that the spontaneous deposition follows the island growth with submonolayer coverage.

Classical electrochemical techniques were used for electrochemical characterization and exploration of the catalytic properties for hydrogen evolution, and proposition of the possible reaction mechanisms. Results have shown that all bimetallic electrodes exhibited higher activities than bare substrate, in at least one electrolyte. In the case of Au(111) substrate, Pd/Au(111) electrodes have shown high activity for hydrogen evolution, while even higher activity, which is close to the activity of platinum, was obtained for Rh/Au(111) electrodes. Bimetallic electrodes Pd/Pt(poly) and Rh/Pt(poly) are more active than bare Pt(poly) in alkaline media, which is very important due to the fact that Pt is the most active metal for hydrogen evolution. Rh/Pd(poly) electrodes have shown enhanced catalytic properties for this reaction with respect to Pd(poly), which are more pronounced in alkaline media.

The improved catalytic activity of the hereby explored bimetallic electrodes was interpreted by the means of geometric and electronic effects of the substrates, which are responsible for different electrocatalytic properties with respect to both constitutive metals.

Keywords: Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly), Rh/Pd(poly), spontaneous deposition, atomic force microscopy, hydrogen evolution reaction.

Scientific field: Chemical science

Scientific discipline: Chemistry

UDC number:

Sadržaj

Uvod	1
1. Teorijski deo	4
1.1. Elektrohemijske reakcije i elektrokataliza	4
1.2. Brzina elektrohemijske reakcije.....	6
1.2.1. Tafelova jednačina	9
1.2.1.1. Tafelov nagib.....	10
1.2.2. Brzina elektrohemijske reakcije u kojoj učestvuju adsorbovani intermedijeri	11
1.2.2.1. Lengmirova adsorpciona izoterma	12
1.2.2.2. Frumkinova i Tjomkinova adsorpciona izoterma	14
1.3. Elektrohemijska reakcija izdvajanja vodonika	16
1.3.1. Mehanizam reakcije izdvajanja vodonika	16
1.3.1.1. Folmerov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije	18
1.3.1.2. Tafelov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije	19
1.3.1.3. Hejrovski stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije.....	22
1.4. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika	24
1.4.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim elektrodama ...	25
1.5. Priprema bimetalnih elektroda.....	28
1.5.1. Rast slojeva stranog metala deponovanih na metalni supstrat	29
1.6. Bimetalne elektrode na kojima je ispitivana elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika.....	31
1.6.1. Sistem Pd/Au(111)	32
1.6.2. Sistem Rh/Au(111).....	36
1.6.3. Sistem Pd/Pt(poly)	38
1.6.4. Sistem Rh/Pt(poly)	40
1.6.5. Sistem Rh/Pd(poly)	41
2. Eksperimentalni deo	44
2.1. Priprema radnih elektroda.....	44
2.2. Spontana depozicija	45
2.3. Karakterizacija bimetalnih elektroda i ispitivanje katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika	45
2.3.1. <i>Ex situ</i> karakterizacija bimetalnih elektroda mikroskopijom atomskih sila..	45
2.3.2. Elektrohemijska karakterizacija bimetalnih elektroda	48

2.3.3. Ispitivanje elektrokatalitičke aktivnosti bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika.....	49
2.4. Korišćeni rastvori.....	50
3. Rezultati i diskusija	51
3.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Au(111)	51
3.1.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Au(111) u kiseloj sredini	51
3.1.1.1. Spontana depozicija Pd na Au(111) iz kiselog rastvora sulfatne soli paladijuma	51
3.1.1.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Au(111) i Pd/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila.....	52
3.1.1.2.1. <i>Ex situ</i> karakterizacija osnovne Au(111) elektrode mikroskopijom atomskih sila.....	52
3.1.1.2.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Pd/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila.....	53
3.1.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Au(111) i Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	55
3.1.1.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Au(111) elektrode u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	55
3.1.1.3.2. Elektrohemijska karakterizacija Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	56
3.1.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	59
3.1.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Au(111) u alkalnoj sredini	63
3.1.2.1. Spontana depozicija Pd na Au(111) iz kiselih rastvora sulfatne i hloridne soli paladijuma	63
3.1.2.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija različitih Pd/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila.....	64
3.1.2.3. Elektrohemijska karakterizacija Au(111) i različitih Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH.....	68
3.1.2.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Au(111) elektrode u rastvoru 0.1 M NaOH	68
3.1.2.3.2. Elektrohemijska karakterizacija različitih Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH.....	69
3.1.2.4. Reakcija izdvajanja vodonika na različitim Pd/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH.....	70
3.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Au(111).....	80
3.2.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Au(111) u kiseloj sredini	80

3.2.1.1. Spontana depozicija Rh na Au(111) iz kiselog rastvora hloridne soli rodijuma	80
3.2.1.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Rh/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila	81
3.2.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Au(111) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	82
3.2.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	84
3.2.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Au(111) u alkalnoj sredini	87
3.2.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Au(111) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH	87
3.2.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH	88
3.2.3. Poređenje katalitičke aktivnosti bimetalnih Pd/Au(111) i Rh/Au(111) sistema za reakciju izdvajanja vodonika	91
3.3. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly)	94
3.3.1. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly) u kiseloj sredini	94
3.3.1.1. Spontana depozicija Pd na Pt(poly) iz kiselog rastvora hloridne soli paladijuma	94
3.3.1.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Pt(poly) i Pd/Pt(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila	95
3.3.1.2.1. <i>Ex situ</i> karakterizacija osnovne Pt(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila	95
3.3.1.2.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Pd/Pt(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila	97
3.3.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	98
3.3.1.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) elektrode u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	98
3.3.1.3.2. Elektrohemijska karakterizacija Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	99
3.3.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	101
3.3.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly) u alkalnoj sredini	104
3.3.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH	104
3.3.2.1.1. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) elektrode u rastvoru 0.1 M NaOH	104

3.3.2.1.2. Elektrohemijska karakterizacija Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH	105
3.3.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH	107
3.4. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt(poly)	111
3.4.1. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt(poly) u kiseloj sredini	111
3.4.1.1. Spontana depozicija Rh na Pt(poly) iz kiselog rastvora hloridne soli rodijuma	111
3.4.1.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Rh/Pt(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila	112
3.4.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	114
3.4.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	115
3.4.2. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt(poly) u alkalnoj sredini	117
3.4.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH	117
3.4.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH	119
3.4.3. Poređenje katalitičke aktivnosti bimetalnih Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) sistema za reakciju izdvajanja vodonika	122
3.5. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pd(poly)	124
3.5.1. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pd(poly) u kiseloj sredini	124
3.5.1.1. Spontana depozicija Rh na Pd(poly) iz kiselog rastvora hloridne soli rodijuma	124
3.5.1.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Pd(poly) i Rh/Pd(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila	125
3.5.1.2.1. <i>Ex situ</i> karakterizacija osnovne Pd(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila.....	125
3.5.1.2.2. <i>Ex situ</i> karakterizacija Rh/Pd(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila.....	126
3.5.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	128
3.5.1.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) elektrode u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	128
3.5.1.3.2. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	130

3.5.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pd(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H ₂ SO ₄	131
3.5.2. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pd(poly) u alkalnoj sredini	135
3.5.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH.....	135
3.5.2.1.1. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) elektrode u rastvoru 0.1 M NaOH	135
3.5.2.1.2. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH	136
3.5.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pd(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH	138
3.6. Poređenje katalitičkih aktivnosti ispitanih bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika	142
4. Zaključak	145
LITERATURA	147
BIOGRAFIJA AUTORA	160
Prilog 1.	161
Prilog 2.	162
Prilog 3.	163

Uvod

Budućnost upotrebe fosilnih goriva kao glavnih izvora energije se sve više dovodi u pitanje u toku poslednjih nekoliko decenija. Nezadrživi porast potrošnje fosilnih energenata je posledica podmirivanja potreba sve brojnije svetske populacije i dovodi do ekonomskih, geopolitičkih, ali i još važnijih ekoloških problema, među kojima se ističu pojava kiselih kiša, efekat staklene bašte i globalno zagrevanje. Rezerve neobnovljivih izvora energije su na izmaku, i pretpostavlja se da su dovoljne za naredni period od oko 100 godina. S obzirom na konstantno povećanje potrošnje po nekim manje optimističnim prognozama već oko 2050. godine bi zalihe mogle biti dramatično smanjene. Stoga, značajna pažnja naučno-istraživačkih grupa širom sveta je usmerena na obnovljive i ekološki prihvatljive izvore energije, među kojima posebno mesto zauzima tehnologija zasnovana na gorivnim ćelijama.

Gorivne ćelije predstavljaju elektrohemijske sisteme koji kontinualno konvertuju hemijsku energiju goriva i oksidacionog sredstva u električnu energiju. Iako postoje različiti tipovi, u osnovi svih gorivnih ćelija su dve elektrode, katoda i anoda, koje su u elektrolitičkom kontaktu. U ovim sistemima za konverziju energije se odigravaju dve elektrohemijske reakcije, od kojih je anodna reakcija oksidacija goriva, a katodna je reakcija redukcije oksidacionog sredstva, odnosno kiseonika iz vazduha. Elektrolit, koji ujedno predstavlja i separator, ima ulogu da spreči direktno mešanje goriva i oksidacionog sredstva, kao i da omogući provođenje jona između elektroda.

Kao goriva u ovim elektrohemijskim izvorima energije se mogu koristiti mali organski molekuli (metanol, etanol, mravlja kiselina itd.), ali se kao najpogodnije gorivo ističe vodonik, s obzirom na visoku toplotu sagorevanja, efikasnost i potpunu ekološku bezbednost, jer se kao proizvod sagorevanja dobija voda. Stoga, vodonik se smatra energentnom budućnosti, i očekuje se da vodonične gorivne ćelije nađu veoma široku primenu u raznim sferama svakodnevnog života i na taj način zamene postojeće sisteme bazirane na fosilnim gorivima. Jedan od najboljih primera za ilustraciju mogućnosti primene vodoničnih gorivnih ćelija jeste činjenica da je još od šezdesetih godina prošlog veka američka NASA (engl. *National Aeronautics and Space Administration*) implementirala ovu tehnologiju u napajanju električnom energijom svemirskih brodova sa ljudskom posadom. Na taj način je rešeno snabdevanje električnom energijom, ali i

vodom za piće koja se dobija kao proizvod sagorevanja vodonika. Globalna primena gorivnih ćelija je još uvek sprečena pre svega visokom cenom, i intenzivno se traga za tehničkim i tehnološkim rešenjima koja bi omogućila njihovu komercijalizaciju.

Vodonik se u prirodi ne javlja kao gasovito gorivo, već se kao takav mora proizvoditi. Ovaj energent budućnosti se najvećim delom industrijski proizvodi iz metana, ugljovodonika ili sirove nafte, što implicira da je i tako dobijeni vodonik neobnovljivi izvor energije. Da bi se to prevazišlo, u poslednje vreme se sve više pažnje posvećuje dobijanju vodonika metodama elektrolize, iz kojih se trenutno podmiruje svega oko 5% ukupne svetske proizvodnje. Poboljšanje efikasnosti elektrolize vodenih rastvora zahteva pre svega pronalaženje efikasnijih elektrokatalizatora za reakciju izdvajanja vodonika.

Reakcija izdvajanja vodonika je svakako jedna od najšire proučavanih elektrohemijskih reakcija, kako sa praktičnog tako i sa fundamentalnog aspekta. Ova reakcija spada u jednostavnije načine proizvodnje vodonika, dok se u elektrohemijskoj industrijskoj proizvodnji ubraja među najznačajnije katodne procese u vodenoj sredini. Istraživanja vezana za izdvajanje vodonika su od velikog značaja za razne aspekte elektrohemije, kao što su elektrohemijski izvori energije i elektrokataliza, moderna fizička elektrohemija, površinska elektrohemija, elektrohemijske tehnologije i korozije. Istovremeno, reakcija izdvajanja vodonika je i veoma bitna kao model-sistem za ispitivanje kinetike i mehanizama heterogenih elektrohemijskih reakcija koje uključuju prenos elektrona. Zbog svoje opšte važnosti, elektrohemijsko izdvajanje vodonika je izučavano na gotovo svim metalima u periodnom sistemu elemenata, legurama i bimetalnim elektrodama, kao i na metalnim nanočesticama nanetim na različite tipove supstrata.

U potrazi za novim i efikasnijim elektrokatalizatorima, posebna pažnja se poklanja bimetalnim elektrodama koje se sastoje od deponovanog sloja plemenitog metala na drugi plemeniti metal. Ovakve strukture često pokazuju jedinstvena elektrohemijska i katalitička svojstva, što je posledica izmena u elektronskoj strukturi usled interakcije supstrata i depozita. Bimetalne elektrode se mogu pripremiti na različite načine, među kojima se u elektrokatalizi najčešće koriste elektrohemijska depozicija, depozicija evaporacijom u vakuumu, legiranje ili spontana depozicija. Među ovim metodama, spontana depozicija se ističe kao brz i jednostavan način za pripremu

bimetalnih elektroda na kojima se dalje mogu vršiti testiranja koja bi pokazala koji sistemi poseduju unapređena katalitička svojstva za različite elektrohemijske reakcije.

Predmet ove teze je elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim elektrodama dobijenim spontanom depozicijom. Kao supstrati korišćeni su monokristal zlata orijentacije (111), i polikristalni platina i paladijum, u daljem tekstu označeni kao Au(111), Pt(poly) i Pd(poly), redom. Spontanom depozicijom iz kiselih rastvora soli paladijuma i rodijuma tokom različitih vremena, pripremljene su bimetalne elektrode Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly). Merenje promene potencijala otvorenog kola je omogućilo praćenje procesa spontane depozicije i odabir adekvatnih vremena. Za *ex situ* ispitivanje površinske strukture bimetalnih elektroda korišćena je mikroskopija atomskih sila, dok su klasične elektrohemijske tehnike poslužile za elektrohemijsku karakterizaciju i ispitivanje aktivnosti bimetalnih površina za izdvajanje vodonika u kiseloj i alkalnoj sredini.

Cilj ovog rada je da ukaže na bimetalne sisteme sastavljene od dva plemenita metala, koji imaju napredna katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika. Pored toga, rezultati dobijeni tokom izrade teze bi trebalo da doprinesu boljem razumevanju i tumačenju elektrokatalitičkog efekta deponovanih metalnih nanoostrva Pd ili Rh na Au(111), Pt(poly) i Pd(poly) za reakciju izdvajanja vodonika i potencijalnom definisanju model sistema katalizatora za ispitivanu reakciju na bazi bimetalnih elektroda. Pored svega toga, posebno je atraktivna mogućnost kreiranja bimetalnih katalizatora sa boljim katalitičkim svojstvima od Pt za izdvajanje vodonika.

1. Teorijski deo

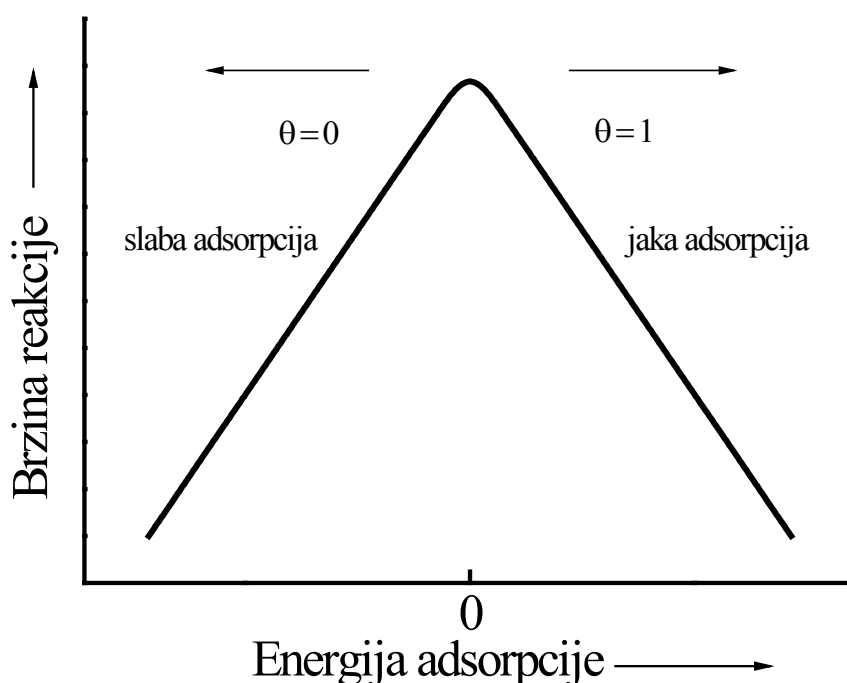
U teorijskom delu teze će prvo biti dat kratak pregled važnijih pojmova u elektrohemiji i elektrokatalizi, nakon čega će biti prikazane najbitnije jednačine u elektrohemijskoj kinetici. Razmatranje mehanizma reakcije izdvajanja vodonika će takođe biti dato u ovom delu. Posebna pažnja će biti posvećena i elektrokatalizi reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim površinama, kao i metodama za dobijanje takvih struktura i načinima rasta depozita. Na kraju teorijskog dela, biće dat detaljan pregled literature dostupne o bimetalnim sistemima na kojima je ispitivana reakcija izdvajanja vodonika.

1.1. Elektrohemijske reakcije i elektrokataliza

Elektrohemijske reakcije su heterogene hemijske reakcije u kojima dolazi do razmene elektrona između elektrode i molekula ili jona u vodenom rastvoru elektrolita. Za razliku od katalizatora u jednostavnim redoks reakcijama, elektroda nema samo ulogu donora ili akceptora elektrona, već utiče i na brzinu reakcije interakcijom sa reaktantima, intermedijerima i proizvodima reakcije.

Tokom elektrohemijske reakcije dolazi do prenosa elektrona kroz granicu faza elektroda/elektrolit, što znači da su ove reakcije uvek praćene proticanjem struje. Najjednostavnije elektrohemijske reakcije su one kod kojih dolazi samo do razmene elektrona, dok su u praksi mnogo češće reakcije kod kojih je prenos elektrona praćen, ili se odigrava istovremeno sa adsorpcijom ili hemijskom promenom reaktanata, intermedijera ili produkata reakcije. Na osnovu toga, elektrohemijske reakcije se mogu podeliti u dve grupe. Prva grupa obuhvata reakcije kod kojih dolazi do promene oksidacionog stanja reaktanata koji se nalaze u spoljašnjoj Helmholtzovoj ravni (udaljeni su od elektrode). U drugu grupu bi se svrstale elektrohemijske reakcije koje uključuju više stupnjeva, od kojih neki mogu biti i hemijski. Kada se reakcija sastoji od nekoliko konsektivnih stupnjeva, ukupnu brzinu određuje ograničavajući stupanj sa najmanjom brzinom odigravanja, dok se može smatrati da su u stanju ravnoteže svi ostali stupnjevi koji prethode ili slede nakon ograničavajućeg stupnja [1].

Elektrokataliza povezuje brzinu elektrohemijskih reakcija sa osobinama različitih elektrodnih površina, sastavom elektrolita i uslovima izvođenja eksperimenta. Kinetiku elektrohemijskih reakcija u najvećoj meri određuju osobine granice faza elektroda/elektrolit i koncentracija reaktanta na ovoj granici faza. Elektrohemijske reakcije podrazumevaju i jaku interakciju reaktanata ili intermedijera reakcije sa elektrodom površinom. Zbog toga, brzina reakcije je značajno povezana sa prirodom elektrodnog materijala. Upravo je elektrohemijsko izdvajanje vodonika dobar primer za ilustraciju ove zavisnosti, s obzirom da brzina ove reakcije varira u opsegu od jedanaest redova veličine na različitim metalima. Pokazano je da postoji korelacija između brzine reakcije (katalitičke aktivnosti) i energije adsorpcije ili jačine adsorpcione veze reaktanata ili intermedijera, koja prati zavisnost tipa vulkanskih krivih kao što je pokazano na slici 1.1 [1].



Slika 1.1. Tipičan izgled vulkanske krive u katalizi [1].

Adsorpcija reaktanta ili intermedijera se odvija u skladu sa poznatim Sabatijeovim principom, po kome adsorpciona veza, koja se kvantitativno opisuje entalpijom adsorpcije, ne treba da bude ni prejaka ni preslaba, već treba da ima neku optimalnu vrednost. U prvom delu krive, brzina reakcije raste usled povećanja

pokrivenosti aktivnih površinskih centara adsobovanim česticama. Maksimum krive se postiže pri optimalnoj pokrivenosti, i tada brzinu reakcije određuje brzina formiranja produkta. Do smanjenja ukupne brzine reakcije sa daljim povećanjem toplote adsorpcije dolazi zbog povećanja ukupne aktivacione energije usled snažnog vezivanja reaktanata i produkata reakcije koji se sporo uklanjaju sa površine desorpcijom [1].

1.2. Brzina elektrohemijske reakcije

Elektrohemijska reakcija se odvija na granici faza elektroda/elektrolit. Kao primer, može se uzeti redoks reakcija, uz pretpostavke da je razmena elektrona između oksidovane i redukovane vrste ograničavajući stupanj, dok je transport mase dovoljno brz da se momentalno nadoknadi svaki utrošak reaktanta dopremanjem novih čestica iz unutrašnjosti elektrolita:



U zavisnosti od polarizacije elektrode, reakcija 1.1 može teći u smeru redukcije i tada se elektroda ponaša kao katoda, ili u smeru oksidacije kada se elektroda ponaša kao anoda. Brzina elektrohemijske reakcije 1.1 u pravcu redukcije je data jednačinom:

$$v_k = \bar{k}_k c_{\text{Ox}} \quad 1.2$$

pri čemu je \bar{k}_k – konstanta brzine elektrohemijske reakcije i c_{Ox} – koncentracija reaktanta na mestu odigravanja reakcije (mol m^{-3}). Da bi vrednost c_{Ox} bila jednaka koncentraciji reaktanta u dubini rastvora, u eksperimentalnoj elektrohemijskoj kinetici se, kad god je moguće, koriste rastvori elektrolita većih koncentracija.

S obzirom da struja protiče kroz granicu faza elektroda/elektrolit, brzina elektrohemijske reakcije se može izraziti kao količina naelektrisanja koja prođe kroz jediničnu površinu granice faza u jedinici vremena. To je ekvivalentno jačini struje po jedinici površine elektrode, odnosno veličini koja se naziva gustina struje. Izraz koji

povezuje gustinu struje sa brzinom elektrohemijske reakcije se može prikazati sledećom jednačinom:

$$j = vnF = nF\overline{k}_k c_{Ox} \quad 1.3$$

u kojoj, pored već navedenih veličina, figurišu j – gustina struje ($A\ m^{-2}$), n – broj razmenjenih elektrona i F – Faradejeva konstanta ($96\ 485\ C\ mol^{-1}$).

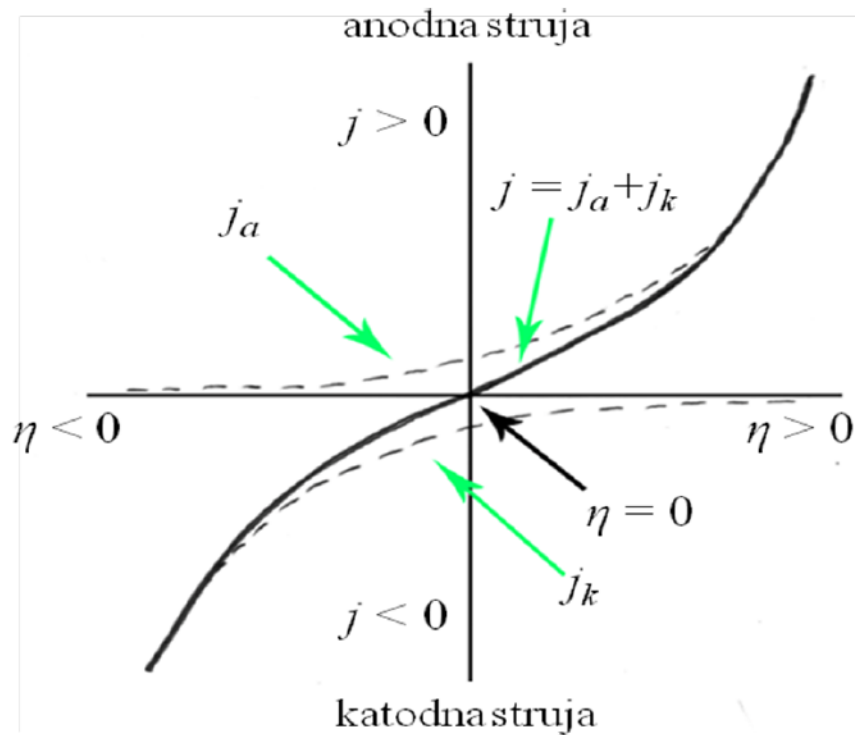
Konstanta brzine elektrohemijske reakcije se, prema teoriji prelaznog stanja, može napisati kao:

$$\overline{k}_k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{RT}\right) \quad 1.4$$

gde je k_B –Bolcmanova konstanta ($1.38 \cdot 10^{-23}\ J\ K^{-1}$), h –Plankova konstanta ($6.626 \cdot 10^{-34}\ J\ s^{-1}$), T –temperatura (K), R –univerzalna gasna konstanta ($8.314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) i ΔG_k^\ddagger – elektrohemijska Gibsova energija aktivacije reakcije. U veličini ΔG_k^\ddagger se nalazi zavisnost brzine elektrohemijske reakcije od potencijala, do koje se dolazi primenom teorije aktiviranog kompleksa, a detaljno izvođenje se može naći u brojnoj literaturi na temu elektrohemijske kinetike [2, 3]. Batler-Folmerova jednačina predstavlja matematički oblik zavisnosti gustine struje od potencijala, i jedna je od najvažnijih relacija u elektrohemijskoj kinetici:

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad 1.5$$

gde je η –prenapetost određena relacijom $\eta = E - E_r$, odnosno predstavlja razliku između aktuelne i ravnotežne vrednosti potencijala i od ključnog je značaja za kinetiku elektrohemijskih reakcija, j_0 –gustina struje izmene, i β –koeficijent simetrije koji u slučaju simetrične potencijalne barijere ima vrednost 0.5, dok se u slučaju asimetričnih barijera vrednosti ovog koeficijenta približavaju nuli ili jedinici. Grafička ilustracija Batler-Folmerove jednačine 1.5 je prikazana na slici 1.2.



Slika 1.2. Grafički prikaz Batler-Folmerove jednačine.

Desna strana Batler-Folmerove jednačine predstavlja razliku parcijalne anodne i parcijalne katodne struje koje se mogu prikazati odvojenim jednačinama:

$$j_{a,0} = j_0 \exp\left(\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right) \quad 1.6$$

$$j_{k,0} = j_0 \exp\left(-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right) \quad 1.7$$

Ako je potencijal elektrode jednak ravnotežnom potencijalu ($\eta = 0$), ukupna struja je jednaka nuli, što znači da su parcijalna anodna i katodna struja jednake i predstavljaju gustinu struje izmene. Gustina struje izmene je veoma bitna veličina u elektrohemijskoj kinetici i predstavlja meru brzine elektrohemijske reakcije. Može se

reći da postoji paralela između konstante brzine reakcije u hemijskoj i gustine struje izmene u elektrohemijskoj kinetici.

Batler-Folmerova jednačina 1.5 se može zameniti jednostavnijim izrazima u slučajevima visokih i niskih prenapetosti. Posmatranjem slike 1.2 se može primetiti da je u oblasti niskih prenapetosti ($\eta < \pm 20$ mV) zavisnost j - η linearna, a Batler-Folmerova jednačina se, nakon razvijanja u Tejlorov red, može napisati u sledećem obliku:

$$j = j_0 \frac{nF\eta}{RT} \quad 1.8$$

U oblasti većih prenapetosti ($\eta > \pm 100$ mV) Batler-Folmerova jednačina se takođe može aproksimirati jednostavnijim izrazima. Pri visokim anodnim prenapetostima ukupna gustina struje jednaka je parcijalnoj anodnoj struji prema jednačini 1.6, što se može videti i na slici 1.2. Analogno tome, ukupna gustina struje pri visokim katodnim prenapetostima odgovara parcijalnoj katodnoj gustini struje i data je izrazom 1.7.

1.2.1. Tafelova jednačina

Iz različitih oblika Batler-Folmerove jednačine, može se zaključiti da je ona potpuno određena poznavanjem parametara j_0 , β i n . Broj razmenjenih elektrona je obično poznat na osnovu stehiometrije, a može se odrediti i kulometrijom. Do vrednosti ostalih parametara se dolazi analizom Tafelovih jednačina. Eksperimentalno dobijene j - E (ili j - η) zavisnosti se analiziraju pri dovoljno visokim prenapetostima pri kojima je rezultujuća struja (koja se jedina može meriti) jednaka parcijalnoj anodnoj ili katodnoj struji. Tafelova jednačina se dobija peuređivanjem jednačina 1.6 i 1.7 u logaritamski oblik, pri čemu se dobijaju sledeće zavisnosti:

a) za visoke anodne prenapetosti:

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log j - 2.303 \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 \quad 1.9$$

b) za visoke katodne prenapetosti:

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \log j_0 - 2.303 \frac{RT}{\beta n F} \log j \quad 1.10$$

S obzirom da su po konvenciji parcijalne katodne struje negativne, pretpostavlja se da se u jednačini 1.10 koristi apsolutna vrednost gustine struje.

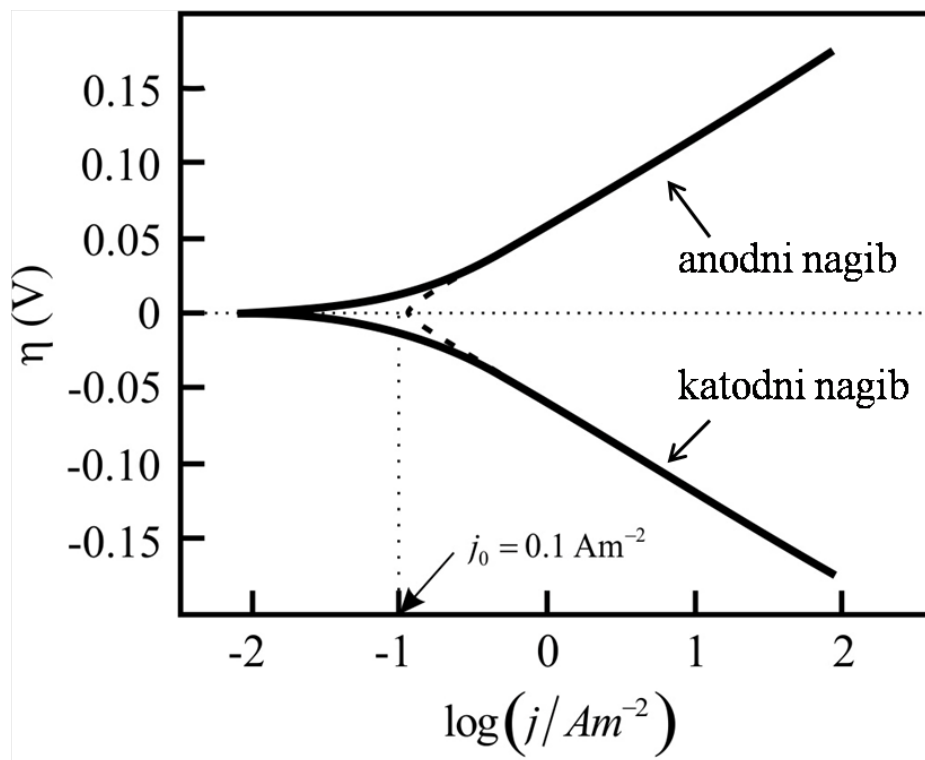
1.2.1.1. Tafelov nagib

Logaritamska zavisnost prenapetosti od gustine struje predstavljena jednačinama 1.9 i 1.10 se može napisati u jednostavnijem obliku:

$$\eta = a + b \log j \quad 1.11$$

gde su a i b konstante.

Na slici 1.3 je dat grafički prikaz jednačine 1.11, sa kog se može videti da vrednost a predstavlja odsečak, dok vrednost b predstavlja nagib zavisnosti $\eta - \log j$. Iz vrednosti odsečka se može izračunati vrednost gustine struje izmene. Nagib b se naziva Tafelov nagib, i ima pozitivnu vrednost za anodne reakcije, odnosno negativu za katodne reakcije. Tafelov nagib je značajna veličina u elektrohemijskoj kinetici jer omogućava izračunavanje faktora simetrije za elementarne reakcije, dok kod složenijih omogućava pretpostavljanje mehanizma reakcije.

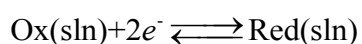


Slika 1.3. Grafički prikaz Tafelove jednačine [1].

Tafelov nagib ukazuje i na broj razmenjenih elektrona tokom elektrohemijske reakcije. Za reakciju u kojoj se razmenjuje jedan elektron i kod koje je vrednost koeficijenta prenosa naelektrisanja jednaka 0.5, teorijska vrednost Tafelovog nagiba na 25°C je ± 118 mV po dekadi. Stoga, ovaj parametar pruža značajne informacije o mehanizmu i ukazuje na stupanj koji određuje ukupnu brzinu elektrohemijske reakcije.

1.2.2. Brzina elektrohemijske reakcije u kojoj učestvuju adsorbovani intermedijeri

Sve do sada prikazane jednačine su izvedene uz pretpostavku da su svi učesnici reakcije rastvorni u elektrolitu. U praksi se često sreće slučaj kada je učesnik reakcije adsorbovan na elektrodi, što je karakteristično za reakciju izdvajanja vodonika. Uticaj adsorpcije intermedijera na brzinu elektrohemijske reakcije će biti razmatran na sledećem primeru elektrohemijske reakcije:



1.12

koja se odigrava se odigrava prema mehanizmu:



u kojem u prvom brzom elektrohemijском stupnju dolazi do formiranja adsorbovanog intermedijera, dok do formiranja proizvoda reakcije dolazi u drugom sporom elektrohemijском stupnju. Funkcionalna zavisnost stepena pokrivenosti adsorbovanom vrstom, Int(ads), koncentracije reaktanta u elektrolitu, Ox(sln), i elektrodnog potencijala na konstantnoj temperaturi predstavlja adsorpcionu izoterma. U elektrohemiji se najčešće koriste Lengmirova, Frumkinova i Tjomkinova adsorpciona izoterma [4].

1.2.2.1. Lengmirova adsorpciona izoterma

Lengmirova adsorpciona izoterma se zasniva na sledećim pretpostavkama:

- Pri visokim koncentracijama adsorbujuće vrste u rastvoru dolazi do zasićenja površine i adsorpcija se završava formiranjem monosloja adsorbovanih čestica
- Energija adsorpcije je nezavisna od pokrivenosti adsorbovanim česticama
- Zanimaju se lateralne interakcije između adsorbovanih čestica
- Površina na kojoj se odvija adsorpcija je energetski homogena, odnosno promena Gibsove energije adsorpcije je jednaka na bilo kojem delu površine
- Uspostavlja se ravnoteža između adsorbovanih čestica i istih čestica u rastvoru

Ako se pretpostavi Lengmirov model adsorpcije za stupanj 1.13 onda važi sledeća relacija:

$$k_{k,1} c_{\text{Ox}} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) = k_{a,1} \theta \exp\left(\frac{(1 - \beta) F \eta}{RT}\right) \quad 1.15$$

gde je θ –stepen pokrivenosti elektrode intermedijerom, koji figuriše u izrazu 1.15 s obzirom da je produkt reakcije adsorbovana vrsta čijim se formiranjem smanjuje aktivna površina elektrode. Jednačina 1.15 se može preurediti i izraziti po θ :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 c_{Ox} \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad 1.16$$

gde je $K_1 = k_{k,1}/k_{a,1} = k_{ads}/k_{des}$. Jednačina 1.16 predstavlja Lengmirovu adsorpcionu izotermu za slučaj kada elektrohemijska reakcija uključuje formiranje adsorbovane vrste na površini elektrode, i pokazuje da stepen pokrivenosti adsorbovanim intermedijerom zavisi od potencijala i koncentracije reaktanta.

Na osnovu prethodno navedenih pretpostavki, čini se da u realnosti nikad ne dolazi do ispunjenja ovih strogih uslova pod kojima važi Lengmirova adsorpciona izoterma. Elektrodne površine su retko homogene, već na njima postoje manje i više energetski pogodna mesta za adsorpciju intermedijera. Na početku procesa adsorpcije, prvo će biti zauzeta energetski najpogodnija mesta, dok će se sa porastom pokrivenosti adsorbovanom vrstom adsorpcija odvijati i na manje pogodnim aktivnim centrima. Takođe, zanemarivanje lateralnih interakcija između adsorbovanih čestica može predstavljati ozbiljno ograničenje za primenu Lengmirove izoterme, pošto je poznato da priroda adsorbovanih čestica i njihova prosečna udaljenost određuju jačinu međusobnih interakcija. I pored ovih ograničenja, eksperimentalno je utvrđeno da ovaj model uspešno opisuje realno stanje pri niskim ($\theta < 0.2$) i pri visokim pokrivenostima ($\theta > 0.8$) adsorbovanim intermedijerom. Pri niskim pokrivenostima, čestice su dovoljno udaljene da bi se međusobne interakcije mogle zanemariti, i može se pretpostaviti da su zauzeta uglavnom samo najaktivnija mesta na površini. U slučaju visokih pokrivenosti, interakcije među česticama su dovoljno jake da se ne mogu značajno promeniti pri malim promenama pokrivenosti.

1.2.2.2. Frumkinova i Tjomkinova adsorpciona izoterma

Pri srednjim pokrivenostima adsorbovanim česticama moraju se u obzir uzeti i zavisnost Gibsove energije adsorpcije intermedijera od stepena pokrivenosti. Najjednostavnije je pretpostaviti linearnu zavisnost:

$$\left(\Delta G_{ads}^{\theta}\right)_{\theta} = \left(\Delta G_{ads}^{\theta}\right)_{\theta=0} + r\theta \quad 1.17$$

gde je r —brzina promene Gibsove energije sa pokrivenošću. Ukoliko se pretpostavi da se jednačina 1.13 odvija u skladu sa relacijom 1.17, mogu se napisati sledeće zavisnosti:

$$k_{k1,\theta} = k_{k1,\theta=0} \exp\left(\frac{(1-\beta')r\theta}{RT}\right) \quad 1.18$$

$$k_{a1,\theta} = k_{a1,\theta=0} \exp\left(\frac{-\beta'r\theta}{RT}\right) \quad 1.19$$

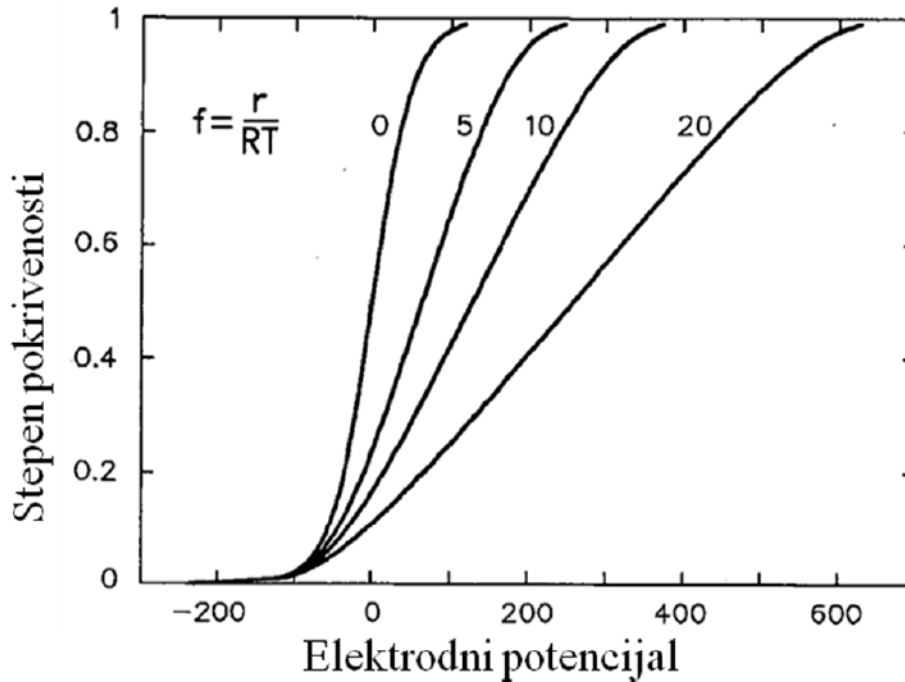
gde je β' faktor simetrije koji određuje deo ukupne Gibsove energije aktivacije koji se menja sa promenom pokrivenosti.

Korišćenjem veze između konstanti brzine i Gibsove energije adsorpcije i imajući u vidu jednačinu 1.17, može se izvesti izraz za Frumkinovinu adsorpcionu izotermu:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{r\theta}{RT}\right) = (K_1)_{\theta=0} c_{Ox} \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad 1.20$$

Frumkinova izoterma važi i u slučaju kada do adsorpcije dolazi u hemijskom stupnju, pri čemu se izostavlja poslednji član koji sadrži elektrodni potencijal. U slučaju kada je $r=0$, odnosno kada Gibsova energija adsorpcije ne zavisi od pokrivenosti adsorbovanom vrstom, Frumkinova adsorpciona izoterma se svodi na Lengmirovu

adsorpcionu izotermu. Grafički prikaz Frumkinove izoterme pri različitim vrednostima parametra r je dat na slici 1.4.



Slika 1.4. Frumkinova adsorpciona izoterma koja pokazuje zavisnost stepena pokrivenosti od elektrodnog potencijala pri različitim vrednostima parametra $f = r/RT$.

Slika 1.4 pokazuje da je zavisnost stepena pokrivenosti od elektrodnog potencijala linearna u oblasti pokrivenosti $0.2 < \theta < 0.8$, što bi prema Frumkinovoj izotermi datoj jednačinom 1.20 značilo da je $\theta = 1 - \theta$, odnosno $\theta = 0.5$. U pomenutom opsegu stepena pokrivenost, zapažena linearnost znači da je promena člana $\theta/(1-\theta)$ mnogo manja od promene člana $\exp(r\theta/RT)$. Prema tome, ako se uzme da je $\theta/(1-\theta) \approx 1$, Frumkinova adsorpciona izoterma 1.20 se može aproksimirati jednačinom:

$$\exp\left(\frac{r\theta}{RT}\right) = (K_1)_{\theta=0} c_{Ox} \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad 1.21$$

Izraz 1.21 predstavlja Tjomkinovu adsorpcionu izotermu, koja se dalje može izraziti po stepenu pokrivenosti:

$$\theta = 2.303 \frac{RT}{r} \log(K_1)_{\theta=0} + 2.303 \frac{RT}{r} \log c_{Ox} - \frac{F}{r} \eta \quad 1.22$$

Relacija 1.22 pokazuje da se stepen pokrivenosti linearno menja sa potencijalom, a logaritamski sa koncentracijom reaktanta.

1.3. Elektrohemijska reakcija izdvajanja vodonika

Usled svog opšteg značaja, reakcija izdvajanja vodonika je detaljno izučavana na različitim elektrodnim materijalima, u različitim elektrolitima, i pri različitim eksperimentalnim uslovima. U kiseloj sredini, ukupna reakcija elektrohemijskog izdvajanja vodonika se može napisati kao:



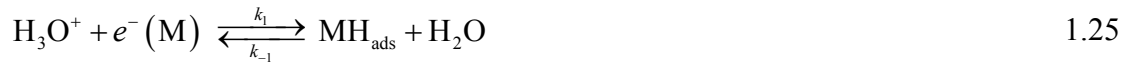
Za baznu sredinu, u jednačinu 1.23 se umesto vodonikovih jona uvrsti voda, a umesto vode hidroksilni joni:



1.3.1. Mehanizam reakcije izdvajanja vodonika

Veliki broj mogućih mehanizama za izdvajanje vodonika je predložen, od čega su samo dva značajna za odigravanje reakcije. Prvo će biti razmotren mehanizam izdvajanja vodonika u kiseloj sredini.

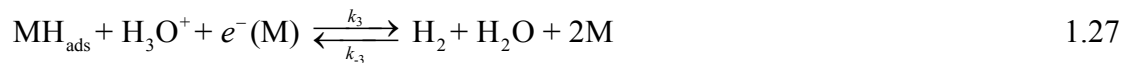
Reakcija izdvajanja vodonika u kiseloj sredini započinje razelektrisanjem hidratisanog protona H_3O^+ i adsorpcijom H atoma na slobodnom mestu na kristalnoj rešetki metalne elektrode. Ovaj korak je poznat kao Folmerov stupanj i dat je sledećom jednačinom:



Da bi se reakcija nastavila, neophodno je da površinska koncentracija atoma vodonika bude konstantna, što se postiže kontinualnim uklanjanjem vodonika sa katodne površine. Stoga, Folmerov stupanj može da bude praćen Tafelovim stupnjem, koji podrazumeva rekombinaciju adsorbovanog vodonika putem hemijske desorpcije:



ili elektrohemijom desorpcijom vodonika poznatijom kao stupanj Hejrovskog, u kojem vodonični joni iz rastvora reaguju sa već adsorbovanim atomima vodonika prema sledećoj jednačini:



U alkalnoj sredini, mehanizam reakcije izdvajanja vodonika se može opisati analognim jednačinama, s tim što je umesto H_3O^+ jona u ovom slučaju voda donor protona, i umesto vode je OH^- jon odgovarajući proizvod reakcije. Tafelov stupanj ostaje isti, dok se Folmerov i Hejrovski stupanj u alkalnoj sredini se mogu prikazati sledećim jednačinama, redom:



Na osnovu mehanizma se može zaključiti da je elektrohemijom izdvajanje vodonika složena konsektivna reakcija. Kod ovog tipa reakcija je poznato da ukupnu brzinu određuje stupanj koji ima najmanju vrednost konstante brzine, odnosno najveću vrednost standardne Gibsove energije aktivacije. Ovaj stupanj se često trivijalno naziva

sporim stupnjem, što je pogrešno obzirom da se u stacionarnom stanju svi stupnjevi konsekutivne reakcije odigravaju istom brzinom, pri čemu stupanj koji ima najmanju konstantu brzine određuje ukupnu brzinu. Određivanjem eksperimentalno dostupnih kinetičkih parametara, može se izvesti zaključak da li se reakcija izdvajanja vodonika odigrava po Folmer-Tafelovom ili Folmer-Hejrovski mehanizmu, ili pak oba mehanizma teku paralelno.

1.3.1.1. Folmerov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije

Ako Folmerov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije izdvajanja vodonika, tada se brzina redukcije u kiseloj sredini može napisati kao:

$$v = k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad 1.30$$

a odgovarajuća gustina struje:

$$j = F k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \quad 1.31$$

S obzirom da je produkt reakcije adsorbovana vrsta čijim se formiranjem smanjuje aktivna površina elektrode, u jednačinama 1.30 i 1.31 figuriše udeo slobodne površine $(1 - \theta)$ kao faktor kinetike. Pri nižim prenapetostima, θ će imati vrednost blisku nuli usled male brzine adsorpcije vodonika i mnogo veće brzine uklanjanja vodonika putem hemijske ili elektrohemijske rekombinacije, pa se veličina $1 - \theta$ u jednačini 1.31 svodi na jedinicu. Logaritmovanjem jednačine 1.31 dobija se sledeći izraz:

$$\ln j = \ln(F k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+)) - \frac{\beta F \eta}{RT} \quad 1.32$$

Sređivanjem relacije 1.32 i izražavanjem po prenapetosti dobija se Tafelov oblik:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{\beta F} \log j \quad 1.33$$

gde je Tafelov nagib $b = -2.203RT/\beta F$. Ako se pretpostavi da se reakcija odigrava na standardnoj temperaturi i da je $\beta = 0.5$, Tafelov nagib će imati vrednost od -118 mV po dekadi, koja će ukazivati na to da je adsorpcija vodoničnog intermedijera mogući stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije.

Analognim izvođenjem se može pokazati da se ista vrednost Tafelovog nagiba dobija i u baznoj sredini za slučaj kada Folmerov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije, tako da će sva izvođenja biti data samo za kiselu sredinu.

1.3.1.2. Tafelov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije

Ako je ukupna brzina elektrohemijske reakcije izdvajanja vodonika određena Tafelovim stupnjem, tada se može pretpostaviti da je Folmerov stupanj u kvaziravnoteži, što znači da je brzina katodne reakcije jednaka brzini anodne. Ako se pretpostave Lengmirovi uslovi adsorpcije u kiseljoj sredini važi sledeći izraz:

$$k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) = k_{-1} \theta \exp\left(\frac{(1 - \beta) F \eta}{RT}\right) \quad 1.34$$

iz kojeg sledi Lengmirova adsorpciona izoterma za elektrohemijsko izdvajanje vodonika:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K c(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{F \eta}{RT}\right) \quad 1.35$$

gde je $K = k_1/k_{-1}$.

Pri niskim katodnim prenapetostima kada je stepen pokrivenosti elektrode blizak nuli, odnosno $1 - \theta \approx 1$, jednačina 1.35 se može napisati kao:

$$\theta = Kc(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad 1.36$$

Izraz za brzinu, odnosno gustinu struje Tafelovog stupnja se može napisati kao:

$$j = 2Fk_2\theta^2 = K' \exp\left(-\frac{2F\eta}{RT}\right) \quad 1.37$$

Prebacivanjem jednačine 1.37 u Tafelov oblik dobija se:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{2F} \log j \quad 1.38$$

gde je Tafelov nagib $b = -2.203RT/2F$ i pri sobnoj temperaturi ima vrednost od -30 mV po dekadi. U ovom slučaju, u Tafelovom nagibu ne figuriše koeficijent β , s obzirom da brzina Tafelovog stupnja nije povezana sa prenosom naelektrisanja.

Pri velikim katodnim prenapetostima kada je stepen pokrivenosti blizak jedinici, eksponencijalni član jednačine 1.35 teži beskonačno velikoj vrednosti i brzina izdvajanja vodonika postaje konstantna. Ovakav slučaj je praćen prestankom rasta gustine struje sa daljim povećanjem katodne prenapetosti, i pojavom Tafelovih nagiba beskonačno velikih vrednosti.

Ukoliko se pretpostave Tjomkinovi uslovi adsorpcije ($0.2 < \theta < 0.8$), tada izraz 1.34 dobija sledeći oblik:

$$k_1 c(\text{H}_3\text{O}^+) (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta F \eta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta' r \theta}{RT}\right) = k_{-1} \theta \exp\left(\frac{(1 - \beta) F \eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \beta') r \theta}{RT}\right)$$

1.39

čijim se sređivanjem, uz pretpostavku da je $\beta = \beta' = 0.5$, dolazi do Frumkinove izoterme za reakciju izdvajanja vodonika:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{r\theta}{RT}\right) = Kc(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{F\eta}{RT}\right) \quad 1.40$$

Brzina Tafelovog stupnja se može napisati kao:

$$j = 2Fk_2\theta^2 \exp\left(-\frac{2\beta' r\theta}{RT}\right) \quad 1.41$$

Primenom Tjomkinove aproksimacije na jednačinu 1.40, odnosno zanemarivanjem predeksponencijalnog člana $\theta/1-\theta$, i zamenom u izraz 1.41 dobija se:

$$j = K'' \exp\left(-\frac{2\beta' F\eta}{RT}\right) \quad 1.42$$

čiji Tafelov oblik glasi:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{2\beta' F} \log j \quad 1.43$$

gde je Tafelov nagib $b = -2.303RT/2\beta'F$ i ima vrednost od -60 mV po dekadi pri sobnoj temperaturi i $\beta' = 0.5$.

Ukoliko se pretpostave Tjomkinovi uslovi adsorpcije, može se uočiti da u Tafelovom nagibu figuriše koeficijent simetrije β' , za razliku od slučaja kada se koristi Lengmirov model adsorpcije. To znači da Tafelov nagib pod Tjomkinovim uslovima adsorpcije, kada brzinu izdvajanja vodonika određuje Tafelov stupanj, može ali i ne mora iznositi -60 mV po dekadi, dok pod Lengmirovim uslovima mora imati vrednost od -30 mV po dekadi. Pri Tjomkinovim uslovima adsorpcije, mogu se sresti i druge vrednosti Tafelovog nagiba, što je uslovljeno pretpostavkama pod kojima važi ovaj model adsorpcije, kao i vrednostima faktora simetrije β' .

1.3.1.3. Hejrovski stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije

Ukoliko je elektrohemijska rekombinacija stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije izdvajanja vodonika, Folmerov stupanj se, kao i u prethodnom slučaju, nalazi u kvazi-ravnotežnom stanju. Prvo će biti prikazan slučaj kada je pokrivenost površine elektrode adsorbovanim intermedijerom određena Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Gustina katodne struje se može napisati u sledećem obliku:

$$j = Fk_3c(\text{H}_3\text{O}^+)\theta \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \quad 1.44$$

Postoje dva granična slučaja u kojima se može analizirati izraz 1.44:

- a) pri veoma niskim pokrivenostima elektrodne površine intermedijerom, ubacivanjem izraza 1.36 u jednačinu 1.44 dobija se:

$$j = FK''c^2(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(-\frac{(1+\beta)F\eta}{RT}\right) \quad 1.45$$

Prebacivanjem izraza 1.45 u Tafelov oblik dobija se zavisnost:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{(1+\beta)F} \log j \quad 1.46$$

gde je Tafelov nagib $b = -2.303RT/(1+\beta)F$, i pri uobičajenoj vrednosti $\beta=0.5$ i sobnoj temperaturi iznosi -40 mV po dekadi.

- b) Pri visokim pokrivenostima kada $\theta \approx 1$, jednačina 1.44 se može napisati u sledećem obliku:

$$j = Fk_3c(\text{H}_3\text{O}^+) \exp\left(\frac{-\beta F\eta}{RT}\right) \quad 1.47$$

Tafelov oblik izraza 1.47 glasi:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{\beta F} \log j \quad 1.48$$

što znači da u ovom slučaju, pod pretpostavkama da se reakcija odigrava na sobnoj temperaturi i da je $\beta=0.5$, nagib Tafelove prave će imati istu vrednost od -120 mV po dekadi, kao i za slučaj kada Folmerov stupanj određuje ukupnu brzinu reakcije.

Na osnovu jednakih vrednosti u slučaju dva različita mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, jasno je da Tafelov nagib nije uvek dovoljan parametar za procenu mehanizma reakcije. Razmatranje dodatnog parametra, stehiometrijskog broja, može ukazati na razliku između ova dva mehanizma. Ukoliko je Tafelov stupanj rekombinacije vodoničnih jona brz, spori Folmerov stupanj mora da se odigra dva puta da bi se ukupna reakcija odigrala jednom, i stoga je stehiometrijski koeficijent 2. U slučaju kada je Hejrovski stupanj spor, nakon Tafelovog stupnja, Hejrovski stupanj se mora odigrati samo jednom u toku ukupne reakcije, što znači da je stehiometrijski koeficijent jednak jedinici.

Ukoliko se pretpostave Tjomkinovi uslovi adsorpcije, gustina struje data jednačinom 1.44 dobija oblik:

$$j = Fk_3\theta \exp\left(-\frac{\beta F\eta}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\beta' r\theta}{RT}\right) \quad 1.49$$

Primenom Tjomkinove aproksimacije dolazi se do izraza za gustinu struje:

$$j = K''' \exp\left(-\frac{(\beta + \beta') F\eta}{RT}\right) \quad 1.50$$

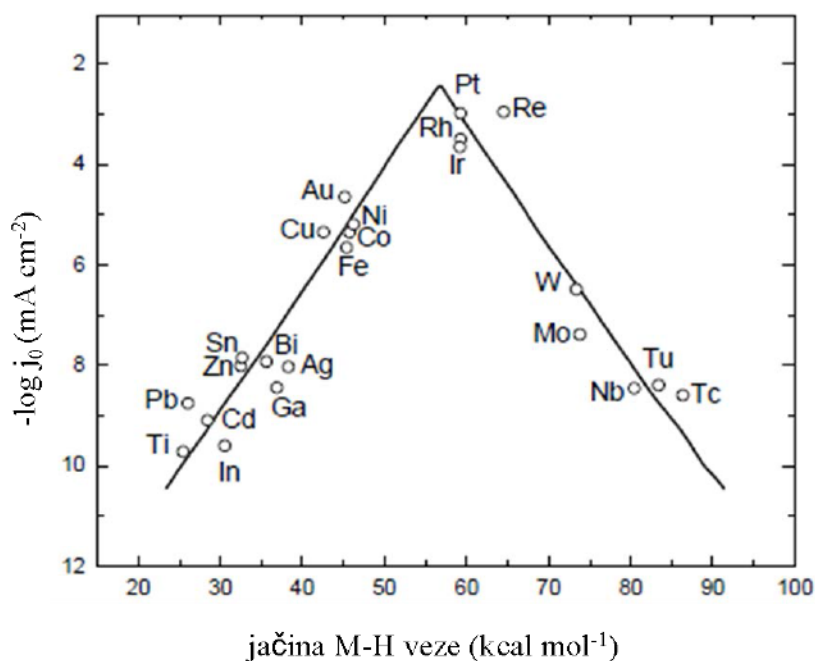
čiji Tafelov oblik jednačine glasi:

$$\eta = a - 2.303 \frac{RT}{(\beta + \beta') F} \quad 1.51$$

gde Tafelov nagib $b = -2.303RT/(\beta + \beta')F$ iznosi -60 mV po dekadi pri sobnim uslovima i pretpostavci da je $\beta = \beta' = 0.5$, koja može ali i ne mora biti ispunjena, tako da su moguće i druge vrednosti Tafelovog nagiba.

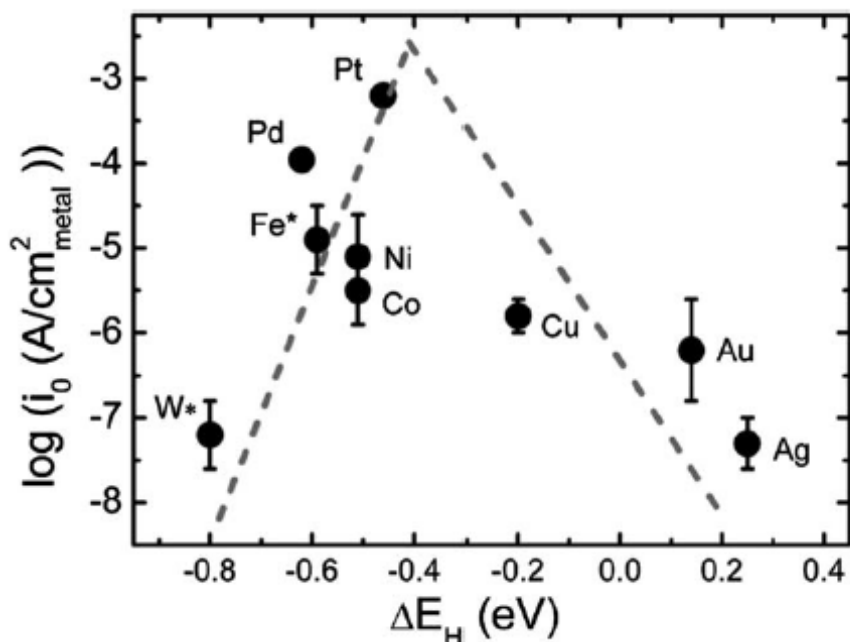
1.4. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika

Zbog svog opšteg značaja, kao i činjenice da se budućnost energetskih sistema zasniva na vodoniku kao gorivu, elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika je široko proučavana od strane velikog broja autora. Trasati je među prvima eksperimentalno potvrdio oblik vulkanske krive za reakciju izdvajanja vodonika u kiseljoj sredini, koja ima dva gotovo pravolinijska kraka, pri čemu se najaktivniji prelazni metali nalaze na vrhu [5]. Kao što se sa slike 1.5 može videti, Pt je najaktivniji metal za izdvajanja vodonika u kiseljoj sredini je Pt, dok se pri vrhu nalaze Rh, Ir i Re, dok je aktivnost Au u poređenju sa drugim plemenitim metalima značajno niža.



Slika 1.5. Vulkanska kriva konstruisana na osnovu eksperimentalnih vrednosti gustine struje izmene za reakciju izdvajanja vodonika na metalima u kiseljoj sredini [5].

Aktivnosti metala za reakciju izdvajanja vodonika sa energijom adsorpcije vodonika je korelisana i u alkalnoj sredini [6]. Odgovarajuća vulkanska kriva je data na slici 1.6, i pokazuje da su Pt i Pd najaktivniji metali za ovu reakciju i u baznoj sredini, kao i da je aktivnost Au značajno niža.



Slika 1.6. Vulkanska kriva zavisnosti gustine struje izmene od izračunate energije vezivanja vodonika u alkalnoj sredini [6].

1.4.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim elektrodama

Bimetalne strukture zauzimaju posebno mesto u oblasti elektrokatalize. Može se reći da su prvobitni podsticaji za proučavanje bimetalnih sistema kao pogodnih elektrokatalizatora bili ekonomske prirode u cilju smanjenja udela skupih plemenitih metala. Takođe, kombinacija dva metala često dovodi do povećanja termodinamičke ili hemijske stabilnosti u odnosu na sastavne elemente.

Elektrokatalitička svojstva bimetalnih elektroda su u najvećem broju slučajeva drugačija, a često i poboljšana u odnosu na karakteristike konstitutivnih metala. Ovakvo ponašanje je posebno zapaženo kod bimetalnih struktura pri nižim pokrivenostima slojem stranog metala. Izmenjena elektrokatalitička svojstva bimetalnih elektroda su

objašnjena geometrijskim efektom usled naprezanja kristalne rešetke depozita i elektronskim efektom podloge na depozit.

Geometrijski efekat nastaje pri epitaksijalnom rastu sloja stranog deponovanog metala na metalni supstrat usled razlika u konstantama rešetki tih dvaju metala. Eksperimentalno je pokazano da ovakve *napregnute* nanostrukture poseduju drugačija hemijska i elektrohemijska svojstva od čistog deponovanog metala ili supstrata. Obzirom na činjenicu da naprezanje kristalne rešetke deponovanog sloja utiče na formiranje adsorpcionih veza površine i adsorbata, ovaj efekat se može koristiti za manipulisanje reaktivnošću bimetalnih površina. Uticaj geometrijskog efekta na reaktivnost površine je proučavan korišćenjem teorije funkcionala gustine (DFT) [7, 8]. Promene u energiji adsorpcije različitih adsorbata objašnjene su geometrijskim efektom koji dovodi do promene pozicije centra *d*-trake metala, koji je najjednostavnija mera stanja *d*-elektrona. Interakcija između elektrona adsorbata i *d*-elektrona metala ima značajan udeo u ukupnoj interakciji između površine i adsorbovane čestice. Kada dođe do ekspanzije kristalne rešetke deponovanog sloja metala, preklapanje između *d*-elektrona susednih atoma se smanjuje, širina *d*-trake se smanjuje i da bi popunjenost trake ostala nepromenjena mora doći do pomeranja energije *d*-trake ka većim vrednostima. U velikom broju slučajeva, zapaženo je da geometrijski efekat dovodi do pojačane interakcije *napregnute* površine i adsorbovanih čestica, što je posebno izraženo u slučaju jednostavnih adsorbata kao što su H, O ili CO. Suprotno tome, ako epitaksijalni sloj deponovanog metala ima veću konstantu rešetke od supstrata, tada dolazi do kompresivnog naprezanja rešetke depozita, što biva praćeno širenjem *d*-trake koja poseduje nižu energiju u odnosu na osnovni metal. U ovom slučaju, gore navedeni jednostavni adsorbati će se slabije vezivati za ovakve bimetalne površine.

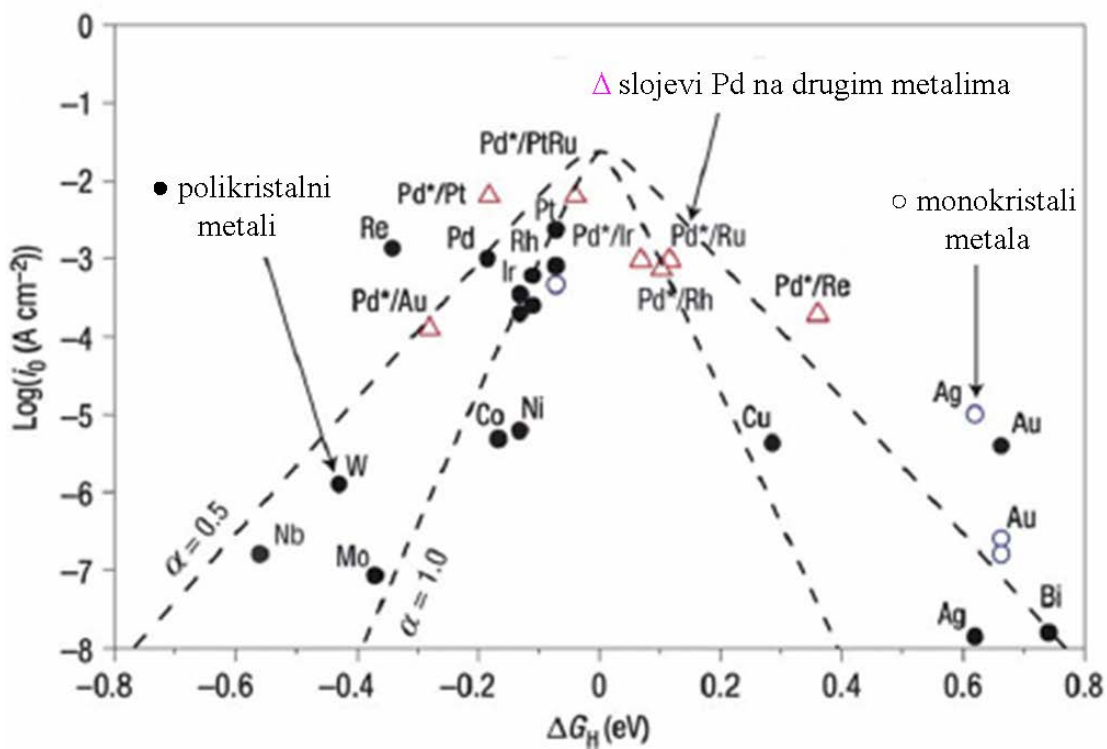
Pored geometrijskog efekta, i elektronski efekat, koji se odnosi na elektronsku interakciju između dva metala, ima uticaja na izmenu elektrokatalitičkih svojstava bimetalnih površina. Ovaj efekat se javlja zato što prisustvo atoma supstrata oko metalnih atoma deponovanog sloja menja njihovu elektronsku strukturu, i samim tim i hemijska svojstva [9, 10].

Kada se govori o promenama u elektrohemijskim svojstvima bimetalnih struktura, postavlja se pitanje koji od dva opisana efekta ima veći uticaj pod određenim uslovima. Ova tematika je ispitana tako što je u teorijska razmatranja uzet monokristal

Pt(111) kod koga je površinski sloj Pt atoma ostao nepromenjen, dok je drugi sloj Pt atoma zamenjen *napregnutim* slojem nekog drugog prelaznog metala [11]. Bilo kakva promena elektronskih ili hemijskih svojstava ovakve strukture bi poticala isključivo od interakcije površinskog sloja Pt(111) sa podpovršinskim slojem stranog metala. Teorijske kalkulacije su pokazale da u svim slučajevima struktura sa umetnutim slojem prelaznog metala u Pt(111) poseduju niže energije centra *d*-trake u poređenju sa supstratom, pri čemu postoji korelacija između pomeranja centra *d*-trake ispitivanih bimetalnih struktura i smanjenja disocijativnih energija adsorpcije H₂ i O, koje su čak u nekim slučajevima postajale endotermne. Ispitan je i uticaj geometrijskog i elektronskog efekta na promenu elektrokatalitičkih svojstava pseudomorfno deponovanog Pd-a na različite supstrate (Au, Pt, Rh, Ir) za reakciju izdvajanja vodonika [12]. U ovoj studiji je pokazano da ova dva efekta imaju kumulativna svojstva u određivanju ukupnog efekta koji pseudomorfni Pd sloj poseduje. Razdvajanje uticaja je postignuto jednostavnim povećavanjem debljine deponovanog sloja Pd-a. Rezultati su pokazali da se uticaj elektronskog efekta podloge značajno smanjuje pri pokrivenostima od 2 mono sloja (MS), dok potpuno nestaje pri pokrivenostima od 3 MS.

Katalitički efekat bimetalnih sistema za reakciju izdvajanja vodonika se u nekim slučajevima može tumačiti i tzv. efektom *prelivanja* (engl. *spill-over*). Ovaj efekat podrazumeva adsorpciju ili formiranje čestica na površini aktivnih ostrva deponovanog metala, i potom transport tih čestica *prelivanjem* na površinu supstrata koji pod istim uslovima bez prisustva stranog metala nije sposoban da adsorbuje date čestice [13, 14]. Činjenica da ne postoje direktni eksperimentalni dokazi za odigravanje efekta *prelivanja* otežava njegovu direktnu primenu za tumačenje elektrokatalitičkih svojstava različitih nanostrukture.

Kao što je već rečeno, katalitička svojstva bimetalnih površina, izmenjena delovanjem geometrijskog i elektronskog efekta, privlače veliku pažnju u oblasti elektrokatalize reakcije izdvajanja vodonika. Na slici 1.7 je data vulkanska kriva za reakciju izdvajanja vodonika dobijena na osnovu kombinovanih teorijskih i eksperimentalnih podataka, koja pokazuje aktivnosti polikristalnih i monokristalnih metalnih elektroda, kao i bimetalnih površina koje se sastoje od slojeva Pd nanetih na različite podloge [15].



Slika 1.7. Vulkanska kriva za reakciju izdvajanja vodonika na različitim monokristalnim, polikristalnim i bimetalnim elektrodama [15].

1.5. Priprema bimetalnih elektroda

Bimetalne elektrodne površine se mogu pripremiti na različite načine, od kojih se u elektrohemiji, odnosno elektrokatalizi, najčešće koriste tehnike elektrohemijske depozicije pod podpotencijalom (UPD), legiranja, napanjanja u vakuumu, deponovanja korišćenjem organometalnih jedinjenja i spontane depozicije. Među pomenutim metodama, spontana depozicija se ističe kao brz i jednostavan metod za pripremu bimetalnih elektroda koje često pokazuju unapređena katalitička svojstva za brojne elektrohemijske reakcije od važnosti za gorivne ćelije [16-23]. Pored toga, poznato je da su često depoziti dobijeni ovom tehnikom stabilniji u elektrohemijskim eksperimentima u odnosu na depozite dobijene elektrohemijskom depozicijom.

Do spontane depozicije dolazi tokom kontakta elektrodne površine sa rastvorom koji sadrži jone stranog metala. Tokom procesa deponovanja dolazi do promene potencijala otvorenog kola metalne elektrode u odnosu na vrednost potencijala

otvorenog kola kada je elektroda uronjena u isti osnovni rastvor koji ne sadrži jone stranog metala. Praćenje promene potencijala otvorenog kola pruža uvid u brzinu i promenu brzine deponovanja, i ukazuje na postizanje saturacione pokrivenosti supstrata depozitom.

Pokretačka sila za spontanu depoziciju jona stranog metala na metalni supstrat je razlika elektrohemijjskih potencijala. Ako se metalna elektroda (M) uroni u rastvor (S) koji sadrži jone stranog metala (Me^{n+}), tada se elektrohemijjski potencijali elektrode i rastvora mogu redom napisati kao:

$$\bar{\mu}_M = \mu_M + F\phi_M = \mu_M^\theta + F\phi_M \quad 1.52$$

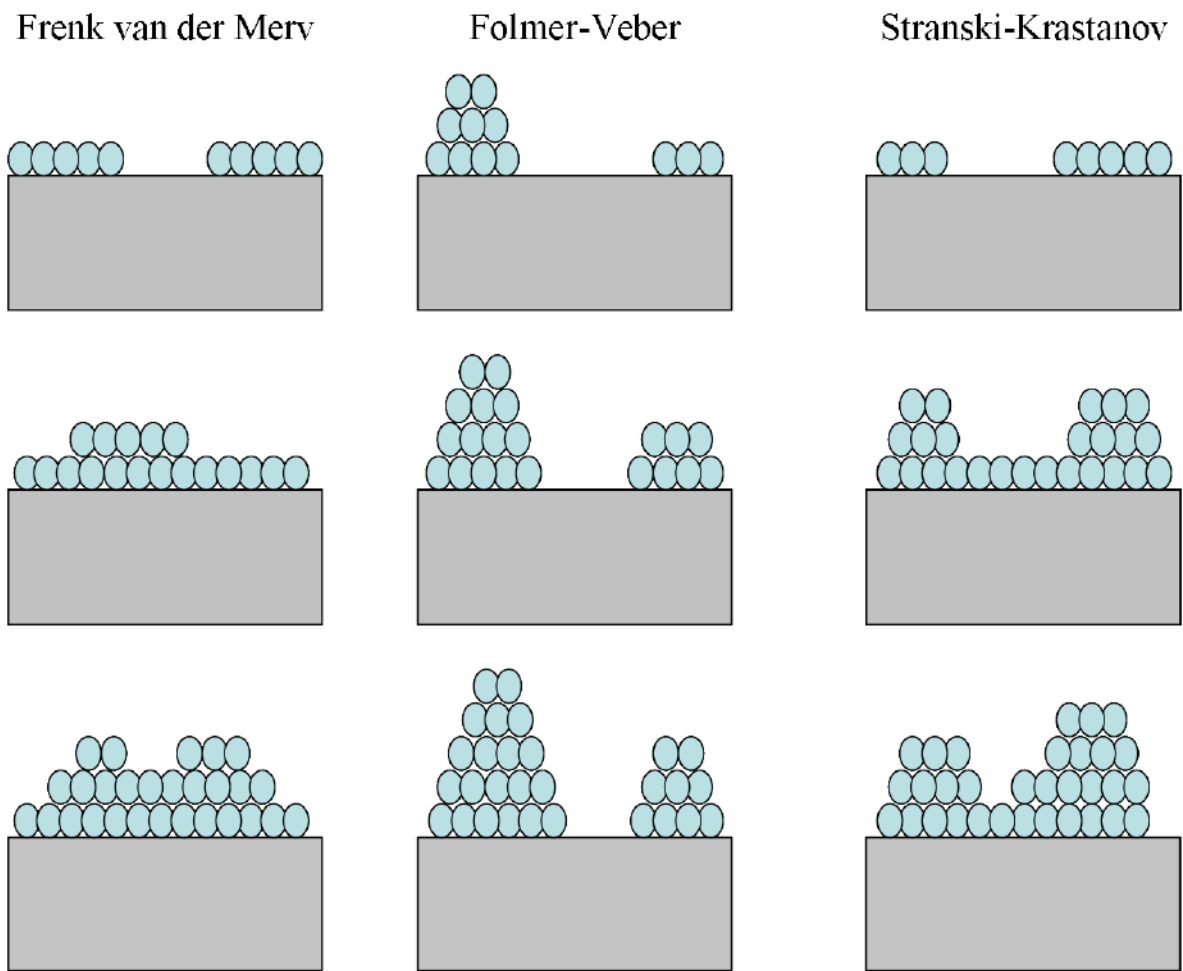
$$\bar{\mu}_S = \mu_S(\text{Me}^{n+}) + nF\phi_S = \mu_S^\theta + RT \ln a(\text{Me}^{n+}) + nF\phi_S \quad 1.53$$

gde je μ hemijska i $F\phi$ elektrohemijjska komponenta elektrohemijjskog potencijala, dok je ϕ Galvanijev potencijal. Do spontane depozicije stranih metalnih jona Me^{n+} na metalnu elektrodu M će doći ako je $\bar{\mu}_M < \bar{\mu}_S$.

1.5.1. Rast slojeva stranog metala deponovanih na metalni supstrat

Rast epitaksijalnih tankih slojeva metala deponovanog na drugi metal različitim tehnikama je predmet istraživanja još od tridesetih godina prošlog veka. Rast ovakvih slojeva zavisi od interakcije između adsorbovanih atoma i površine, i prati jedan od tri mehanizma: Frank van der Mervov, Folmer-Veberov ili Stranski-Krastanov mehanizam [24, 25], koji su šematski prikazani na slici 1.8.

Frenk van der Mervov mehanizam se javlja kada su interakcije između atoma deponovanog metala i površine snažnije od veza između dva deponovana atoma. Ovim mehanizmom se formiraju puni ravni dvodimenzionalni slojevi deponovanog metala, što podrazumeva da se formiranje jednog sloja depozita završi pre nego što započne rast sledećeg.



Slika 1.8. Shematski prikaz različitih mehanizama rasta tankih slojeva metala.

Kod Folmer-Weberovog načina rasta, interakcija između dva deponovana atoma je jača nego između deponovanog atoma i površine, što dovodi do formiranja trodimenzionalnih klastera ili ostrva deponovanih atoma. Struktura površina dobijenih ovim mehanizmom rasta je hrapava i sastoji se od višeslojnog grubog depozita.

Stranski-Krastanov mehanizam rasta predstavlja neku među-varijantu u odnosu na prethodna dva navedena mehanizma, kod koje dolazi i do dvodimenzionalnog i trodimenzionalnog rasta depozita. Ovaj mehanizam obuhvata dva koraka, u kojima prvo dolazi do rasta određenog broja slojeva depozita koji prate rast sloj po sloj, dok se nakon dostizanja kritične debljine rast nastavlja nukleacijom trodimenzionalnih ostrva. Kritična vrednost debljine deponovane strukture kod koje dolazi do prelaska iz

dvodimenzionalnog u trodimenzionalni rast je određena naprežanjem kristalne rešetke i hemijskim potencijalom deponovanog filma.

1.6. Bimetalne elektrode na kojima je ispitivana elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika

Vulkanske krive za reakciju izdvajanja vodonika, prikazane na slikama 1.5 i 1.6, pokazuju da su plemeniti metali najaktivniji za ovu reakciju. Pored aktivnosti, plemenite metale odlikuje i hemijska stabilnost pod različitim eksperimentalnim uslovima, što ih čini pogodnim za upotrebu. Najviše fundamentalnih elektrohemijskih ispitivanja je vršeno na zlatu i platini, dok u poslednje vreme i paladijum privlači sve veću pažnju u oblasti elektrokatalize, obzirom na to da se za neke procese pokazao blisku, pa čak i bolju aktivnost od platine. Elektrohemijske karakteristike rodijuma su dosta slične platini, tako da je i ovaj metal interesantan sa aspekta elektrokatalize.

Sistem koji se sastoji od slojeva Pd deponovanih na različite monokristale Au(*hkl*) je jedan od najšire proučavanih bimetalnih sistema u oblasti elektrokatalize reakcije izdvajanja vodonika. Epitaksijalni rast slojeva Pd-a dobija na značaju ako se imaju u vidu određene poteškoće sa radom sa masivnim monokristalnim Pd elektrodama, kao što su komplikovana priprema, izražena apsorpcija vodonika i formiranje visokovalentnih Pd oksida. Iako je epitaksijalni rast slojeva Rh na monokristalima Au dosta ispitivan, bimetalne Rh/Au elektrode do sada nisu privukle značajnu pažnju istraživača u oblasti eksperimentalne elektrokatalize reakcija izdvajanja vodonika. Ovo je posebno interesatno ako se imaju u vidu teorijske publikacije po kojima bi sistem Rh/Au(111) trebao da poseduje aktivnost blisku aktivnosti Pt za ovu reakciju.

Vulkanske krive za izdvajanje vodonika, date na slikama 1.5 i 1.6, pokazuju da je Pt najaktivnija za izdvajanje vodonika, zbog čega je mogućnost unapređenja katalitičkih svojstava platine dodatkom drugog metala veoma izazovan zadatak. Rast slojeva Pd na Pt, kao i aktivnost takvih bimetalnih struktura za reakciju izdvajanja vodonika je široko proučavana, i pokazano je da ovaj sistem može biti aktivniji od same Pt. Sistem Rh/Pt je takođe izučavan sa aspekta rasta slojeva Rh na platinskom supstratu,

ali do sada nema literaturnih podataka vezanih za elektrokatalizu reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt.

Paladijum ima dobra katalitička svojstva za brojne elektrohemijske reakcije, u koje spada i izdvajanje vodonika. Teorijske kalkulacije su pokazale da bi i sistem Rh/Pd trebao da bude veoma aktivan za elektrohemijsko izdvajanje vodonika. Generalno, literatura za ovaj bimetalni sistem je veoma oskudna, dok eksperimentalnih podataka o aktivnost za izdvajanje vodonika do sada nema.

U daljem tekstu će biti dat detaljni pregled literature sa fokusom na strukturalna i elektrohemijska svojstva pojedinačnih bimetalnih sistema na kojima je ispitivana reakcija izdvajanja vodonika.

1.6.1. Sistem Pd/Au(111)

Rast slojeva Pd-a elektrohemijski deponovanog na Au(111) je široko proučavan. Jedan od prvih radova vezanih za morfologiju slojeva Pd-a deponovanih na monokristalima zlata objavljen je pre više od 20 godina [26]. Epitaksijalni rast Pd-a na Au(111) po Stranski-Krastanov mehanizmu je primećen do debljine od nekoliko slojeva, nakon čega počinje formiranje grubljeg polikristalnog depozita. Razlika u konstantama rešetki dva metala od oko 5 % je dovoljno mala za epitaksijalni rast, ali i dovoljno velika da značajno utiče na katalitička svojstva Pd/Au(111) struktura putem geometrijskog efekta. Detaljnija studija o rastu elektrohemijski deponovanih slojeva Pd-a na Au(111) potvrdila je Stranski-Krastanov mehanizam rasta. Pored toga je zaključeno da se, iako pri višim pokrivenostima dolazi do formiranja grubljeg depozita, strukture koje se sastoje od 2 do 10 MS Pd-a elektrodeponovanog na Au(111) mogu koristiti kao odlična zamena za Pd(111) elektrode [27]. Studije u kojima su za elektrodepoziciju Pd-a korišćeni rastvori Pd-soli sa različitim kontra-annjonima su pokazale da se u svimim slučajevima postiže dvodimenzionalni rast epitaksijalnih slojeva depozita [28, 29]. Epitaksijalni rast slojeva Pd-a na Au(111) je potvrđen i drugim tehnikama, kao što je površinska difrakcija X zraka [30].

Procesi adsorpcije i apsorpcije vodonika su takođe ispitani na Pd/Au(111) bimetalnim elektrodama. Poznato je da grupa metala platine ima sposobnost da adsorbuje vodonik na potencijalima pozitivnijim od početnog potencijala za izdvajanje

vodonika. Ova pojava se naziva depozicija pri podpotencijalima (UPD), a tako adsorbovani H je jako vezan za elektrodnu površinu i u literaturi se najčešće označava sa H_{upd} . Bitno je naglasiti da su jako adsorbovane H_{upd} čestice neaktivne u reakciji izdvajanja vodonika. Poznato je da na Au ne dolazi do adsorpcije H_{upd} , dok je na Pd elektrodama adsorpcija H_{upd} maskirana dominantnim proces adsorpcije vodonika. Stoga, epitaksijalni rast Pd na Au(111) je veoma bitan, jer je pokazano da na ovakvim površinama do adsorpcije vodonika dolazi tek pri pokrivenostima od 3 MS i većim [26, 28, 29], tako da je praćenje procesa adsorpcije vodonika na Pd(111) slojevima moguće. Pokazano je da na sistemu Pd/Au dolazi do adsorpcije H_{upd} čestica, kao i da na odigravanje ovog procesa značajno utiču zlatni supstrat i struktura Pd depozita. [31-34].

Pd/Au sistem sa različitim pokrivenostima se pokazao kao izrazito dobar elektrokatalizator za reakciju izdvajanja vodonika [35-51]. Brojne studije su pokazale da se depozicijom Pd-a na monokristalne zlatne elektrode dobijaju bimetalne strukture značajno aktivnije za ovu reakciju u odnosu na supstrat [35]. Depozicijom Pd-a pri pokrivenostima ispod 1 MS na stepenastim monokristalima zlata (Au(332) i Au(665)) se dobijaju veoma aktivne bimetalne elektrode za izdvajanje vodonika [36]. Zapaženo je da aktivnost takvih bimetalnih elektroda ne zavisi od pokrivenosti u rasponu od 0.3 do 0.8 MS, dok depozicija preko 1 MS Pd-a dovodi do značajnog smanjenja aktivnosti za izdvajanje vodonika. Ovakav trend je objašnjen posebnom pogodnošću aktivnih mesta Pd za ovu reakciju, čiji se broj ne menja značajno sa porastom pokrivenosti Pd-om sve dok se ne završi potpuna dekoracija stepenica. Drastično smanjenje elektrokatalitičke aktivnost ovih struktura sa povećanjem pokrivenosti Pd-om iznad jednog MS je protumačeno potrebom za postojanjem mešovitim aktivnih mesta na površini na kojima su zlatna podloga i depozit Pd-a u direktnom kontaktu. Alternativno objašnjenje je i efekat prelivanja, koji bi se na Pd/Au(*hkl*) strukturama mogao objasniti odigravanjem adsorpcije vodonika samo na Pd ostrvima pri nižim prenapetostima. Usled ograničenog broja mesta za adsorpciju na depozitu, pokrivenost vodonikom će ubrzo porasti i vodonik će zauzeti celu dostupnu površinu Pd-a, nakon čega dolazi do *prelivanja* vodonika sa nanoostrva Pd-a na površinu zlata, čime se oslobađaju mesta za dalju adsorpciju vodonika na Pd ostrvima. Paralelna studija rađena je i na monokristalu Au(111) [37], pri čemu su dobijeni slični rezultati po kojima su površine sa nižim pokrivenostima Pd-om aktivnije za reakciju izdvajanja vodonika. Treba napomenuti da

su u ovoj studiji pripremljene bimetalne elektrode sa izrazito niskim pokrivenostima Pd-om, počevši od 3 % MS pa naviše, koje su značajno aktivnije od struktura sa pokrivenostima većim od 1 MS. Elektronski i geometrijski efekat su označeni kao razlog za aktivnost Pd/Au(111) elektroda sa nižim pokrivenostima, kao i mogućnost efekta prelivanja. Ispitivanje zavisnosti aktivnosti za izdvajanje vodonika od debljine Pd sloja na Au(111) je pokazalo da se pri pokrivenosti od 2 MS dobija najmanje aktivna bimetalna Pd/Au(111) elektroda za ovu reakciju, dok je najveća aktivnost primećena pri pokrivenosti od 0.5 MS i pripisana je postojanju mešovityh Pd/Au mesta koja slabije vezuju vodonik, koji u skladu sa Sabatijeovim principom lakše reaguje u sledećem koraku [38]. Izdvajanje vodonika je ispitano i na legurama Pd/Au sa različitim udelima Pd:Au, pri čemu je pokazano da su najaktivnije legure sa udelom Pd od od 10 do 30 %. Ovakvo zapaženje je što je protumačeno najvećim prisustvom atoma Pd okruženih atomima Au koji predstavljaju aktivne centre za reakciju izdvajanja vodonika [39]. Izdvajanje vodonika je proučavano i na Pd/Au(111) elektrodama sa veoma niskim pokrivenostima [40]. Priprema ovakih nanostruktura je izvedena uranjavanjem monokristala Au(111) tokom različityh vremena u rastvor Pd-a koji ne sadrži hloridne jone na višem potencijalu od potencijala pri kojem dolazi do depozicije pod potencijalom, što je rezultovalo izrazito niskim pokrivenostima, koje su iznosile između 0.01 MS i 0.2 MS. Katalitička aktivnost ovakvih Pd/Au(111) struktura za izdvajanje vodonika je bila veoma visoka, što je objašnjeno inkorporacijom malih količina Pd-a ispod Au(111) površine. Inkorporacija Pd-a ispod površine Au(111) potvrđena je i za Pd/Au(111) sistem dobijen fizičkom depozicijom pri višim temperaturama [41]. Povećanje reaktivnosti Pd/Au(111) nanostruktura sa opadanjem pokrivenosti Pd-om je potvrđeno i za reakciju oksidacije vodonika, i protumačeno je uticajem geometrijskog i elektronskog efekta supstrata, kao i učešćem zlatne podloge u reakciji putem efekta prelivanja [42]. Posebno je zanimljiva publikacija na temu aktivnosti izolovanih Pd nanočestica deponovanih na monokristal Au(111) za izdvajanje vodonika [43]. Najmanje Pd čestice su pokazale najveću reaktivnost, što je pripisano izraženijem uticaju geometrijskog i elektronskog efekta supstrata na čestice manjih dimenzija. Objasnjenje zavisnosti aktivnosti Pd nanočestica od dimenzija bi se moglo naći i u formiranju neke vrste legure Pd/Au tokom pripreme ovakvih nanostruktura, pri čemu

udeo zlata raste sa povećanjem dimenzija nanočestica i rezultuje smanjenjem aktivnosti za izdvajanje vodonika [44].

Brojni teorijski radovi o aktivnosti sistema Pd/Au(111) za reakciju izdvajanja vodonika su pokušali da daju doprinos boljem razumevanju katalitičkog efekta ovih nanostrukture. Ispitana je reaktivnost tankih Pd slojeva i klastera Pd na monokristalima zlata korišćenjem DFT proračuna [45-48]. Rezultati dobijeni ovim kalkulacijama su ponovo naglasili uticaj elektronskog efekta i geometrijskog efekta zlatne podloge usled ekspanzije kristalne rešetke Pd-a na katalitička svojstva ovih nanostrukture. Analizom izračunatih energija adsorpcije vodonika je zaključeno da elektronski efekat podloge značajno doprinosi svojstvima Pd/Au(111) sistema do pokrivenosti od 2 MS Pd-a, dok nakon toga uticaj ima samo geometrijski efekat [45, 46]. Reaktivnost klastera Pd nanetih na Au(111) za izdvajanje vodonika je takođe proučavana sa teorijskog aspekta [47]. Pdn/Au(111) klasteri pokazali su slabiju interakciju sa adsorbovanim vodonikom u poređenju sa epitaksijalnim Pd/Au(111) slojevima, što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima po kojima strukture sa 2 MS Pd na Au(111) pokazuju najnižu aktivnost za izdvajanje vodonika [38]. Dobro slaganje eksperimentalnih i teorijskih rezultata na temu izdvajanja vodonika na monosloju Pd-a deponovanom na različite monokristale, uključujući u Au apostrofirano je u referenci [48]. Pokazano je da postoji direktna veza između energije adsorpcije vodonika i centra *d*-trake monosloja paladijuma deponovanog na različite supstrate. U slučaju pokrivenosti od 1 MS Pd-a na Au(111), ova veza je izrazito jaka, što ovakve strukture čini dobrim ali ne i idealnim elektrokatalizatorima za izdvajanje vodonika. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Au(111) nanostrukturama pri pokrivenostima u opsegu od 0.02 do 0.95 MS je proučavana sa teorijskog aspekta [49]. Izračunavanje energija adsorpcije vodonika na različitim Pd/Au(111) nanostrukturama je pokazalo da su za ovaj proces najpogodniji Pd dimeri i veći Pd klasteri, pri čemu bi najveću aktivnost za izdvajanje vodonika trebalo da pokaže struktura sa pokrivenošću od 0.6 MS Pd. Pri pokrivenostima nižim od 0.15 MS aktivnost bi trebalo da značajno opada usled smanjenja broja aktivnih mesta. Suprotnost sa eksperimentalnim rezultatima, posebno sa referencom [40], je objašnjena mogućim nedostacima korišćene simulacije i izuzimanjem uticaja defekata na monoatomske visoke Au stepenice na aktivnost za izdvajanje vodonika pri izrazito niskim pokrivenostima Pd-om. Preko energija adsorpcije vodonika je pokazano da bi

struktura koja se sastoji od Pd klastera sa tri atoma na Au(111) trebalo da bude izrazito aktivna za izdvajanje vodonika [50]. Apostrofirana je činjenica da bi, pored promena u *d* traci, i promene u *sp* trakama deponovanog Pd-a usled interakcije sa zlatnim supstratom mogle imati uticaja na elektrokatalitička svojstva takvih nanostruktura. Važnost razlikovanja aktivnih i neaktivnih vodoničnih čestica adsorbovanih na elektrodnoj površini tokom je naglašena u teorijskoj studiji o izdvajanju vodonika na različitim monokristalnim bimetalnim površinama, među kojima je i Pd/Au(111) [51]. Razmatranjem energija adsorpcije aktivnih vodoničnih čestica, autori su pokazali da su za ovaj proces energetski pogodniji Pd klasteri deponovani na Au(111) nego pun MS Pd, što je saglasno sa eksperimentalnim rezultatima po kojima je kontakt zlata i paladijuma ključan za reakciju izdvajanja vodonika na Pd/Au strukturama.

Na osnovu predstavljene literature na temu sistema Pd/Au(111) može se izvući sledeći rezime. Slojevi Pd-a prate epitaksijalni rast na monokristalu Au(111). Na elektrohemijaska i katalitička svojstva Pd/Au(111) struktura za reakciju izdvajanja vodonika značajan uticaj imaju geometrijski i elektronski efekat supstrata. U pogledu reakcije izdvajanja vodonika, najveću aktivnost su pokazale Pd/Au(111) bimetalne površine sa pokrivenostima nižim od 1 MS, što ukazuje na potrebu mešovitih Pd/Au aktivnih mesta za ovu reakciju. Ovakva aktivnost objašnjena je kombinacijom geometrijskog efekta usled naprezanja kristalne rešetke sloja Pd-a i elektronskog efekta zlatnog supstrata, dok neki autori pominju i doprinos efekta preliivanja. Kao objašnjenje primećenog katalitičkog efekta, pomenuta je i mogućnost inkorporacije Pd-a ispod površine Au(111).

Spontana depozicija do sada nije korišćena za pripremu Pd/Au struktura čija su elektrokatalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika ispitivana. Imajući to u vidu, kao i činjenicu da se tom metodom lako pripremaju bimetalne strukture sa nižim pokrivenostima, ova tehnika je odabrana za dobijanje Pd/Au(111) bimetalnih struktura.

1.6.2. Sistem Rh/Au(111)

Rast slojeva Rh na Au(111) je proučavan od strane nekoliko autora. Depozicija Rh na Au(111) je vršena naparavanjem u sistemu visokog vakuuma, i pokazano je da pri sobnoj temperaturi rast slojeva Rh prati Folmer-Veberov mehanizam, dok pri

visokim temperaturama Rh ostrva rastu putem mehanizma koji podrazumeva izmeštanje atoma supstrata [52]. Elektrohemijska depozicija je primenjena za dobijanje Rh/Au(111) struktura, i konstantovano je da se rast epitaksijalnih slojeva Rh odvija putem Stranski-Krastanov mehanizma. Epitaksijalni rast Rh na Au(111) je omogućen relativno malom razlikom u konstantama rešetaka od 8%. Činjenica da se adsorpcija H_{upd} odigrava na Rh, ali ne i na Au, je iskorišćena za potvrdu epitaksijalnog rasta Rh na Au(111) cikličnom voltametrijom, kojom je pokazano da površine sa pokrivenošću do 3 MS Rh pokazuju osobine identične monokristalu Rh(111). Sa daljim povećanjem debljine sloja Rh dolazi do promena u elektrohemijskim karakteristikama, što je posledica formiranja grubljeg depozita. Važno je napomenuti da su ciklični voltamogrami ukazali na to da je, već pri niskim pokrivenostima od oko 0.1 MS, reakcija izdvajanja vodonika katalizovana na Rh/Au(111) nanostrukturama [53]. Sličan trend u rastu Rh slojeva je primećen pri elektrodepoziciji Rh na monokristal Au(100) i polikristalno zlato [54].

Obzirom na oskudnost literature, može se reći da je eksperimentalno ispitivanje katalitičkih svojstava Rh/Au sistema za elektrohemijske reakcije od važnosti još uvek na početku. Eksperimentalnih studija na temu aktivnosti ovog sistema za reakciju izdvajanja vodonika nema, što je posebno interesantno imajući u vidu teorijske kalkulacije koje su apostrofirale sistem Rh/Au(111) kao veoma aktivan za ovu reakciju [51,55]. U ovim publikacijama je naglašena važnost uzimanja u obzir činjenice da su dve različite vrste adsorbovanih vodoničnih čestica prisutne na elektrodnoj površini tokom reakcije izdvajanja vodonika. Izračunavanjem energije adsorpcije za obe vrste vodoničnih čestica na različitim monokristalnim i bimetalnim elektrodama je pokazano da bi sistem Rh/Au(111) trebalo da poseduje izrazitu elektroaktivnost za reakciju izdvajanja vodonika. Stupnjevi adsorpcije vodoničnog intermedijera i formiranje molekula vodonika putem hemijske rekombinacije bi na ovim površinama trebali da budu izrazito brzi [51]. Detaljnije teorijsko proučavanje izdvajanja vodonika na Rh/Au(111) nanostrukturama je obuhvatilo rast i stabilnost Rh slojeva na Au(111), adsorpciju vodonika kao i kinetiku reakcije [55]. Što se tiče rasta depozita Rh na Au(111), teorijska predviđanja su dala rezultate koji su u skladu sa eksperimentalnim rezultatima, prema kojima u vakuumu slojevi Rh na Au(111) prate Folmer-Weberov mehanizam nukleacije u vidu klastera [52]. Nasuprot tome, već je rečeno da u vodenoj

sredini, Rh slojevi rastu epitaksijalno na Au(111) [53], što je objašnjeno stabilizacijom slojeva Rh prisustvom elektrolita. Adsorpcija obe vrste vodoničnih čestica prisutnih na elektrodoj površini tokom reakcije je takođe detaljno ispitana u ovoj studiji. Pokazano je da na monokristalu Rh(111) dolazi do formiranja monosloja H_{upd} čestica, što je zapaženo i eksperimentalno [56, 57], i da na takvoj površini zatim dolazi do adsorpcije reaktivnih H čestica. Za jako adsorbovani H_{upd} , prvi sloj Rh je najreaktivniji, pri čemu je energija adsorpcije niža nego na Rh(111) i istog reda veličine kao za Pt(111). U slučaju reaktivnih H čestica je pokazano da je energija adsorpcije na Rh/Au(111) površinama egzotermna (za razliku od energije adsorpcije na Rh(111)), što znači da bi ove nanostrukture trebale da budu odlični katalizatori za izdvajanje vodonika. Što se tiče kinetike reakcije izdvajanja vodonika, pokazano je da je Folmerov stupanj na Rh/Au(111) sa 1 MS Rh-a gotovo izoenergetski, što je prema Sabatijeovom principu veoma pogodno. Prema teorijskim kalkulacijama i Tafelov stupanj bi takođe trebao da bude veoma brz na Rh/Au(111) nanoelektrodama, slično kao i na platini. Izuzetna katalitička svojstva koja bi Rh/Au(111) sistem trebao da poseduje za reakciju izdvajanja vodonika pripisana su geometrijskom efektu, kao i jakom elektronskom efektu supstrata. Kombinacija geometrijskog i elektronskog efekta je optimalna pri pokrivenosti od 1 MS Rh-a, što takvu Rh/Au(111) nanostrukturu čini izuzetno reaktivnom za reakciju izdvajanja vodonika [55]. Treba napomenuti da je razlika u konstantama rešetaka od 8 % u slučaju Au(111) i Rh(111) veća nego razlika u slučaju Au(111) i Pd(111) od 5 %, i samim tim dovodi do izraženijeg geometrijskog efekta.

Imajući u vidu nedostatak eksperimentalnih podataka o elektrokatalizi reakcije izdvajanja vodonika na Rh/Au sistemu, kao i predstavljene teorijske radove [51, 55], veoma je izazovno ispitati katalitička svojstva sistema Rh/Au(111) dobijenog spontanom depozicijom. Pri tome, treba naglasiti da u teorijskim studijama nisu razmatrane strukture sa pokrivenostima nižim od 1 MS Rh, koje bi mogle biti još aktivnije usled izraženijeg uticaja geometrijskog i elektronskog efekta supstrata.

1.6.3. Sistem Pd/Pt(poly)

Prve studije na temu rasta slojeva Pd na monokristalima Pt(*hkl*) pojavile su se još ranih devedesetih godina prošlog veka. Pt i Pd se nalaze u istoj grupi periodnog

sistema, i imaju gotovo jednake konstante rešetke koje se razlikuju samo za 1%, tako da se može očekivati epitaksijalni rast slojeva Pd na Pt(*hkl*). Elektrohemijском karakterizacijom je zaključeno da se spontanom depozicijom Pd-a na Pt(111) formiraju epitaksijalni slojevi Pd [58]. Epitaksijalni rast slojeva Pd na Pt(111) je potvrđen i u slučaju drugačije pripreme bimetalnih elektroda [59, 60]. Kombinacijom elektrohemijskih i neelektrohemijskih tehnika je pokazano da se depozicijom Pd-a na Pt(111) u uslovima ultra viskog vakuuma postiže rast sloj po sloj [61]. Na osnovu elektroanalitičke karakterizacije slojeva Pd elektrohemijski deponovanih na Pt(111) i Pt(100), zaključeno je da barem prva dva ili tri sloja Pd-a rastu epitaksijalno na platinskim monokristalima, ako ne i pseudomorfnu [62]. Formiranje pseudomorfno sloja Pd na Pt(111) je potvrđeno i u drugim publikacijama korišćenjem različitih tehnika, kao što su površinsko rasejavanje X zraka, mikroskopija atomskih sila ili skenirajuća tunelujuća mikroskopija [63-68].

Bimetalne Pd/Pt površine, pripremljene na različite načine, pokazale su dobra katalitička svojstva za reakciju izdvajanja vodonika. Ispitana je aktivnost epitaksijalnih slojeva Pd na Pt(111) za reakciju izdvajanja vodonika i reverzibilnu reakciju oksidacije vodonika [64]. Sistem Pd/Pt(111) je pokazao bolju aktivnost za reakcije izdvajanja i oksidacije vodonika nego osnovna Pt(111) površina, što je protumačeno promenama u energiji adsorpcije aktivnih i neaktivnih vodoničnih čestica koje se nalaze na površini elektrode tokom odigravanja ovih reakcija. Analiza cikličnih voltamograma je pokazala da se na Pt(111) površini adsorbuje samo 0.66 MS H_{upd} čestica, dok je na Pd/Pt(111) prisutan pun MS H_{upd} . Na osnovu toga bi se moglo očekivati da će Pd/Pt(111) površina biti manje aktivna za ispitane reakcije od Pt(111), usled većeg stepena blokiranosti površine adsorbovanim neaktivnim H_{upd} česticama. Eksperimentalno je pokazano da je situacija potpuno suprotna, što je protumačeno boljom interakcijom između Pd/Pt(111) površine i neaktivnih H_{upd} čestica, koja dovodi do efikasnijeg izmeštanja u podpovršinska mesta i oslobađanja aktivnih površinskih centara za adsorpciju vodoničnog intermedijera. Tehnika galvanske izmene na bakarnom supstratu je upotrebljena za pripremu Pd/Pt elektrode sa različitim udelima Pd:Pt, na kojima je dalje izučavana elektrokataliza izdvajanja vodonika [69]. Aktivnost za izdvajanje vodonika je ispitana na samom bakarnom supstratu, na Pd i Pt elektrodama pripremljenim tehnikom galvanske izmene, kao i na Pd/Pt mešovitim strukturama, koje su se pokazale kao

najaktivnije za ovu reakciju. Poboľšanu aktivnost autori su pripisali sinergetskom efektu, do kojeg dovode promene elektronskih svojstava jednog metala usled prisustva drugog metala. Takođe, autori su apostrofirali i geometrijski efekat, koji podrazumeva promenu aktivne površine i povećanje broja defekata i aktivnih centara, kao mogući uzrok poboľšane katalize. Pd/Pt nanočestice nanete na volfram-karbidni nosač sa različitim odnosima Pd:Pt su sintetisane metodom naizmečnog mikrotalasnog zagrevanja (*Intermittent microwave heating*) [70]. Ovako dobijene nanostrukture pokazale su bolju elektroaktivnost za izdvajanje vodonika u odnosu na sistem koji se sastojao samo od Pt nanočestica na istoj podlozi, što je objašnjeno poboľšanom interakcijom vodoničnih čestica i elektrodne površine usled prisustva Pd-a.

Reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(111) je ispitana i sa teorijskog aspekta [71]. Teorijski rezultati su u saglasnosti sa rezultatima objavljenim u referenci [64], po kojima se neaktivni H_{upd} lakše adsorbuje na Pd/Pt(111) nego na Pt(111) površinu, i efikasnije raspoređuje u podpovršinska mesta. Autori su predložili da aktivne i neaktivne H čestice zauzimaju različita adsorpciona mesta na površini Pd/Pt(111).

Do sada nije ispitana elektroaktivnost bimetalnih Pd/Pt struktura dobijenih spontanom depozicijom za reakciju izdvajanja vodonika. Osim toga, prisutan je i nedostatak rezultata za izdvajanje vodonika u alkalnoj sredini na ovom sistemu. Stoga, elektrokataliza izdvajanja vodonika će biti ispitana na Pd/Pt(poly) sistemu dobijenom spontanom depozicijom i u kiseloj i u alkalnoj sredini.

1.6.4. Sistem Rh/Pt(poly)

Rast slojeva Rh na monokristalima Pt(*hkl*) izučavan je od strane većeg broja autora. Usled razlike u konstantama rešetaka Rh i Pt od oko 4-5%, epitaksijalni rast je očekivan. Svojstva Rh slojeva deponovanih evaporacijom u vakuumu na Pt(111) pri različitim temperaturama su ispitivana [72]. Frenk van der Mervov mehanizam rasta pseudomorfni Rh ostrva je primećen pri temperaturama nižim od 400 K, dok pri višim temperaturama dolazi do odstupanja od ovakvog rasta i formiranja grubljih Rh struktura. Pokazano je i da elektrodepozicijom Rh na različite monokristale Pt dolazi do formiranja epitaksijalnih slojeva Rh [73]. Različitim tehnikama je potvrđen epitaksijalni

rast Rh na Pt(111) [74]. Ciklična voltametrijia je ukazala na to da prvi MS Rh na Pt(111) ima potpuno drugačija elektrohemijiska svojstva od monokristala Rh, što ukazuje na jak elektronski uticaj podloge platine koji se smanjuje sa povećanjem pokrivenosti. Proučavanjem procesa oksidacije slojeva Rh elektrodeponovanih na Pt(poly) različitim tehnikama je pokazano da se takvom depozicijom može postići različita pokrivenost polikristalne Pt slojevima Rh, koja je varirala od 0.5 do 4.5 MS [75]. U slučaju visokih pokrivenosti, ciklični voltamogrami bimetalnih površina su pokazivali osobine masivnih Rh elektroda, dok za niže pokrivenosti uticaj platinskog supstrata je i dalje bio prisutan, što je ponovo potvrda uticaja pokrivenosti na jačina elektronskog i geometrijskog efekta supstrata. Rh/Pt(poly) elektrode su pripremane i putem jonizacije prethodno adsorbovanog vodonika [76]. Pri nižim pokrivenostima, ciklični voltamogrami Rh/Pt(poly) elektroda pokazivali su svojstva oba konstitutivna metala, dok je produženje vremena depozicije, odnosno povećanje pokrivenosti, rezultovalo eliminacijom uticaja platinskog supstrata.

Iako su depozicija slojeva Rh na Pt, i katalitička svojstva Rh/Pt struktura za oksidaciju malih organskih molekula dosta ispitivana, zanimljivo je da nema podataka o elektroaktivnosti ovog sistema za reakciju izdvajanja vodonika. Nedostatak literature je još interesantniji ako se ima u vidu da oba metala spadaju među najaktivnije za izdvajanje vodonika, i predstavlja poseban motiv za ispitivanje elektrokatalitičkih svojstava sistema Rh/Pt(poly) dobijenog spontanom depozicijom za reakciju izdvajanja vodonika.

1.6.5. Sistem Rh/Pd(poly)

Eksperimentalni podaci o strukturnim, elektrohemijiskim i katalitičkim karakteristikama Rh/Pd sistema su veoma oskudni. Na temu elektroaktivnosti ovog sistema za reakciju izdvajanja vodonika dostupne su samo teorijske publikacije [51, 55], dok eksperimentalnih studija nema.

Za sistem Rh/Pd, kao i za prethodno opisane sisteme gde je rodijum korišćen kao depozit (Rh/Au i Rh/Pt), do sada nema eksperimentalnih podataka o katalitičkim svojstvima za reakciju elektrohemijiskog izdvajanja vodonika. U slučaju Pd ovaj nedostatak je nešto razumljiviji, ako se imaju u vidu komplikovana priprema

monokristala Pd i adsorpcija vodonika koja umnogome otežava izučavanje raznih procesa, a posebno reakcije izdvajanja vodonika. Sa druge strane, reakciji izdvajanja vodonika na Rh/Pd sistemu je poklonjena pažnja sa teorijskog aspekta. DFT kalkulacije bi sistem Rh/Pd(111) trebao da poseduje visoku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika [51, 55], koja se zasniva na istim principima kao i predviđena aktivnost sistema Rh/Au(111). Izračunavanjem energija adsorpcije aktivnih i neaktivnih H čestica je pokazano da je na Rh/Pd(111) elektrodama adsorpcija obe vodonične čestice energetski veoma pogodna. Teorija je pokazala da bi stupnjevi adsorpcije i hemijske rekombinacije tokom izdvajanja vodonika na ovim površinama trebalo da budu veoma brzi, što ukazuje da bi sistem Rh/Pd(111) trebao da bude izvrstan elektrokatalizator za reakciju izdvajanja vodonika [51]. Zbog toga, autori reference [51] su se u posebnoj publikaciji detaljnije posvetili ovom sistemu [55]. Prvo je ispitana stabilnost slojeva Rh na Pd(111), gde je pokazano da bi usled razlike od samo 4 % između konstanti rešetki Rh(111) i Pd(111) slojevi Rh na Pd trebalo da su stabilni. Obzirom da nema eksperimentalnih podataka na temu rasta slojeva Rh na monokristalima Pd, pretpostavka je da u vodenim rastvorima slojevi Rh rastu epitaksijalno na Pd(111) kao posledica stabilizacije usled prisustva vode, kao i u slučaju Rh/Au(111). Na osnovu energetike adsorpcije reaktivnih vodoničnih čestica, Rh/Pd(111) sa 1 MS pokrivenosti bi trebao da bude odličan elektrokatalizator za izdvajanje vodonika. Teorijskim proračunima je pokazano da je elektronski efekat supstrata na deponit uticajan samo na prvi MS deponovanog Rh, dok od drugog MS dominira geometrijski efekat uzrokovan ekspanzijom rešetke depozita. Analizirana je i kinetika izdvajanja vodonika na Rh/Pd sistemu, gde je pokazano da bi Folmerov stupanj trebao da bude jako brz sa energijom aktivacije nešto višom, ali istog reda veličine kao i na Pt(111).

Nedostatak eksperimentalne provere teorijski predviđene visoke aktivnosti Rh/Pd sistema za izdvajanje vodonika je iznenađujuć. Sa druge strane, zanimljivo je spomenuti da je elektrosorpcija vodonika izučavana na Rh/Pd legurama [77-81]. Ovaj sistem predstavlja izuzetak od opšteg pravila po kome legiranje Pd-a sa drugim elementima koji ne apsorbuju vodonik dovodi do smanjenja količine apsorbovanog vodonika. Legure sa do 20 % udela Rh apsorbuju više vodonika od čistog Pd-a, pri čemu se maksimum adsorpcije vodonika dobija pri udelu Rh od oko 6-7%. Kao i u slučaju teorijski predviđene aktivnosti Rh/Pd sistema za izdvajanje vodonik, ovaj

fenomen je protumačen elektronskim efektom usled prisustva Rh, kao i promenama u geometriji kristalne rešetke i elastičnim svojstvima.

Obzirom na optimistične teorijske studije i nedostatak eksperimentalnih rezultata, ispitivanje Rh/Pd sistema kao elektrokatalizatora za izdvajanje vodonika je veoma izazovan zadatak. Katalitička svojstva Rh/Pd(poly) elektroda, dobijenih spontanom depozicijom, za reakciju izdvajanja vodonika će biti ispitana u kiseloj i alkalnoj sredini.

2. Eksperimentalni deo

Eksperimentalna procedura vezana za pripremu, površinsku i elektrohemijsku karakterizaciju, kao i ispitivanje katalitičkih svojstava bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika biće opisana u ovom poglavlju. Proces spontane depozicije je praćen promenom potencijala otvorenog kola. Površinske osobine bimetalnih struktura su okarakterisane mikroskopijom atomskih sila, dok su za ispitivanje elektrohemijskih i elektrokatalitičkih svojstava bimetalnih elektroda korišćene klasične elektrohemijske tehnike.

2.1. Priprema radnih elektroda

Kao radne elektrode, odnosno supstrati za spontanu depoziciju Pd ili Rh, korišćeni su monokristal Au(111) oblika cilindra prečnika 12 mm i visine 3 mm (MaTeck), i rotirajuće Pt(poly) i Pd(poly) disk elektrode prečnika 5 mm (Pine Instruments).

Pred svaki eksperiment, radne elektrode su elektrohemijski polirane u cilju dobijanja čistih elektrodnih površina. Kada su kao radne elektrode korišćeni Au(111) ili Pt(poly), elektrohemijsko poliranje je podrazumevalo oksidaciju elektrodne površine na visokim potencijalima (oko 2.3 V) u rastvoru 1 M HClO₄, čime se uklanjaju eventualno prisutne nečistoće. Formirani oksid se potom rastvara uranjanjem elektrode u 10% rastvor HCl na potencijalu otvorenog kola. Krajnji stupanj tokom elektrohemijskog poliranja je intenzivno izdvajanje vodonika na površini elektrode u rastvoru 1 M HClO₄, kojim se postiže pre svega uklanjanje hloridnih anjona zaostalih tokom rastvaranja oksida u 10% HCl, kao i eventualno zaostalih nečistoća. Svi koraci su ponavljani nekoliko puta uzastopno u okviru svake pojedinačne pripreme radi temeljnog čišćenja elektroda. Elektrohemijsko poliranje Pd(poly) elektrode je vršeno u bezvodnom rastvoru 0.5 M LiCl i 0.2 M Mg(ClO₄)₂ u metanolu pri potencijalima od 50.0 V [82]. Ovakav način pripreme se primenjuje za Pd(poly) da bi se izbeglo formiranje visokovalentnih teško rastvornih oksida i apsorpcija vodonika, što dovodi do izraženog hrapavljenja elektrodne površine.

Nakon opisanog elektrohemijskog poliranja, priprema monokristala zlata je obuhvatala i žarenje u plamenu butana, u cilju postizanja dobre orijentacije i sagorevanja eventualno zaostalih nečistoća. Žarenje nije bilo moguće u slučaju Pt(poly) i Pd(poly), obzirom da su ove elektrode utisnute u teflonski nosač.

Verifikacija čistoće pripremljenih radnih elektroda je vršena pre svakog eksperimenta cikličnom voltametrijom u osnovnom kiselom (0.5 M H₂SO₄) ili baznom (0.1 M NaOH) rastvoru. U slučaju kada bi provera pokazala da površina radne elektrode nije dovoljno čista, pristupalo se ponovljenom elektrohemijskom poliranju (i žarenju u slučaju Au(111)).

2.2. Spontana depozicija

Spontana depozicija je izvođena uranjanjem radnih elektroda u deponujuće rastvore Pd-a ili Rh-a tokom odabranih vremena na potencijalu otvorenog kola. Odmah nakon završetka depozicije, zaostali rastvor je uklanjan sa površine elektrode temeljnim ispiranjem Milli-pure vodom, kako se depozicija ne bi nastavljala duže od planiranog vremena. Proces depozicije je praćen hronopotenciometrijskim merenjem promene potencijala otvorenog kola.

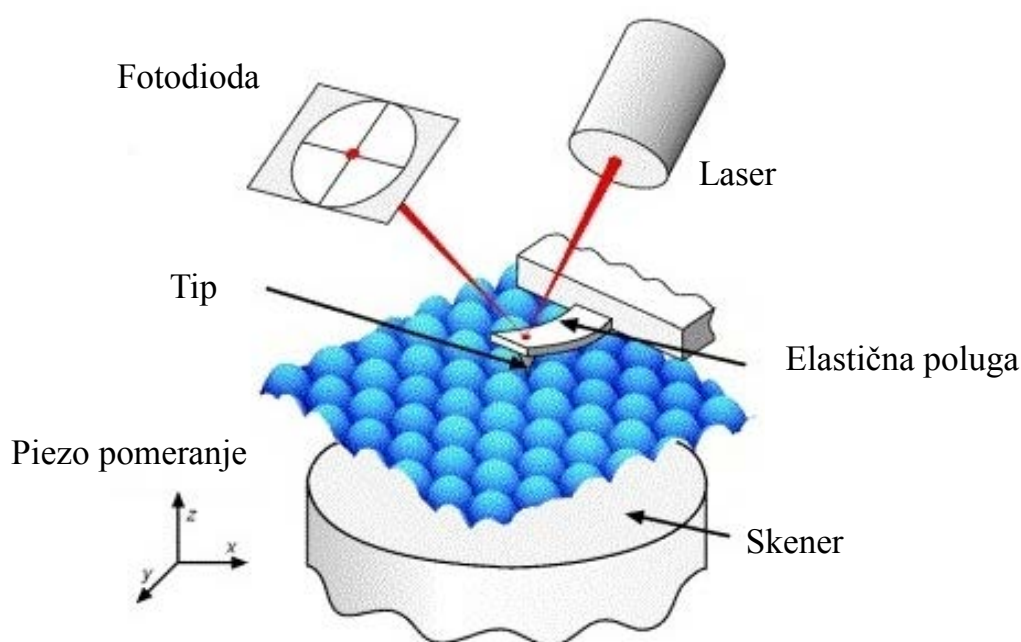
2.3. Karakterizacija bimetalnih elektroda i ispitivanje katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika

Morfologija bimetalnih elektroda okarakterisana je *ex situ* odmah nakon depozicije, tehnikom mikroskopije atomskih sila. Za elektrohemijsku karakterizaciju i ispitivanje katalitičkih osobina modifikovanih elektroda za izdvajanje vodonika su korišćene elektroanalitičke tehnike ciklične i linearne voltametrije.

2.3.1. *Ex situ* karakterizacija bimetalnih elektroda mikroskopijom atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila je veoma moćna tehnika koja pruža uvid u strukturne karakteristike različitih vrsta uzoraka na atomskom nivou. Princip rada

mikroskopa atomskih sila je prikazan na slici 2.1, i zasniva se na skeniranju elastične poluge sa tipom na maloj udaljenosti od uzorka, ili obrnuto, skeniranjem uzorka ispod stacionarnog tipa. Pomeranje uzorka ili tipa u x , y ili z pravcu se vrši pomoću osetljivog piezoelektričnog skenera. U toku skeniranja, na tip deluju privlačne ili odbojne Van der Valsove sile od strane površine uzorka koje izazivaju pomeranje elastične poluge na kojoj se tip nalazi. Pomeranje elastične poluge se detektuje pomoću laserskog zraka koji se odbija od elastične poluge i usmerava na fotodetektor koji ima četiri kvadranta, čime je omogućena detekcija longitudinalnih i lateralnih pomeranja elastične poluge [83-85].



Slika 2.1. Princip rada mikroskopa atomskih sila.

U zavisnosti od interakcija između tipa i površine koje se prate postoji više različitih načina rada u okviru mikroskopije atomskih sila [83-85]:

- Kontaktni način rada pri kome se topografija snima tako što tip klizi preko površine uzorka pri čemu dolazi do njegovog odstupanja od ravnotežnog položaja usled nailaženja na neravnine.
- *Tapkajući* (engl. *Tapping mode*) način rada meri topografiju tako što oscilujuća poluga sa tipom kucka po površini uzorka. Pri rezonantnoj frekvenciji, kruta poluga sa tipom osciluje tako da tip naizmenično dodiruje površinu, odnosno tapka po njoj.

- Bez-kontaktni način rada se zasniva na merenju privlačne Van der Valsove sile između površine i tipa. Kruta poluga osciluje iznad uzorka tako da je tip jako blizu površini, pri čemu se prate promene rezonantne frekvencije ili amplitude poluge. Sile koje se javljaju između tipa i površine uzorka su veoma male, reda veličine pN (10^{-12} N).
- Fazni način rada (engl. *Phase imaging*) pokazuje hemijski kontrast površine mereći razlike u adheziji i viskoelastičnosti čestica prisutnih na površini. Kao što je već rečeno, tokom snimanja topografije *kuckajućim* modom, elastična poluga osciluje rezonantnom frekvencijom i amplituda oscilacije se prati u cilju dobijanja topografije površine uzorka. Kod faznog načina rada se prati fazni pomeraj oscilacije elastične poluge, koji je veoma osetljiv na male varijacije u određenim karakteristikama materijala, kao što su adhezija i viskoelastičnost. Jedna od najbitnijih primena ovog načina rada mikroskopa atomskih sila je praćenje hemijskog kontrasta, koji omogućava uočavanje različitih materijala prisutnih na površini uzorka. Takođe, ovim načinom snimanja slika se mogu otkriti i nečistoće prisutne na površini uzorka. Bitno je napomenuti da se topografske i fazne slike mogu snimati istovremeno.

Imajući u vidu karakteristike ispitivanih bimetalnih površina i opisane načine rada, za karakterizaciju mikroskopijom atomskih sila je kao najpogodniji odabran *tapkajući* način rada, kojim je omogućeno istovremeno snimanje topografskih i faznih slika. Izborom ovog načina snimanja je izbegnuta mogućnost da dođe do narušavanja strukture depozita, kao i do kontaminacije ili tupljenja tipa usled dodira sa površinom uzorka na kojoj se nalaze deponovana metalna ostrva. Topografske slike pružaju uvid u površinske karakteristike bimetalnih elektroda, kao što su raspored i veličina ostrva, dok se sa faznih slika može uočiti hemijski kontrast na površini usled prisustva dva različita metala i njihovom obradom se može izračunati pokrivenost supstrata depozitom. Sa faznih slika se takođe mogu dobiti i drugi važni podaci, kao što su dimenzije ostrva depozita, preferencijalna depozicija i eventualno prisustvo nečistoća.

Merenja su vršena pri ambijentalnim uslovima na instrumentu Multimode Quadrex SPM sa NanoScope IIIe kontrolerom (Veeco Instruments, Inc.) korišćenjem komercijalnog Veeco RFESP AFM tipa (NanoScience Instruments, Inc.). Za obradu i

analizu slika dobijenih mikroskopijom atomskih sila korišćeni su programi Veeco NanoScope III i WSxM [86].

Za karakterizaciju mikroskopijom atomskih sila je korišćen isti monokristal Au(111) kao i u elektrohemijskim merenjima. U slučaju platine i paladijuma, zbog oblika i dimenzija rotirajućih disk elektroda, njihovo montiranje u instrument nije bilo moguće, pa su za ovu svrhu korišćene cilindrične Pt(poly) i Pd(poly) elektrode prečnika 12 mm i visine 3 mm (MaTeck). Pred karakterizaciju mikroskopijom atomskih sila, sve elektrode su pripremane na već opisane načine.

2.3.2. Elektrohemijska karakterizacija bimetalnih elektroda

Ciklična voltametrijia je korišćena za elektrohemijsko karakterisanje bimetalnih površina u rastvorima 0.5 M H₂SO₄ i 0.1 M NaOH. Elektrohemijska merenja su izvođena u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji, gde su Pt žica i Ag/AgCl, 3 M KCl služile kao kontra i referentna elektroda, redom. Sve vrednosti potencijala navedene u tezi su izražene u odnosu na korišćenu referentnu elektrodu.

U slučaju karakterizacije Au(111) i Me/Au(111) (Me=Pd, Rh) elektroda, monokristal zlata je kačen na zlatnu ili platinsku žicu, i postavljan u ćeliju u visećem menisk (*hanging meniscus*) aranžmanu. Tokom ovih eksperimenata, posebna pažnja je posvećena pravilnom formiranju meniska, čime je izbegnut dodir elektrolita sa bočnim ivicama monokristala, kao i sa žicom od platine ili zlata i obezbeđuje se da samo monokristalna površina zlata bude u kontaktu sa elektrolitom. Formiranje ovakvog meniska je olakšano korišćenjem ćelije sa preciznom slavinom. S obzirom da su Pt(poly) i Pd(poly) rotirajuće disk elektrode utisnute u inertni teflon koji se montira na nosač, njihova upotreba nije iziskivala formiranje meniska tokom elektrohemijskih merenja.

Pre snimanja voltamograma, bimetalne elektrode su držane tokom 15 minuta na odabranom potencijalu, u cilju stabilizacije depozita prevođenjem u metalno stanje, i jačim vezivanjem za supstrat. Potencijali za stabilizaciju su birani na osnovu preliminarnih eksperimenata tako da se na njima ne odigravaju elektrohemijski procesi koji bi mogli dovesti do promene strukture depozita. U slučaju karakterizacije Pd/Au(111) elektroda, potencijal za stabilizaciju u kiseljoj sredini je iznosio -0.10 V,

odnosno -0.60 V u alkalnoj sredini u odnosu na referentnu Ag/AgCl, 3 M KCl elektrodu. Za sistem Rh/Au(111) odabrani potencijali za stabilizaciju iznosili su -0.05 V i -0.7 V u kiseloj i alkalnoj sredini, redom. Bimetalne Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektrode su držane na potencijalu od -0.17 V u kiseloj sredini, dok je u alkalnoj sredini izabran potencijal od -0.85 V. Rh/Pd(poly) nanostrukture su stabilizovane na potencijalima od 0.20 V i -0.50 V u kiseloj i alkalnoj sredini, redom.

Elektrohemijska merenja i obrada dobijenih rezultata su izvođeni na potenciostatima Pine Instruments AFCBP1 i Gamry PCI4/300. Kao reprezentativan, u tezi je prikazivan uvek samo prvi voltamogram bimetalnih nanostrukture, kako bi se izbegao uticaj eventualnog rastvaranja i promene strukture depozita cikliziranjem u datim granicama potencijala. Voltamogrami svih osnovnih i bimetalnih elektroda su snimani pri brzini promene potencijala od 50 mVs⁻¹. Vrednosti gustine struje su izražavane u odnosu na geometrijsku površinu radnih elektroda, koje su iznosile 1.13 cm² u slučaju Au(111), i 0.196 cm² za Pt(poly) i Pd(poly) elektrode.

2.3.3. Ispitivanje elektrokatalitičke aktivnosti bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika

Elektrokatalitička svojstva bimetalnih površina za reakciju izdvajanja vodonika su ispitana linearnom voltametrijom u rastvorima 0.5 M H₂SO₄ i 0.1 M NaOH. Ovi eksperimenti su vršeni u odvojenom setu merenja od ciklične voltametrije, kako ne bi dolazilo do promene strukture depozita cikliziranjem. Sa istim ciljem kao i kod ciklične voltametrije, i u ovim eksperimentima je primenjivano držanje bimetalnih elektroda na odabranom potencijalu tokom 15 minuta. Kod Pd/Au(111) sistema, stabilizacija je izvođena na istim potencijalima kao i kod ciklične voltametrije. U slučaju Rh/Au(111) sistema odabrane su vrednosti potencijala od 0.0 V i -0.55 V za kiselu i alkalnu sredinu, redom. Sistemi Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) su stabilizovani na potencijalu od 0.25 V u kiseloj, odnosno -0.40 V u alkalnoj sredini. Za stabilizaciju Rh/Pd(poly) elektroda pred ispitivanje katalitičkog efekta korišćeni su isti potencijali kao i kod elektrohemijske karakterizacije.

Ispitivanje katalitičke aktivnosti bimetalnih nanostrukture za izdvajanje vodonika je izvođeno na istim potenciostatima koji su korišćeni za elektrohemijsku

karakterizaciju. Kao i kod ciklične voltametrije, i ovde je prikazivana uvek samo prva polarizaciona kriva za izdvajanje vodonika na bimetalnim elektrodama. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na osnovnim i bimetalnim elektrodama su snimane pri brzini promene potencijala od 10 mV s^{-1} , a gustine struje su izražavane u odnosu na geometrijsku površinu elektroda.

2.4. Korišćeni rastvori

Za pripremu rastvora za elektrohemijsko poliranje Au(111) i Pt(poly) elektroda korišćene su ultra čiste kiseline HClO_4 (Merck) i HCl (Merck), kao i Milli-pure voda otpornosti $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Za elektrohemijsko poliranje Pd(poly) korišćeni su LiCl (Fisher UK) i $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (Fisher UK) rastvoreni u metanolu (Merck).

Za elektrohemijsku karakterizaciju osnovnih i modifikovanih bimetalnih elektroda korišćeni su sveži rastvori $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ i 0.1 M NaOH . Za pripremu ovih rastvora korišćene su ultra čista H_2SO_4 (Merck) i NaOH (Merck) u obliku ljuspica. Svi rastvori su pravljani sa Milli-Pure vodom. Za deaerizaciju rastvora tokom elektrohemijskih merenja korišćen je azot čistoće 99.999% (Messer).

Za pripremu rastvora iz kojih je vršena spontana depozicija korišćene su soli $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), PdCl_2 (Alfa Aesar), i $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (MaTeck). Za deponovanje, pripremljeni su rastvori $1 \text{ mM PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $1 \text{ mM PdCl}_2 + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ i $1 \text{ mM RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, gde su takođe korišćeni ultra čista sumporna kiselina (Merck) i Milli-pure voda.

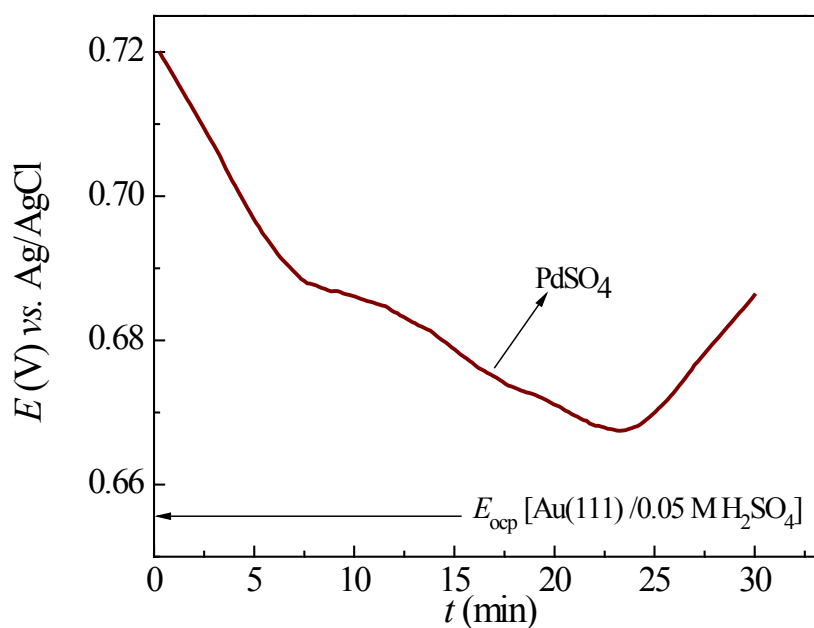
3. Rezultati i diskusija

3.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Au(111)

3.1.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Au(111) u kiseloj sredini

3.1.1.1. Spontana depozicija Pd na Au(111) iz kiselog rastvora sulfatne soli paladijuma

Do spontane depozicije Pd-a na Au(111) dolazi tokom kontakta zlatne elektrode sa rastvorom koji sadrži jone paladijuma na potencijalu otvorenog kola. Hronopotenciometrijska kriva snimljena tokom 30 minuta deponovanja, data na slici 3.1, pokazuje da se odmah nakon uranjanja Au(111) u rastvor 1 mM PdSO₄·2H₂O+0.05 M H₂SO₄ uspostavljaju više vrednosti potencijala otvorenog kola u odnosu na potencijal otvorenog kola zlatne elektrode uronjene u isti rastvor koji ne sadrži Pd²⁺ jone.



Slika 3.1. Hronopotenciometrijska kriva promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Pd na Au(111) iz rastvora 1 mM PdSO₄·2H₂O+0.05 M H₂SO₄.

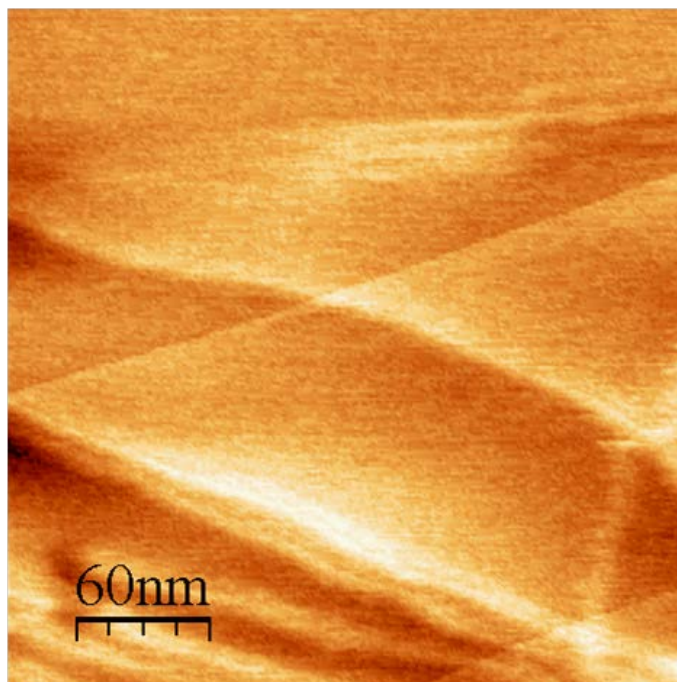
S obzirom da se vrednosti potencijala otvorenog kola poklapaju sa oblasti potencijala u kojoj se odigrava formiranje oksida Pd-a (voltamogrami snimljeni u 0.05 M H₂SO₄ nisu prikazani), može se pretpostaviti da tokom spontane depozicije Pd²⁺ katjoni oduzimaju kiseonik iz sulfatnih anjona, usled čega dolazi do formiranja mešavine metalnih i oksidnih Pd čestica na površini Au(111). Slično je zapaženo i u slučaju spontane depozicije Ru, Os i Pt na Au(111) [87-89]. Iako su promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije relativno male, one ukazuju na to da se saturaciona pokrivenost supstrata depozitom ne postiže za vreme depozicije od 30 minuta.

3.1.1.2. *Ex situ* karakterizacija Au(111) i Pd/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

3.1.1.2.1. *Ex situ* karakterizacija osnovne Au(111) elektrode mikroskopijom atomskih sila

Početak ispitivanja strukturnih osobina svakog bimetalnog sistema podrazumevao je detaljnu karakterizaciju nemodifikovanog supstrata. Odmah nakon pripreme Au(111) elektrode, koja je obuhvatala elektrohemijsko poliranje, žarenje u plamenu butana i hlađenje na vazduhu, monokristal je pažljivo montiran u mikroskop atomskih sila. Na slici 3.2 je predstavljena topografija površine osnovne zlatne elektrode posmatrana mikroskopijom atomskih sila na vazduhu pod *tapkajućim* načinom rada.

Sve poznate karakteristike čistog i dobro orijentisanog monokristala Au(111) se mogu se uočiti na slici 3.2, kao što su velike terase dimenzija od 100 do 200 nm razdvojene monoatomskim stepenicama visine oko 0.20 nm. Na donjem delu slike se može primetiti da su određeni delovi površine stepenastiji sa manjim terasama (10-60 nm). Kvalitet slike i uočavanje bitnih karakteristika površine monokristala zlata ukazuju na to da je odabrani način snimanja adekvatan za karakterizaciju ovog tipa uzoraka.



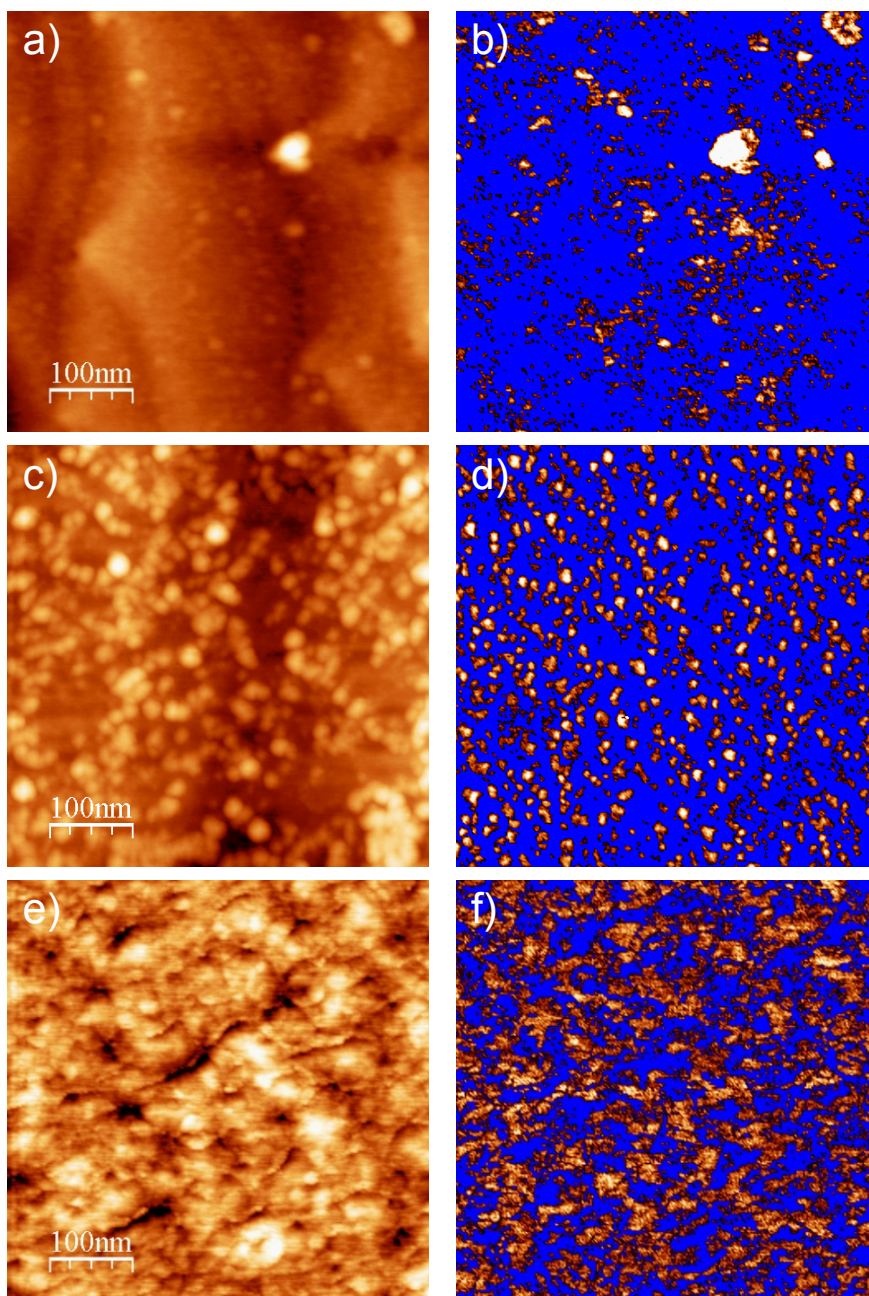
Slika 3.2. Topografska slika (300 nm x 300 nm) površine monokristala Au(111) dobijena mikroskopijom atomskih sila (amplituda 1.0 nm).

3.1.1.2.2. *Ex situ* karakterizacija Pd/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

Topografske i fazne slike bimetalnih Pd/Au(111) površina tokom različitih vremena depozicije iz sulfatne soli paladijuma su date na slici 3.3. Na prvi pogled se može zaključiti da dolazi do ostrvskog rasta depozita Pd-a, kao i da se broj i veličina ostrva povećavaju sa produženjem vremena depozicije.

Na slici 3.3a, koja odgovara topografiji površine Pd/Au(111) elektrode dobijene nakon jednog minuta deponovanja, mogu se prepoznati ostrva Pd na površini Au(111), ali se ne može zaključiti da li dolazi do preferencijalne depozicije na specifičnim površinskim mestima. Poboľšanjem hemijskog kontrasta na odgovarajućoj faznoj slici 3.3b, ostrva Pd se mogu znatno bolje razlikovati od zlatne podloge. Upravo ta osetljivost na hemijski sastav površine omogućava precizno određivanje pokrivenosti supstrata depozitom [90, 91]. Poređenjem pozicije Pd ostrva sa obe slike za vreme depozicije od jednog minuta, može se uvideti da dolazi do blage preferencijalne

depozicije na stepenicama Au(111) monokristala. Pd ostrva su 0.5–10 nm široka i 0.5–1.0 nm visoka, dok je izračunata pokrivenost od 14.5%.



Slika 3.3. Topografija površine Pd/Au(111) nanostruktura (500 nm x 500 nm) (leva kolona) i odgovarajuće fazne slike (desna kolona). Slike odgovaraju Pd/Au(111) elektrodama dobijenim nakon depozicije od: a) 1 minuta (amplituda 3.0 nm); b) 1 minuta (amplituda 2.0°); c) 3 minuta (amplituda 10.0 nm); d) 3 minuta (amplituda 30.0°); e) 30 minuta (amplituda 3.0 nm); f) 30 minuta (amplituda 3.0°).

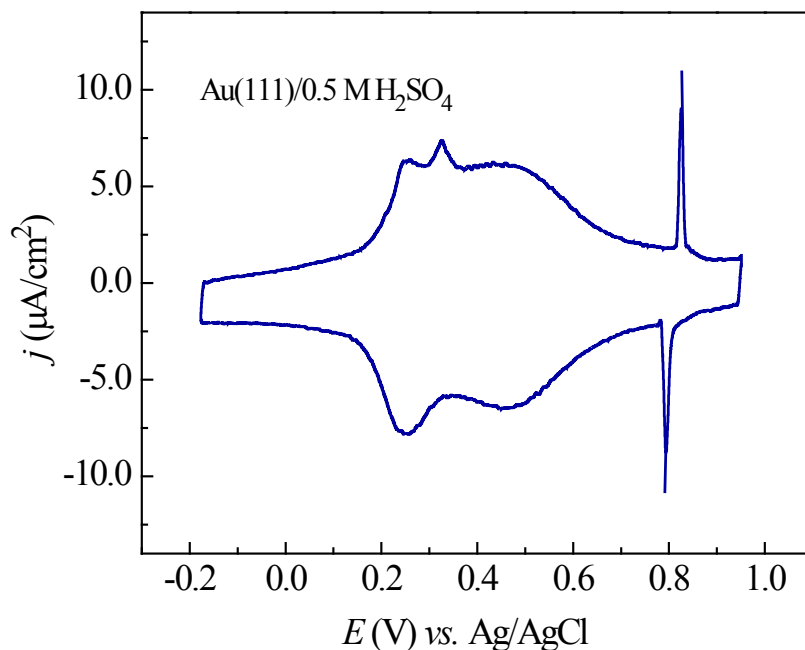
Topografija bimetalne Pd/Au(111) elektrode dobijene nakon 3 minuta depozicije je prikazana na slici 3.3c. Ostrva su deponovana duž prepoznatljivih linija, ukazujući na dekoraciju stepenica. Na odgovarajućoj faznoj slici 3.3d, pojedinačna ostrva se jasno mogu uočiti. U slučaju trominutne depozicije, Pd ostrva su uglavnom 10–30 nm široka i 0.5–2.0 nm visoka, dok pokrivenost iznosi 24.4%.

Kada se vreme deponovanja produži na 30 minuta, dolazi do značajnih promena u topografiji površine, što se može videti na slici 3.3e. Površina monokristala zlata je prekrivena relativno debelim slojem depozita. Odgovarajuća fazna slika 3.3f omogućava da se podloga jasno razlikuje od depozita, koji se sastoji od blisko aglomerisanih manjih ostrva Pd. Nakon 30 minuta depozicije postignuta je pokrivenost Au(111) podloge depozitom od 44.4%. Ovakva pokrivenost je u skladu sa promenama potencijala otvorenog kola, na osnovu kojih je zaključeno da se tokom 30 minuta deponovanja ne postiže saturaciona pokrivenost.

3.1.1.3. Elektrohemijaska karakterizacija Au(111) i Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

3.1.1.3.1. Elektrohemijaska karakterizacija Au(111) elektrode u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

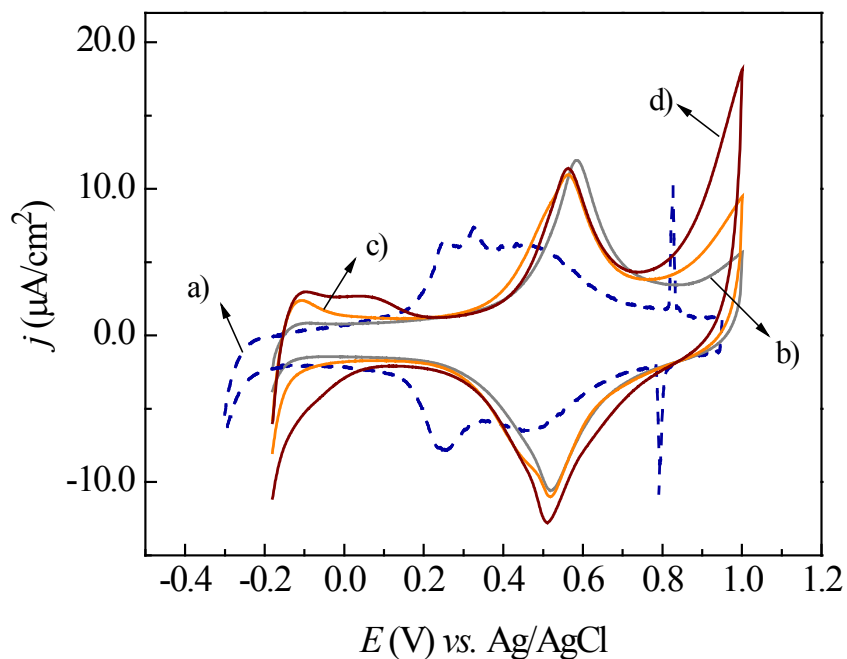
Ciklični voltamogram, dat na slici 3.4, pokazuje tipične karakteristike monokristala Au(111) u rastvoru sumporne kiseline, što ujedno potvrđuje kvalitet pripreme, odnosno čistoću i dobru orijentaciju zlatne elektrode. Pri potencijalima negativnijim od 0.3 V površina Au(111) je rekonstruisana i pik na 0.3 V potiče od elektrohemijски indukovane rekonstrukcije Au(111) površine usled adsorpcije sulfata. Adsorpcija sulfatnih anjona se odvija u širokoj oblasti potencijala sve do početka oksidacije površine zlata i par oštih strujnih pikova na potencijalu od oko 0.8 V odgovara formiranju uređene rešetke adsorbovanih sulfata [92-95].



Slika 3.4. Ciklični voltamogram Au(111) elektrode snimljen u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

3.1.1.3.2. Elektrohemijaska karakterizacija Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

Ciklični voltamogrami modifikovanih Pd/Au(111) elektroda, snimljeni u deaerisanom rastvoru 0.5 M H₂SO₄, predstavljeni su na slici 3.5. Radi lakšeg uočavanja promena elektrohemijaskih karakteristika nastalih spontanom depozicijom Pd-a, na istoj slici je isprekidanom linijom dat i prethodno opisan voltamogram osnovne Au(111) elektrode sa produženom negativnom granicom potencijala koja obuhvata i početak izdvajanja vodonika. Struje na potencijalima nižim od oko 0.4 V, koje potiču od rekonstrukcije površine monokristala Au(111), kao i pik na 0.3 V koji odgovara elektrohemijaski indukovanoj rekonstrukciji, nestaju usled prisustva deponovanih Pd ostrva. Umesto njih se pojavljuju pikovi karakteristični za adsorpciju i desorpciju vodonika na Pd/Au(111) nanoelektrodama u oblasti potencijala koja prethodi izdvajanju vodonika.



Slika 3.5. Ciklični voltamogrami: a) osnovne Au(111) i Pd/Au(111) elektroda dobijenih nakon depozicije od b) 1 min, c) 3 min i d) 30 min, snimljeni u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Pikovi koji odgovaraju procesima adsorpcije/desorpcije vodonika na Pd/Au(111) elektrodama se mogu iskoristiti za izračunavanje aktivne površine deponovanih Pd ostrva. Naelektrisanje razmenjeno tokom desorpcije vodonika na Pd/Au(111) elektrodama se koriguje za naelektrisanje dvojnog sloja i podeli sa teorijskom vrednošću od 222 $\mu\text{C cm}^{-2}$, koja odgovara razmeni jednog elektrona po atomu Pd-a za vodonik adsorbovan na monosloju Pd-a deponovanog na Au(111). Vrednosti aktivne površine Pd-a dobijene na ovaj način iznose 0.5 %, 2.6 % i 3.5 % za vremena depozicije od 1, 3 i 30 minuta, redom. Znatno niže vrednosti aktivne površine izračunate na ovaj način u odnosu na pokrivenosti iz faznih slika mikroskopije atomskih sila ukazuju na to da svi deponovani Pd atomi nisu energetski pogodni za adsorpciju vodonika, što se može objasniti jakim elektronskim uticajem Au(111) podloge. Takođe, objašnjenje za ovakav trend u pogledu adsorpcije/desorpcije vodonika bi mogla biti i parcijalna inkorporacija Pd-a ispod površine zlata [40, 41]. Ukoliko bi do inkorporacije Pd-a dolazilo u nekoj većoj meri, to bi značajno uticalo i na pokrivenosti dobijene iz

mikroskopije atomskih sila, kao što je slučaj u referencama [40, 41]. Obzirom na pokrivenosti izračunate iz faznih slika, logično je pretpostaviti da do inkorporacije ne dolazi u nekoj značajnoj meri, već da elektronski efekat podloge od zlata na deponovana Pd ostrva ima dominantnu ulogu. Kao posledica toga, elektronska svojstva Pd/Au(111) nanostruktura su različita u odnosu na čist Pd i uzrok su primećenog trenda u pogledu adsorpcije/desorpcije vodonika.

Adsorpcija sulfata na čistoj površini Au(111) se odvija na potencijalima višim od 0.3 V, kada se već odigrala rekonstrukcija površine [95]. Poznato je da se sulfati jače adsorbuju na Pd(111) nego na Au(111), i da se taj proces odigrava u oblasti potencijala između 0.05 i 0.7 V na Pd(111) [96]. Stoga, reverzibilni pik u oblasti potencijala između 0.3 V i 0.7 V se može pripisati adsorpciji sulfata na Au i Pd aktivnim mestima na modifikovanim Pd/Au(111) površinama. Oštri pikovi na 0.8 V, karakteristični za uređeni sloj sulfata adsorbovan na površini Au(111), potpuno nestaju usled depozicije Pd-a, dok oksidacija depozita počinje na oko 0.7 V.

Studije vršene na monokristalima Pd-a različitih orijentacija su pokazale da je adsorpcija sulfata najizraženija na Pd(111) i Pd(100) površinama, kao i da se na Pd(111) odvija pri nižim potencijalima od oko 0.05 V [97]. Pokazano je i da do adsorpcije sulfata dolazi pri istom potencijalu i na pseudomorfnom sloju Pd-a na Au(111) [34]. Na slici 3.5 se može videti da na Pd/Au(111) površinama adsorpcija sulfata koja se odvija na 0.05 V postaje uočljiva tek pri najvećoj pokrivenosti dobijenoj nakon 30 minuta depozicije. Ovakvo zapažanje se može pripisati adsorpciji sulfata na najvišim Pd ostrvima gde gotovo i da nema značajnog elektronskog uticaja zlatne podloge, ili adsorpciji na pseudomorfnim Pd ostrvima. U oblasti potencijala između 0.3 i 0.7 V, pored adsorpcije sulfata na nepokrivenim delovima Au(111) površine, može se pretpostaviti da do istog procesa dolazi i na nižim Pd ostrvima koja su (111) orijentacije usled uticaja supstrata. Zbog toga se ukupan broj površinskih mesta za adsorpciju sulfata na različitim Pd/Au(111) površinama ne menja značajno sa porastom pokrivenosti, što rezultuje malim promenama u intenzitetu strujnog pika koji odgovara adsorpciji sulfata. Širenje oblasti potencijala u kojoj se odvija adsorpcija sulfata sa povećanjem pokrivenosti Pd-a se može objasniti većim brojem Pd ostrva različite veličine koja poseduju različite energije adsorpcije. Na osnovu svega navedenog se može pretpostaviti da su deponovana ostrva Pd uglavnom orijentacije (111). Pored toga,

do adsorpcije sulfata ne dolazi na polikristalnom Pd-u [98], što je u skladu sa pretpostavkom da su deponovana Pd ostrva u najvećem broju (111) orijentacije.

Povećanje gustine struje pri višim potencijalima potiče od oksidacije Pd ostrva, koja se odigrava istovremeno sa desorpcijom sulfata. Sa povećanjem pokrivenosti, početak oksidacije ostrva Pd-a se pomera ka negativnijim potencijalima i dolazi do porasta gustine struje. U povratnom pravcu snimanja voltamograma, redukcija oksida paladijuma se odigrava na oko 0.5 V i preklapa se sa adsorpcijom sulfata. Širenje oblasti potencijala u kojoj dolazi do formiranja/redukcije oksida sa povećanjem pokrivenosti se može pripisati različitim energijama Pd ostrva različitih dimenzija.

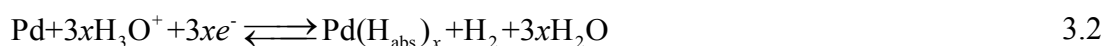
3.1.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

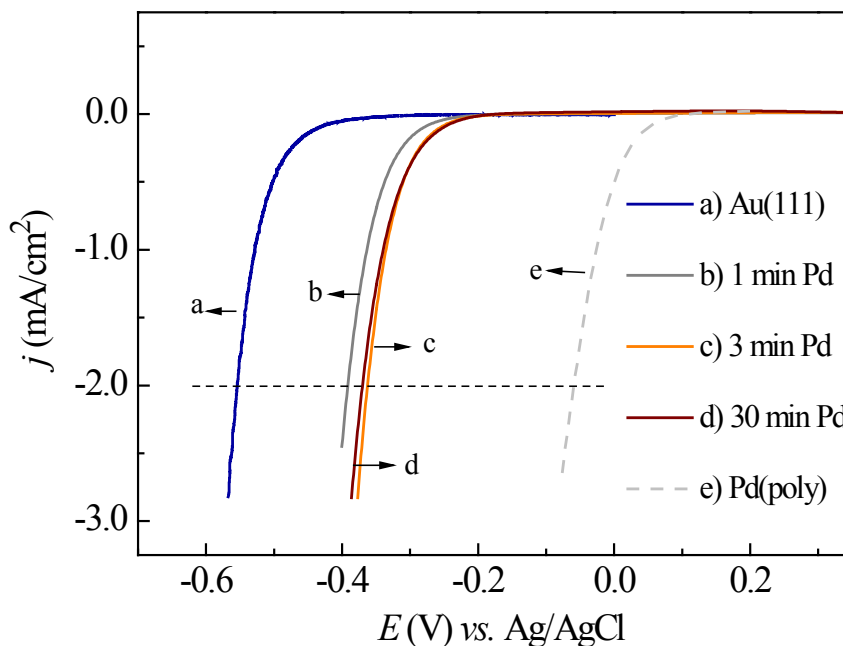
Rezultati ispitivanja elektrokatalitičkih svojstava Pd/Au(111) elektroda u rastvoru sumporne kiseline su dati na slici 3.6. Radi poređenja aktivnosti, na istoj slici se nalaze i polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Au(111) i Pd(poly) elektrodama. Lako se može uočiti da se aktivnosti bimetalnih Pd/Au(111) nanostrukture za ispitivanu reakciju nalaze između aktivnosti osnovne Au(111) elektrode i Pd(poly).

Reakcija izdvajanja vodonika se na čistom Au(111) odigrava pri visokim prenapetostima. Na polikristalnom paladijumu reakcija započinje na značajno pozitivnijim potencijalima od reverzibilnog potencijala ($E_r = -0.227$ V) za izdvajanje vodonika. U ovoj oblasti potencijala dolazi do adsorpcije vodonika, što se može predstaviti sledećom jednačinom:



Pri negativnijim potencijalima od reverzibilnog dolazi do istovremenog odigravanja adsorpcije i izdvajanja vodonika na paladijumu:





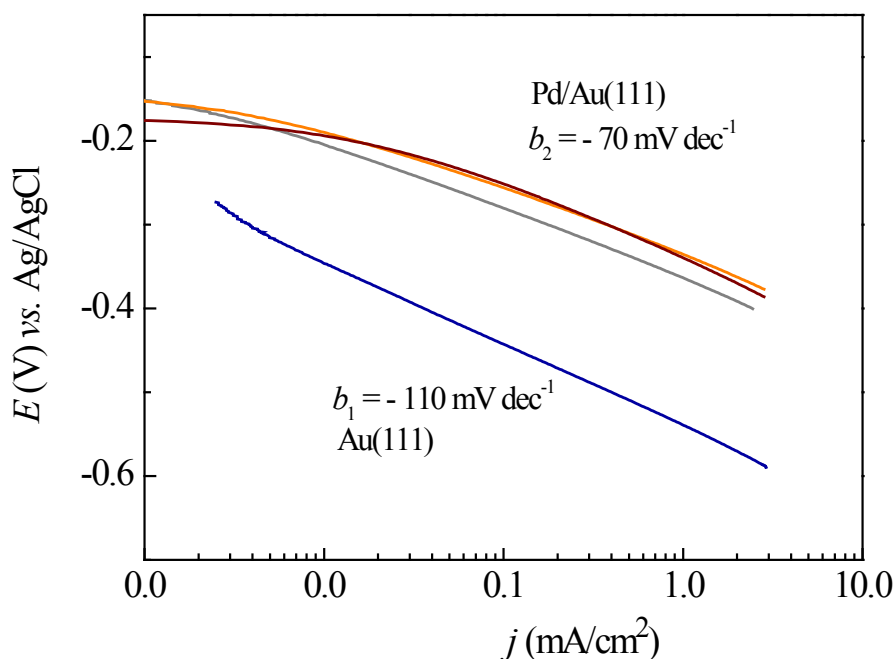
Slika 3.6. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na: a) Au(111); b)-d) Pd/Au(111) i e) Pd(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Pd/Au(111) bimetalna elektroda dobijena nakon najkraćeg vremena depozicije od 1 minuta pokazuje značajno unapređenje katalitičkog efekta za izdvajanje vodonika u odnosu na zlatni supstrat. Dodatno poboljšanje aktivnosti se dobija produženjem depozicije na 3 minuta, kada se na površini zlata formiraju veća Pd ostrva. S obzirom na tvrdnju da dolazi do inkorporacije Pd-a ispod površine Au(111) [40, 41], može se postaviti pitanje da li veličina Pd ostrva doprinosi poboljšanju aktivnosti ili produženo vreme depozicije tokom kojeg dolazi do inkorporacije veće količine Pd atoma. Sa daljim povećanjem vremena depozicije na 30 minuta ne dolazi do bitnih promena u katalitičkoj aktivnosti za izdvajanje vodonika, iako se pokrivenost zlatne podloge Pd ostrvima značajno povećala. Obzirom na prikazano zasićenje katalitičkog efekta, aktivnosti Pd/Au(111) nanostruktura sa većim pokrivenostima nisu ispitivane.

Pri gustini struje od -2.0 mA cm^{-2} , potencijal reakcije izdvajanja vodonika je katalizovan u odnosu na osnovnu Au(111) elektrodu za oko 180 mV nakon jednog minuta depozicije, i još za oko dodatnih 30 mV za vremena depozicije od 3 i 30 minuta.

Najveća specifična aktivnost se postiže nakon jednog minuta depozicije Pd-a pri kojem se dobijaju najmanja Pd ostrva na zlatnoj površini, što će biti detaljnije pojašnjeno u nastavku.

Mogući reakcioni mehanizmi za izdvajanje vodonika na ispitivanim Pd/Au(111) elektrodama i poređenja sa čistim Au(111) i Pd-om diskutovani su na osnovu promena u Tafelovim nagibima, koje su date na slici 3.7. Poznato je da se na Au(111) elektrodi reakcija izdvajanja vodonika odvija po Folmer-Hejrovski mehanizmu [99]. Sa slike 3.7 se može videti da je izdvajanje vodonika na Au(111) elektrodi praćeno jednim jasno definisanim Tafelovim nagibom od $b_1 = -110$ mV po dekadi. Za Pd elektrode ne postoji tačno definisani mehanizam za ovu reakciju usled istovremenog odigravanja procesa apsorpcije i izdvajanja vodonika i praktično nedefinisane površine, što se manifestuje neuobičajeno velikim vrednostima Tafelovog nagiba od -300 mV po dekadi (nije prikazan jer bi narušio izgled slike 3.7). Prethodne studije su pokazale da mehanizam izdvajanja vodonika na paladijumu u kiseljoj sredini prati Folmer-Hejrovski sekvence sa sporim stupnjem elektrohemijske desorpcije [100].



Slika 3.7. Tafelovi nagibi za reakciju izdvajanja vodonika na Au(111) i Pd/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.6.

Tafelovi nagibi za izdvajanje vodonika na modifikovanim Pd/Au(111) elektrodama imaju neuobičajene vrednosti od $b_2 = -70$ mV po dekadi. Niže vrednosti Tafelovog nagiba ukazuju na laterarne interakcije između adsorbovanih H atoma na Pd/Au(111) površini, koje bi se mogle objasniti Folmer-Hejrovski mehanizmom sa sporim Folmerovim stupnjem pri različitim uslovima adsorpcije.

Energije adsorpcije/desorpcije vodonika na Pd/Au(111) i katalitička aktivnost ovih površina za reakciju izdvajanja vodonika su opsežno diskutovani u literaturi sa fokusom na uticaj elektronskog i geometrijskog efekta. U prethodnim studijama je objavljeno da je pomeraj centra d trake za oko 0.35 eV za pseudomorfni sloj Pd-a na Au(111) objašnjenje za unapređena katalitička svojstva takvih površina za ovu reakciju [101, 102], pri čemu je najveća aktivnost za adsorpciju vodonika dobijena za dva monosloja Pd [46]. U slučaju Au(111) površine dekorisane pseudomorfim ostrvima Pd-a sa pokrivenostima ispod jednog monosloja, poboljšana katalitička aktivnost za ovu reakciju pripisana je još većem pomeranju centra d trake [101]. Prethodne studije su saglasne u tome da se najveća aktivnost za izdvajanje vodonika na Pd/Au bimetalnim strukturama postiže pri nižim pokrivenostima Pd-om, što je objašnjeno optimalnom kombinacijom uticaja geometrijskog i elektronskog efekta, kao i većim brojem mešovityh aktivnih centara gde su Pd i Au u direktnom kontaktu [47]. Mala Pd(111) ostrva deponovana na Au(111) nakon 1 minuta su pod najizraženijim uticajem geometrijskog efekta usled razlike u konstantama rešetki dva metala, a takođe je i broj aktivnih Pd/Au mesta najveći. Prema prethodno pokazanim rezultatima, katalitički efekat dobijen nakon 1 minuta depozicije je veći nego efekat koji je pokazao pseudomorfni Pd monosloj, ili efekat koji je pokazala modifikovana površina dobijena nakon 10 minuta uranjanja u PdSO₄ koji je pripisan elektronskom efektu usled inkorporacije Pd atoma ispod zlatne površine [40]. Sa druge strane, aktivnost Pd/Au(111) površine dobijene nakon 3 minuta depozicije je porediva sa najvećom aktivnošću dobijenoj nakon produženog uranjanja zlata u rastvor PdSO₄ [40], pri čemu opet treba naglasiti da tokom eksperimentalnog rada nije bilo direktnih dokaza za inkorporaciju Pd-a ispod površine zlata. Stoga, ovo poređenje je u skladu sa zaključcima da je, usled elektronskog i geometrijskog efekta, specifična aktivnost bimetalnih Pd/Au(111) elektroda najveća pri najmanjim pokrivenostima kada je zlatni monokristal dekorisan manjim ostrvima Pd-a. Pri većoj pokrivenosti dobijenoj nakon 30 minuta

depozicije, Pd ostrva su veća i uglavnom više slojeva visoka pa se smanjenje aktivnosti za izdvajanje vodonika može objasniti slabijim elektronskim uticajem zlatnog supstrata, koji nestaje za Pd depozit viši od dva monosloja. Uticaj geometrijskog efekta je takođe slabiji na veća Pd ostrva. Pored toga, sa povećanjem pokrivenosti smanjuje se i broj mešovityh Pd/Au aktivnih centara koji su posebno pogodni za odigravanje reakcije. Još jedno moguće objašnjenje za smanjenje katalitičkog efekta Pd/Au(111) elektroda sa povećanjem pokrivenosti, odnosno dimenzija Pd ostrva, može se naći u apsorpciji vodonika. Iako ne postoje eksperimentalni dokazi da Pd ostrva apsorbuju vodonik, određena verovatnoća za odvijanje tog procesa postoji, i raste sa povećanjem dimenzija Pd ostrva. Istovremeno, smanjuje se verovatnoća za odigravanje stupnja rekombinacije, što bi dalje rezultovalo smanjenjem aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika.

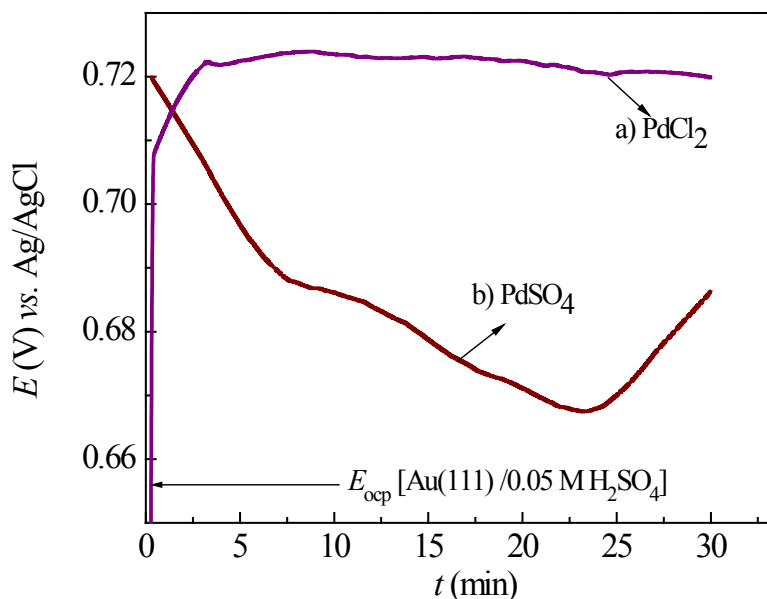
3.1.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Au(111) u alkalnoj sredini

U alkalnoj sredini su ispitana elektrokatalitička svojstva Pd/Au(111) nanostruktura dobijenih spontanom depozicijom iz različitih soli paladijuma. Na taj način, pored reakcije izdvajanja vodonika na ovom bimetalnom sistemu u baznoj sredini, proveren je i uticaj kontraaniona iz deponujuće soli na strukturalna i elektrohemijaska svojstva Pd/Au(111) elektroda.

3.1.2.1. Spontana depozicija Pd na Au(111) iz kiselih rastvora sulfatne i hloridne soli paladijuma

Proces spontane depozicije Pd na Au(111) iz različitih soli paladijuma je praćen merenjem potencijala otvorenog kola. Na slici 3.8 je data hronopotenciometrijska kriva snimljena tokom 30 minuta deponovanja Pd iz hloridne soli, gde je radi poređenja prikazana i kriva za deponovanje iz sulfatne soli paladijuma. Nešto viša vrednost potencijala otvorenog kola se uspostavlja tokom depozicije iz kiselog rastvora PdCl₂ u odnosu na deponovanje iz kiselog rastvora PdSO₄, koja ponovo odgovara oblasti

formiranja oksida Pd-a, tako da i u ovom slučaju dolazi do deponovanja mešavine metalnog Pd-a i Pd oksida.



Slika 3.8. Hronopotenciometrijske krive promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Pd na Au(111) iz rastvora: a) 1 mM $\text{PdCl}_2 + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; b) 1 mM $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

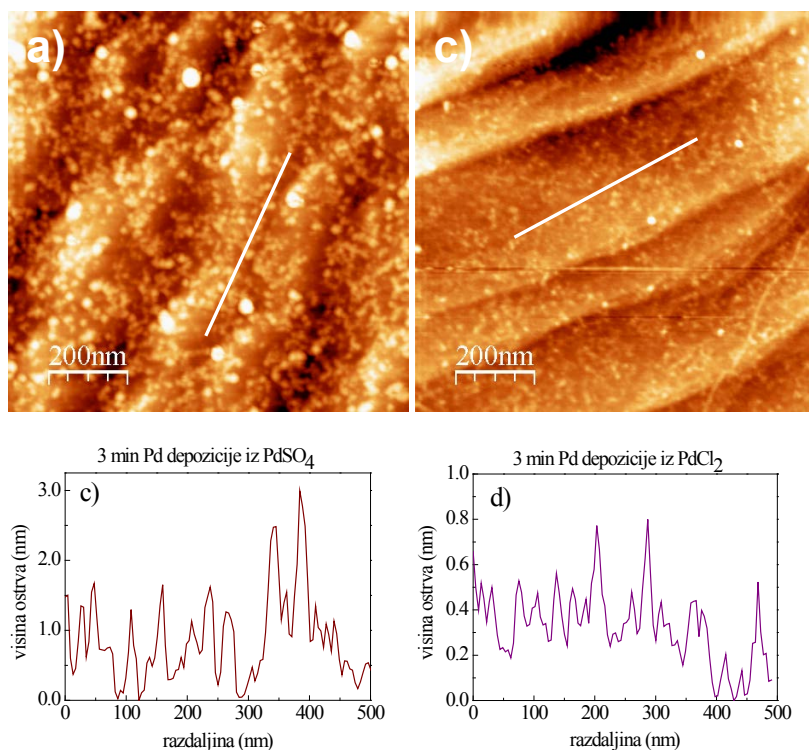
Može se uočiti i da su fluktuacije u vrednosti potencijala otvorenog kola značajno manje u slučaju depozicije iz PdCl_2 , što bi moglo ukazivati na dostizanje saturacione pokrivenosti tokom depozicije od 30 minuta. Razlike u vrednosti i trendu promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije iz različitih soli paladijuma ukazuju na razlike u procesima nukleacije ostrva Pd-a na površini zlatnog monokristala.

3.1.2.2. *Ex situ* karakterizacija različitih Pd/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

Poređenje morfoloških karakteristika Pd/Au(111) struktura dobijenih depozicijom iz kiselih rastvora različitih soli paladijuma je prikazano na slici 3.9. Struktura Pd/Au(111) elektroda dobijenih nakon 1 minuta deponovanja je takva da je

teško precizno odrediti dimenzije Pd ostrva, dok se nakon produžene depozicije od 30 minuta dobija relativno debeli depozit sa većim pokrivenostima. Iz tih razloga, kao najreprezentativnije i najpogodnije za analizu i uporedni prikaz, izabrane su topografske slike Pd/Au(111) površina dobijenih nakon trominutnih depozicija iz rastvora 1 mM PdSO₄·2H₂O+0.05 M H₂SO₄ i 1 mM PdCl₂+0.05 M H₂SO₄, koje potvrđuju ostrvski rast Pd-a.

Topografska mikroskopija atomskih sila bimetalne površine dobijene depozicijom iz sulfatne Pd soli, data na slici 3.9a, pokazuje da su deponovana Pd ostrva neuniformna po veličini i nasumično raspoređena po zlatnom supstratu. Na slici 3.9b je data analiza preseka duž linije sa slike 3.9a, koja pokazuje da su ostrva Pd uglavnom 10-30 nm široka i 0.5-2 nm visoka. Kao što je već prikazano u poglavlju 3.1.1.2.2., za vreme depozicije od 1 minuta, ostrva su širine od 0.5 nm do 10 nm, a visine između 0.5 nm i 1 nm, dok se za produženo vreme od 30 minuta depozit sastoji od blisko aglomerisanih Pd ostrva.



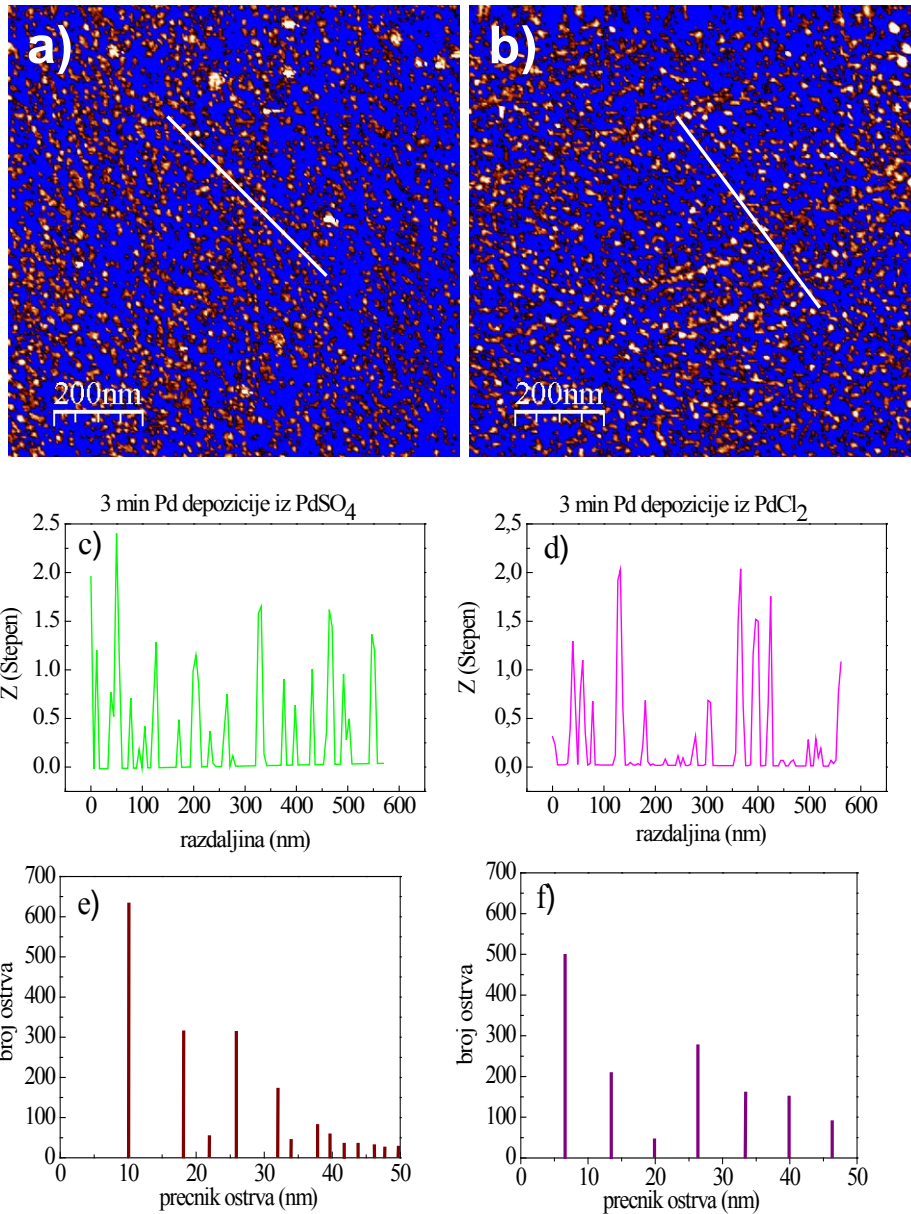
Slika 3.9. Topografske slike (1.0 μm x 1.0 μm) Pd/Au(111) nanostruktura dobijenih nakon 3 minuta depozicije iz: a) PdSO₄ (amplituda 6.9 nm); b) PdCl₂ (amplituda 2.3 nm); c) i d) odgovarajuće analize preseka duž linija prikazanih na slikama a) i b), redom.

Topografija Pd/Au(111) nanostrukture dobijene trominutnim deponovanjem iz kiselog rastvora PdCl₂ je prikazana na slici 3.9c. Za razliku od prethodno opisane Pd/Au(111) površine dobijene iz sulfatne soli, u ovom slučaju dolazi do izražene preferencijalne depozicije Pd ostrva na stepenicama zlatnog monokristala. Analiza preseka duž linije označene na slici 3.9c je data na slici 3.9d i pokazuje da su pojedinačna Pd ostrva uglavnom široka 6-15 nm i visoka 0.3-0.6 nm, odnosno da su generalno manja nego u slučaju deponovanja iz rastvora sulfatne soli paladijuma. Još manja ostrva se dobijaju pri vremenu depozicije od 1 minuta iz PdCl₂, čije se dimenzije ne mogu precizno odrediti iz mikroskopije atomskih slika. Za vreme deponovanja od 30 minuta iz kiselog rastvora PdCl₂ je dobijen uniformni depozit koji se sastoji od blisko aglomerisanih manjih Pd ostrva.

Fazne slike Pd/Au(111) površina dobijenih depozicijom iz rastvora PdSO₄ i PdCl₂, snimljene istovremeno sa topografskim slikama 3.9a i 3.9c, date su na slikama 3.10a i 3.10b, redom. Deponovana Pd ostrva se jasno razlikuju od zlatne podloge, što omogućava prilično tačno određivanje veličine ostrva i pokrivenosti površine depozitom, bez obzira na moguću inkorporaciju Pd ispod površine monokristala zlata, ili parcijalno legiranje zlata i paladijuma [40, 41].

Prethodno je pokazano da se nakon trominutne depozicije iz sulfatne soli paladijuma postiže pokrivenost od 24.4 %, dok se za vremena depozicije od 1 i 30 minuta dobijaju pokrivenosti od 14.5 % i 44.4 %, redom. Za trominutno deponovanje iz hloridne soli, na osnovu faznih slika je izračunata pokrivenost od oko 30 %, što je nešto više nego u slučaju sulfatne soli. Pokrivenost se ne može precizno odrediti u slučaju Pd/Au(111) nanostrukture dobijenih jednodominantnom depozicijom iz PdCl₂, dok se nakon 30 minuta depozicije iz PdCl₂ dobija uniforman depozit sa pokrivenošću od oko 70 %.

Analiza preseka duž linija označenih na faznim slikama je data na slikama 3.10c i 3.10d, i pokazuje stepen hemijske promene u odnosu na supstrat koji je u direktnoj vezi sa veličinom Pd ostrva dobijenoj sa odgovarajućih topografskih slika. Sa povećanjem dimenzije ostrva raste i stepen promene elastičnosti. Raspodela veličina deponovanih ostrva takođe zavisi od kontraanjona iz Pd soli, i predstavljena je na slikama 3.10e i 3.10f. Veći broj većih ostrva se dobija depozicijom iz sulfatne soli, dok nakon deponovanja iz hloridne soli preovlađuju uglavnom manja i tanja ostrva.

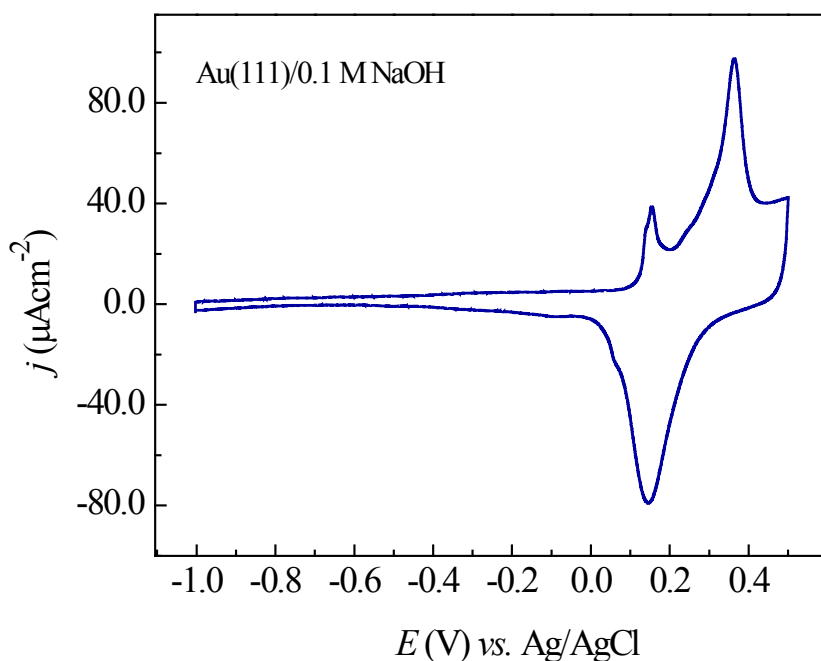


Slika 3.10. Fazne slike ($1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$) Pd/Au(111) površina dobijenih nakon 3 minuta deponovanja iz: a) PdSO₄ (amplituda 4.9°); b) PdCl₂ (amplituda 1.5°); c) i d) analize preseka duž linija datih na slikama a) i b), redom; e) i f) raspodela veličina deponovanih Pd ostrva iz PdSO₄ i PdCl₂, redom.

3.1.2.3. Elektrohemijska karakterizacija Au(111) i različitih Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

3.1.2.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Au(111) elektrode u rastvoru 0.1 M NaOH

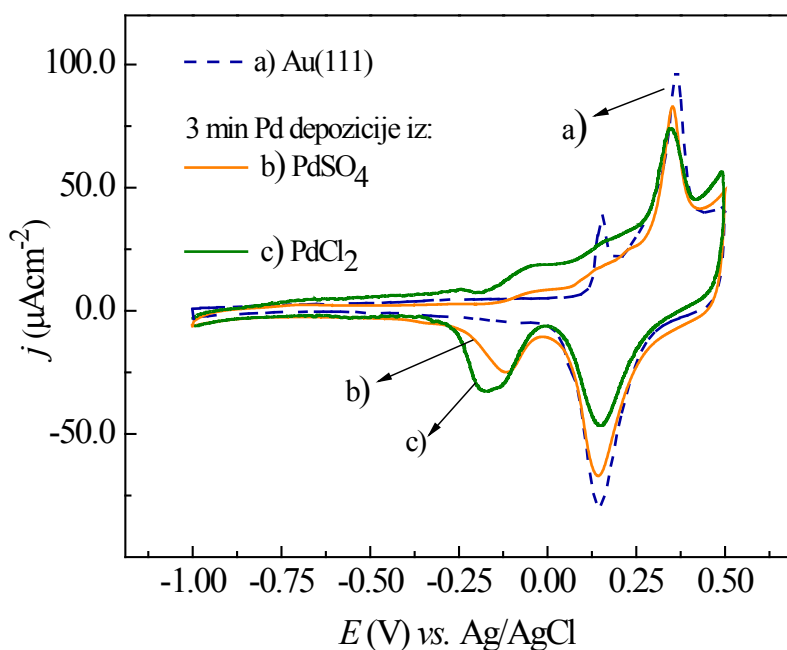
Na cikličnom voltamogramu osnovne Au(111) elektrode snimljenom u rastvoru 0.1 M NaOH i datom na slici 3.11, u anodnom pravcu snimanja se mogu primetiti dva strujna pika na potencijalima od 0.15 V i 0.36 V. Pik na 0.15 V je povezan sa hemisorpcijom OH⁻ jona, dok drugi pik na potencijalu od 0.36 V potiče od formiranja AuOH [103, 104]. Dalja oksidacija površine monokristala zlata do AuO se odvija na višim potencijalima. U katodnom pravcu, redukcija AuOH je praćena pojavom pika na potencijalu od 0.14 V.



Slika 3.11. Ciklični voltamogram Au(111) elektrode snimljen u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

3.1.2.3.2. Elektrohemijska karakterizacija različitih Pd/Au(111) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

Ciklični voltamogrami Pd/Au(111) elektroda dobijenih spontanom depozicijom u trajanju od tri minuta iz različitih soli paladijuma, snimljeni u 0.1 M NaOH su predstavljeni na slici 3.12, zajedno sa voltamogramom osnovne Au(111) površine koji je dat isprekidanom linijom. Procesi adsorpcije/desorpcije, kao i apsorpcije vodonika, koji su karakteristični za paladijum, nisu primećeni na ispitivanim bimetalnim površinama u datim granicama potencijala, što će u nastavku biti diskutovano.



Slika 3.12. Ciklični voltamogrami Au(111) i različitih Pd/Au(111) elektroda snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Ciklični voltamogram osnovne Au(111) elektrode u baznoj sredini je već opisan u prethodnom poglavlju. Voltamogram Pd/Au(111) elektrode dobijene spontanom depozicijom iz sulfata pokazuje da oksidacija deponovanih Pd ostrva počinje na potencijalu od oko -0.2 V i nastavlja se dalje na višim potencijalima pri kojima se preklapa sa oksidacijom zlatne podloge. Pojava strujnog pika na -0.1 V u povratnom svipu, koji nije prisutan na voltamogramu Au(111) elektrode, potiče od redukcije ostrva

paladijuma. S obzirom da su pikovi za redukciju Au i Pd oksida razdvojeni, mogu se iskoristiti za računanje aktivne površine deponovanih Pd nanoostrva. Aktivna površina depozita se dobija kada se količina naelektrisanja razmenjena tokom redukcije Pd oksida podeli sa vrednošću koja odgovara količini naelektrisanja razmenjenoj tokom redukcije jednog monosloja PdO ($424 \mu\text{C cm}^{-2}$) [98]. Dobijena vrednost iz prikazanog voltamograma za površinu dobijenu nakon trominutne depozicije iz sulfatne Pd soli iznosi 25.4 %, što se veoma dobro slaže sa pokrivenošću izračunatom iz faznih slika (24.4%). Za vremena depozicije od 1 i 30 minuta iz sulfatne soli, za koja ciklični voltamogrami nisu prikazani, iz redukcionog pika oksida paladijuma dobijaju se pokrivenosti od 15.6 % i 50.5 % redom. Na osnovu navedenih vrednosti je očigledno da se postiže odlično slaganje pokrivenosti izračunatih iz faznih slika i cikličnih voltamograma Pd/Au(111) površina dobijenih deponovanjem iz sulfatne soli paladijuma, sa greškom u granicama od 5 %.

Na slici 3.12 je dat i voltamogram Pd/Au(111) površine dobijene nakon deponovanja iz rastvora PdCl₂ tokom istog vremena od 3 minuta. Može se uočiti da se procesi oksidacije i redukcije ostrva Pd-a u ovom slučaju odigravaju u nešto široj oblasti potencijala, što je u skladu sa većom pokrivenošću u odnosu na sulfatnu so. Korišćenjem strujnog pika koji odgovara redukciji ostrva Pd-a, izračunata je aktivna površina Pd ostrva od 32.3 %. Za produženo vreme deponovanja od 30 minuta je izračunata pokrivenost od 75% iz redukcionog pika Pd depozita. I u slučaju hloridne soli, vrednosti pokrivenosti dobijene iz mikroskopije atomskih sila i ciklične voltametrije su u okviru eksperimentalne greške od oko 5%.

3.1.2.4. Reakcija izdvajanja vodonika na različitim Pd/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH

Katalitički efekat Pd/Au(111) nanostruktura dobijenih spontanom depozicijom iz različitih soli paladijuma za reakciju izdvajanja vodonika je ispitan linearnom voltametrijom u deaerisanom rastvoru 0.1 M NaOH. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na različitim Pd/Au(111) elektrodama i odgovarajući Tafelovi grafici dati su na slikama 3.13a i 3.13b, redom, gde se nalaze i odgovarajući rezultati za Au(111) i Pd(poly) elektrode.

Kao što se sa slike 3.13a može videti, izdvajanje vodonika se na Au(111) elektrodi u baznoj sredini odigrava pri visokim prenapetostima. Tafelov nagib ima jednu definisanu vrednost od -174 mV dec^{-1} (slika 3.13b), koja se može pripisati paralelnom Folmer-Tafelovom mehanizmu pod Tjominovim uslovima adsorpcije.

Na Pd(poly) elektrodi, reakcija počinje na potencijalima koji su za oko 400 mV pozitivniji od reverzibilnog potencijala za izdvajanje vodonika, ($E_r = -0.989 \text{ V}$), što se može uočiti na slici 3.13a. U oblasti između početnog i reverzibilnog potencijala, u alkalnoj sredini se odigrava apsorpcija vodonika prema sledećoj jednačini:



Na potencijalima negativnijim od reverzibilnog potencijala za izdvajanje vodonika, visoka vrednost Tafelovog nagiba od -340 mV po dekadi ukazuje da se izdvajanje i apsorpcija vodonika odigravaju simultano paralelnim mehanizmom, koji se može opisati ukupnom jednačinom:



Što se tiče mehanizma izdvajanja vodonika na Pd elektrodama u alkalnoj sredini, predložene su Folmer-Tafelove sekvence pri nižim prenapetostima, dok se pri višim prenapetostima stupanj Hejrovskog uključuje u mehanizam [105-107].

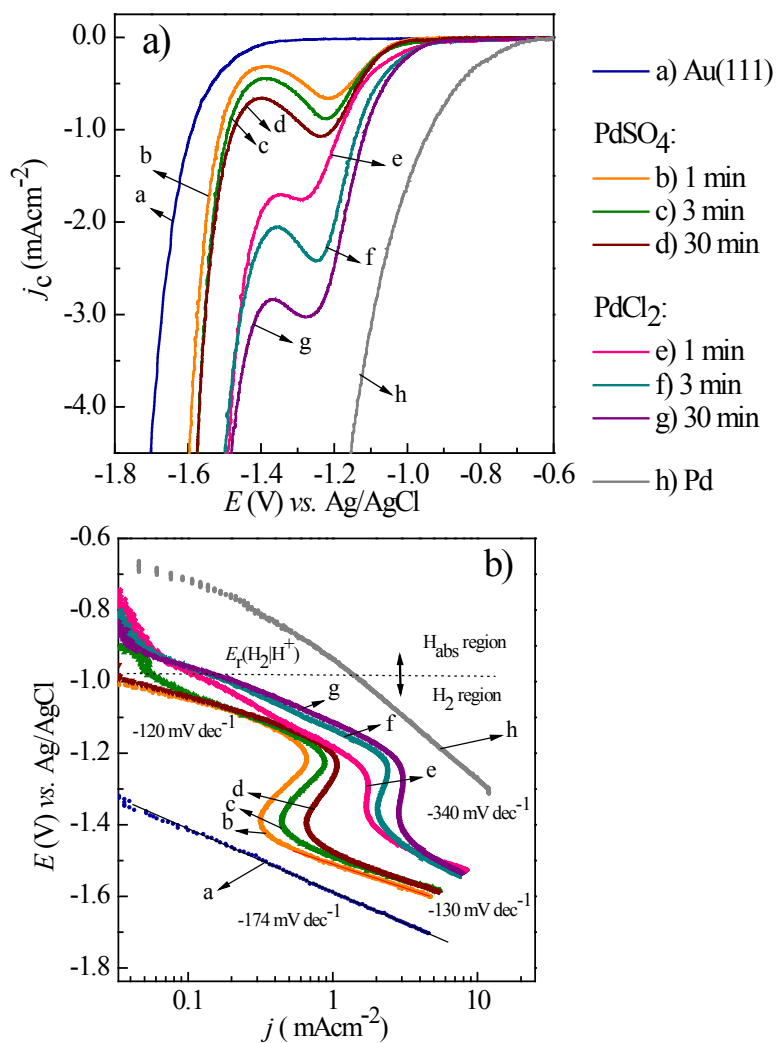
Sa polarizacionih krivih (b-g) datih na slici 3.13a se može uočiti da se izdvajanje vodonika na modifikovanim Pd/Au(111) elektrodama dobijenim spontanom depozicijom iz obe Pd soli odvija u oblasti potencijala između početnih potencijala za ovu reakciju na osnovnim Au(111) i Pd(poly) elektrodama. Takođe, lako se može uvideti da su Pd/Au(111) nanostrukture dobijene iz hloridne soli aktivnije nego Pd/Au(111) bimetalne površine dobijene iz sulfatne soli paladijuma. Sa cikličnih voltamograma modifikovanih površina u alkalnoj sredini, datih na slici 3.12, je očigledno da se procesi adsorpcije i apsorpcije vodonika ne odigravaju pre reverzibilnog potencijala za izdvajanje vodonika. Ovo je u suprotnosti sa rezultatima za adsorpciju vodonika i reakciju apsorpcije na ultrafinim Pd česticama (2-10 nm) nanetim na

staklasti ugljenik u alkalnoj i kiseljoj sredini, gde je apsorpcija praćena pojavom jednog dobro definisanog pika u oblasti potencijala od oko 600 mV iznad standardnog vodonićnog potencijala [108, 109]. Neodigravanje adsorpcije i apsorpcije vodonika na dobijenim Pd/Au(111) elektrodama ukazuje na to da su Pd nanoostrva pod jakim uticajem elektronskog i geometrijskog efekta od strane Au(111) podloge.

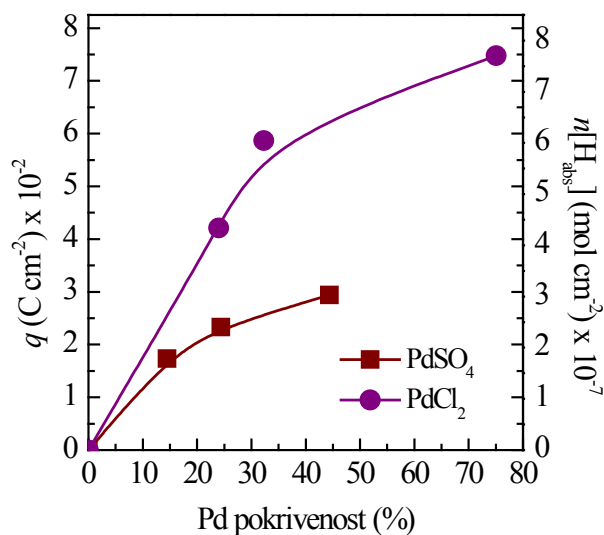
Za oba različita Pd/Au(111) sistema, na slici 3.13b je pokazano da su katodne polarizacione krive praćene jednim Tafelovim nagibom od -120 mV po dekadi u oblasti potencijala od -1.0 do -1.2 V, a zatim se javlja naglašen pik na potencijalu od oko -1.25 V i granićna gustina struje. Na potencijalima ispod -1.4 V Tafelov nagib od -130 mV po dekadi je dobijen za obe različite Pd/Au(111) nanostrukture. Da bi se objasnilo ovakvo neobićno ponašanje, potrebno je analizirati prirodu mogućih reakcija u različitim oblastima potencijala. Za prvu oblast potencijala od -1.0 do -1.4 V, moće se oćekivati da dolazi do apsorpcije vodonika unutar deponovanih Pd ostrva. Iz tog razloga, izraćunata je kolićina naelektrisanja ispod odgovarajućih pikova, i data je kao leva osa slike 3.14. Korišćenjem Faradejevog zakona i izraćunavanjem kolićine naelektrisanja, moće se dobiti mogućii broj molova apsorbovanog H, što je dato na desnoj osi slike 3.14. Moće se uoćiti da je broj H_{abs} molova u opsegu između 2×10^{-7} mol cm^{-2} do 8×10^{-7} mol cm^{-2} . Sa druge strane, broj molova Pd-a, $n(\text{Pd})$, na Au(111) podlozi se moće grubo proceniti korišćenjem podataka iz mikroskopije atomskih sila i sledeće jednaćine:

$$n(\text{Pd}) = \frac{S(\text{Pd}) \cdot h \cdot \rho(\text{Pd})}{M(\text{Pd})} \quad 3.5$$

gde je $S(\text{Pd})$ (cm^2) pokrivenost površine, h (cm) je prosećna visina ostrva, $\rho(\text{Pd})$ (g/cm^3) je gustina i $M(\text{Pd})$ (g/mol) je molarna masa Pd-a. Na primer, za 3 minuta depozicije, $n(\text{Pd})$ je 4.0×10^{-9} mol cm^{-2} za sulfatni rastvor, dok je za hloridni rastvor $n(\text{Pd}) = 1.5 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} . Prema ovim podacima, broj molova vodonika je više od dva reda velićine većii u odnosu na Pd elektrodu sa maksimalno absorbovanim vodonikom, npr Pd(H) 0.7 [110, 111]. Stoga, reakcija koja se odvija u opsegu potencijala između -1.0 i -1.4 V je uglavnom reakcija izdvajanja vodonika.



Slika 3.13. a) Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Au(111), Pd(poly) i Pd/Au(111) elektrodama dobijenim nakon depozicije Pd-a iz PdSO₄ i PdCl₂ tokom 1, 3 i 30 minuta, snimljene u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 10 mV/s; b) Odgovarajući Tafelovi nagibi.



Slika 3.14. Zavisnost naelektrisanja (leva osa) i broja molova apsorbovanog vodonika (desna osa) od pokrivenosti Pd-om za Pd/Au(111) nanostrukture dobijene depozicijom iz rastvora PdSO₄ i PdCl₂. Podaci su dobijeni iz oblasti potencijala između -1.0 V i -1.4 V sa polarizacionih krivih sa slike 3.13a.

Pored elektronskog efekta, još jedno moguće objašnjenje za različite aktivnosti se može naći u razlikama u strukturi površine Pd/Au(111) elektroda dobijenih iz različitih soli paladijuma, koje su pokazane analizom mikroskopije atomskih sila. Uzrok tih razlika je u procesu nukleacije depozita i može se objasniti na sledeći način.

Zakon nukleacije se može napisati kao [112, 113]:

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad 3.6$$

gde je $N(t)$ vremenski zavisna gustina površinske nukleacije, N_0 je saturaciona gustina površinske nukleacije (nuclei cm⁻²), i A je definisano kao:

$$A = K_1 j_0 \exp\left(\frac{-K_2}{\eta^2}\right) \quad 3.7$$

i zavisi od gustine struje izmene procesa depozicije j_0 , i prenapetosti depozicije η , dok su K_1 i K_2 nezavisne konstante. Prema jednačini 3.7, vrednost A se smanjuje sa smanjenjem gustine struje izmene, i povećava sa povećanjem prenapetosti depozicije. Generalno, za sisteme koje karakteriše viša gustina struje izmene pri nižim prenapetostima, favorizovano je formiranje većih i hrapavijih ostrva. Nasuprot tome, za manje gustine struje izmene pri višim prenapetostima, finija i glatkija ostrva se dobijaju [112-116].

Pokretačka sila za spontanu depoziciju stranih metalnih jona na metalnu podlogu se može pripisati razlici elektrohemijskih potencijala [117]. Ako se metal (Au(111)) uroni u rastvor koji sadrži strane metalne jone (Pd^{2+}), njihovi elektrohemijski potencijali se mogu napisati na sledeći način:

- -za metalnu elektrodu (m):

$$\mu_m = \mu_m(\text{Au}) + F\phi_m = \mu_m^\circ + F\phi_m \quad 3.8$$

- i za rastvor (s):

$$\mu_s = \mu_s(\text{Pd}^{2+}) + nF\phi_s = \mu_s^\circ(\text{Pd}^{2+}) + nF\phi_s + RT \ln a(\text{Pd}^{2+}) \quad 3.9$$

gde je μ hemijska a $F\phi$ elektrohemijska komponenta elektrohemijskog potencijala i ϕ je Galvanijev (nemerljiv) potencijal. Spontana depozicija stranog metala iz rastvora na metalnu podlogu se može desiti ako je $\mu_m(\text{Au}) < \mu_s(\text{Pd})$.

Obzirom da su svi parametri iz jednačina 3.8 i 3.9 praktično konstantni osim ϕ , razlika između Galvanijevih potencijala za zlatnu elektrodu i paladijumove jone $\Delta\phi_{ms}$ se može smatrati pokretačkom silom za spontanu depoziciju paladijuma. Ova razlika se aproksimativno može napisati kao:

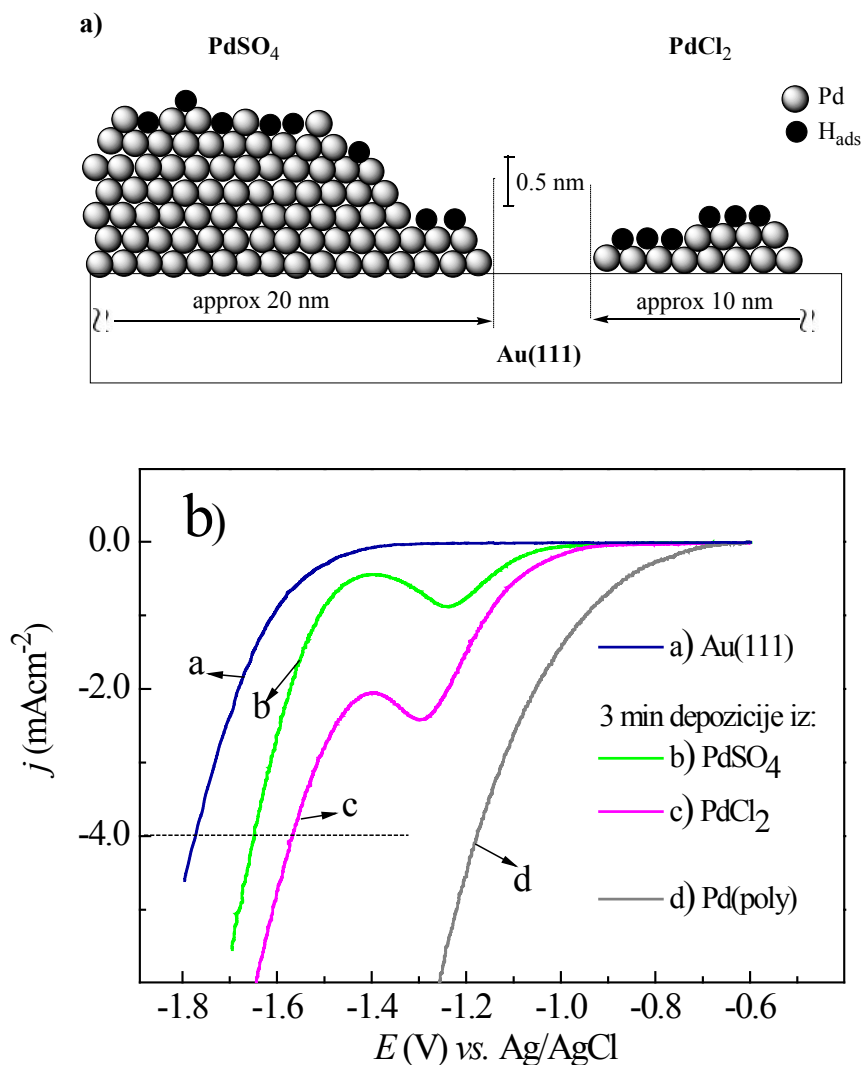
$$\Delta\phi_{ms} = E - E_{\text{ocp}} = \eta \quad 3.10$$

Prema jednačini 3.7, i ako se uzme u obzir potencijal otvorenog kola dat na slici 3.8, η je manje u slučaju depozicije iz PdSO₄ nego za PdCl₂, što znači da će depozit dobijen iz hloridne soli paladijuma biti glatkiji.

Drugi parametar koji određuje morfologiju depozita je gustina struje izmene. U rastvoru PdSO₄ dominantni su joni [Pd(OH₂)₄]²⁺ sa konsantom ravnoteže $K \approx 1$. U rastvoru PdCl₂ dominiraju čestice hloro-paladijum kompleksa [PdCl(OH₂)₄]⁺ pri čemu je $\log K = 4.34$, i čestice [PdCl₂(OH₂)₂] sa $\log K = 3.54$ [27]. Depozicija iz rastvora koji sadrži metalne komplekse je uvek okarakterisana manjom gustinom struje izmene nego depozicija iz prostih rastvora soli [112, 118]. To znači da će j_0 biti mnogo manje za rastvor koji sadrži PdCl₂ nego za rastvor PdSO₄. Zbog toga, može se zaključiti da će se glatkiji depozit očekivati ako se depozicija vrši iz rastvora PdCl₂.

Na osnovu prethodne analize, depozicija se odvija različitom brzinom usled uticaja prenapetosti depozicije i gustine struje izmene. Sporija depozicija iz hloridne soli rezultuje glatkijim depozitom uz preferencijalnu dekoraciju stepenica, dok se bržom depozicijom iz sulfatne soli formira grublji depozit koji se sastoji od visokih ostrva nasumično raspoređenih po površini supstrata. Ovo je u skladu sa pokrivenošću, visinom, širinom i rasporedom ostrva paladijuma po zlatnoj podlozi određenim iz mikroskopije atomskih sila. Iz određene prosečne višine i širine Pd ostrva i atomskog prečnika Pd-a od 0.274 nm, moguća morfologija depozita dobijenog korišćenjem korišćenjem različitih soli nakon 3 minuta depozicije je shematski prikazana na slici 3.15a. Poređenje katalitičkih aktivnosti ovih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na morfologiju je ilustrovano na slici 3.15b, i može se objasniti na sledeći način.

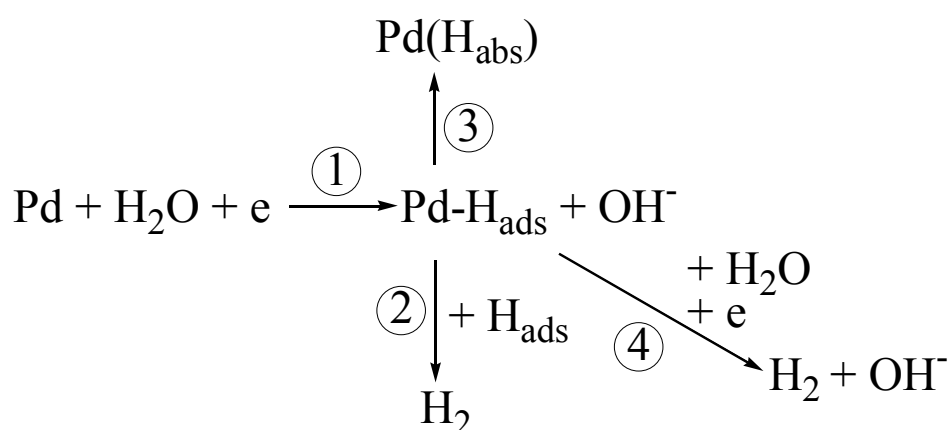
Stupnjevi reakcije tokom izdvajanja vodonika na Pd/Au(111) površinama dati su na shemi 3.1. Sledeći stupnjevi su uključeni: redukcija molekula vode i formiranje H_{ads} (1-Folmerov stupanj), rekombinacija dve H_{ads} čestice i desorpcija molekularnog vodonika (2-Tafelov stupanj), difuzija H_{ads} u unutrašnjost depozita Pd-a i formiranje H_{abs} (3), i reakcija između H_{ads} i molekula vode (4-Hejrovski stupanj).



Slika 3.15. a) Šematski prikaz mogućih mesta za adsorpciju vodonika na Pd ostrvima dobijenim nakon tri minuta deponovanja iz PdSO₄ (levo) i PdCl₂ (desno); b) poređenje katalitičke aktivnosti za izdvajanje vodonika u rastvoru 0.1 M NaOH na Au(111), Pd(poly) i na Pd/Au(111) elektrodama dobijenim nakon 3 minuta depozicije iz obe Pd soli (krive uzete sa slike 3.13a).

U opsegu potencijala između -1.0 V i -1.2 V stupanj (1) se odigrava na obe Pd/Au(111) nanostrukture, i praćen je brzo rekombinacijom dve H_{ads} čestice (korak 2). Kombinacija ovih stupnjeva pri niskim pokrivenostima $\theta(\text{H}_{\text{ads}})$ rezultuje Tafelovim nagibom od -120 mV po dekadi. U pomenutoj oblasti potencijala, usled formiranja dosta debljeg depozita korišćenjem PdSO₄ soli za depoziciju, postoji određena verovatnoća za odvijanje procesa adsorpcije vodonika unutar Pd ostrva (korak 3), što

smanjuje verovatnoću za korak rekombinacije a samim tim i aktivnost za izdvajanje vodonika. Povećavanjem katodnih prenapetosti Folmerov stupanj postaje brži od Tafelovog, i pri $\theta(H_{ads}) \approx 1$ se dostiže granična reakciona gustina struje, što se manifestuje pojavom pika na -1.25 V usled potenciodinamičkih uslova. Manji maksimum pika u slučaju grubljeg depozita dobijenog iz PdSO₄ se može objasniti manjim brojem dostupnih H_{ads} parova. Sa daljim smanjenjem katodnih potencijala ispod -1.4 V, Tafelov nagib od -130 mV po dekadi se može objasniti Folmer-Hejrovski stupnjevima koji se odigravaju istim brzinama pri $\theta(H_{ads})=1$, ili pod Tjominovim uslovima adsorpcije usled mogućih lateralnih interakcija između H_{ads}. Obzirom da je broj dostupnih Pd ili Pd/Au mesta za adsorpciju vodonika mnogo veći u slučaju kada se za depoziciju koristi PdCl₂, veća katalitička aktivnost se dobija na takvim površinama, što je pokazano na slici 3.15b. Pri istoj gustini struje od -4.0 mA cm⁻², potencijal za izdvajanje vodonika je pomeren pozitivno u odnosu na Au(111) supstrat za 130 mV kada se koristi PdSO₄, i za još dodatnih 90 mV ako se za deponovanje koristi PdCl₂.



Shema 3.1. Reakcioni stupnjevi tokom izdvajanja vodonika na Pd/Au(111) nanostrukturama.

Kompletno razmatranje mehanizma bi trebalo da uključuje i energije adsorpcije vodonika na Pd/Au(111) površinama, što je teorijski elaborirano u referenci [49], kao i mogućnost efekta *prelivanja* i površinske difuzije vodonika sa Pd ostrva [119], za koje nema eksperimentalnih dokaza.

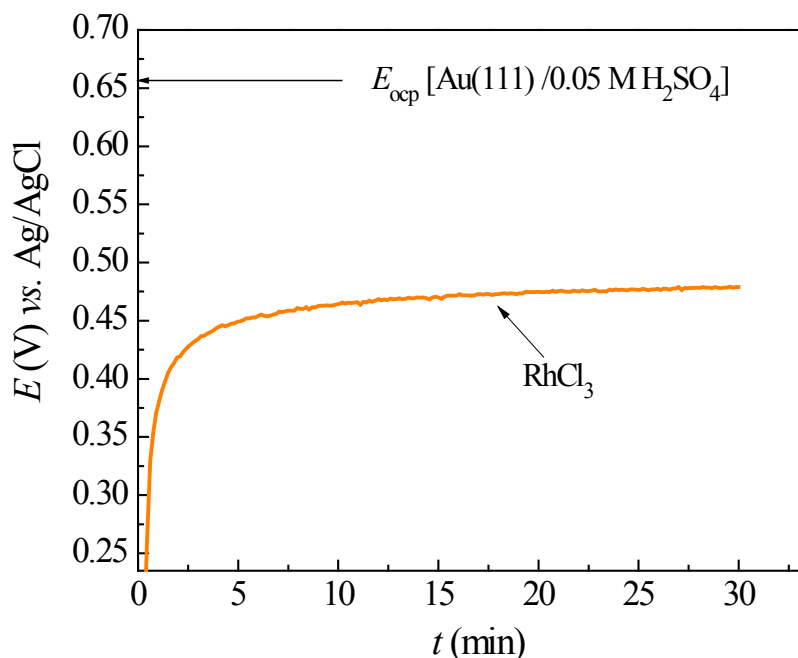
Takođe, treba i ovde treba naglasiti da ni u ovom slučaju nema direktnih dokaza za inkorporaciju Pd-a ispod površine Au(111), osim što je nakon depozicija bilo neophodno temeljno elektrohemijsko poliranje da bi se dobila čista osnovna Au(111) elektroda.

3.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Au(111)

3.2.1. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Au(111) u kiseloj sredini

3.2.1.1. Spontana depozicija Rh na Au(111) iz kiselog rastvora hloridne soli rodijuma

Hronopotenciometrijska kriva, snimljena tokom tridesetominutnog uranjanja monokristala Au(111) u rastvor 1mM $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ je data na slici 3.16. Tokom spontane depozicije Rh na Au(111) uspostavljaju se niža vrednosti potencijala otvorenog kola u odnosu na potencijal otvorenog kola monokristala zlata u osnovnom rastvoru bez Rh^{3+} jona.



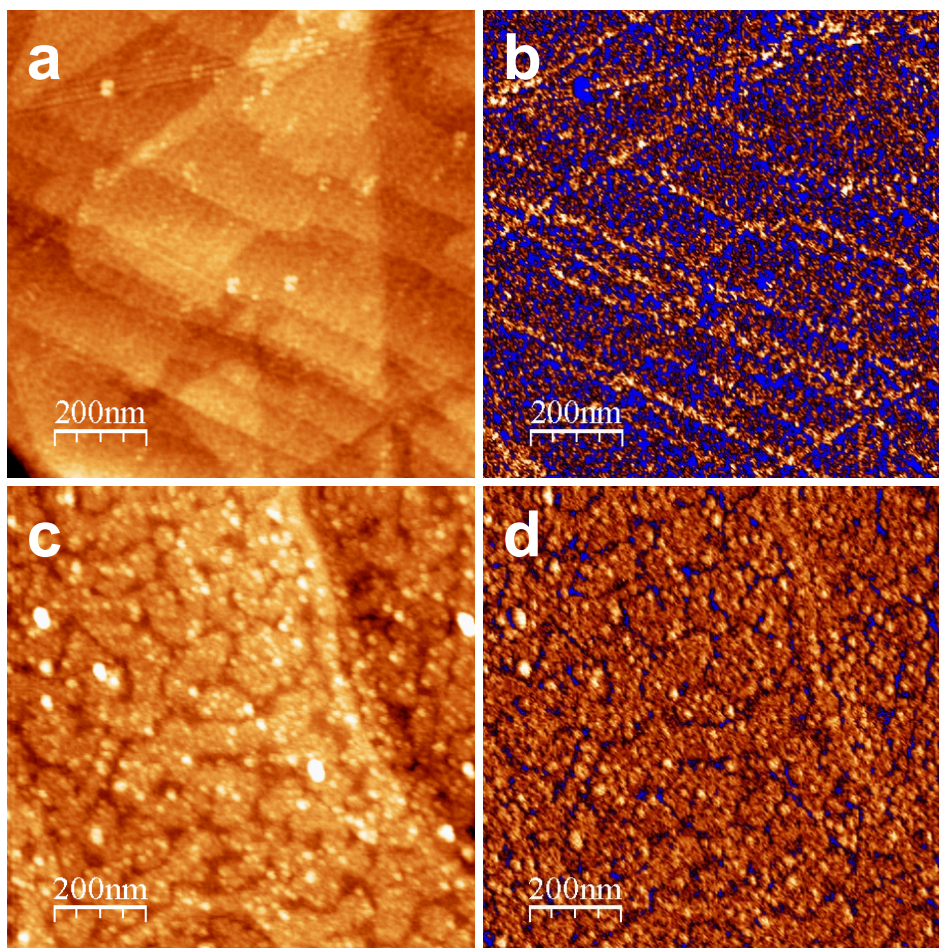
Slika 3.16. Hronopotenciometrijska kriva promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Rh na Au(111) iz rastvora 1 mM $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Vrednost potencijala otvorenog kola tokom prvih nekoliko minuta brzo raste, nakon čega dostiže plato koji se do kraja depozicije neznatno menja. Ovakav trend bi

mogao da ukazuje na dostizanje saturacione pokrivenosti zlatnog supstrata deponovanim rodijumom nakon nešto više od 15 minuta, što će u nastavku i biti provereno karakterizacijom površine Rh/Au(111) nanoelektroda.

3.2.1.2. *Ex situ* karakterizacija Rh/Au(111) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

Topografska i fazna mikroskopija atomskih sila Rh/Au(111) nanostruktura dobijenih spontanom depozicijom su prikazane na slici 3.17. Analiza slika površine dobijene nakon najkraćeg vremena depozicije od 0.5 min pokazala je da su Rh ostrva u najvećem broju široka oko 2-2.5 nm i visoka jedan monosloj, pri čemu izračunata pokrivenost iz faznih slika iznosi $35\pm 2\%$. Ove slike nisu date obzirom da se iste karakteristike mogu bolje analizirati na slikama Rh/Au(111) nanostruktura dobijenih nakon jednog minuta depozicije, koje su prikazane na slikama 3.17a i 3.17b. Veća pokrivenost i prisustvo većih ostrva Rh čini ove slike pogodnijim za analizu. Analizom topografske slike 3.17a se može uvideti da dolazi do preferencijalne depozicije Rh ostrva na stepenicama zlatnog monokristala, kao i do nasumičnog rasporeda na terasama. Ostrva su uglavnom visoka jedan monosloj i široka 5-10 nm, pri čemu je prosečan razmak između ostrva 7 nm. Nekolicina ostrva visokih 2 MS se mogu primetiti na stepenicama. Ostrva Rh koja su gusto aglomerisana duž stepenica, kao i ostrva deponovana na terasama su jasno naglašena i mogu se razlikovati od zlatne podloge na odgovarajućoj faznoj slici 3.17b. Za ovo vreme depozicije, ukupna izračunata pokrivenost iznosi $50\pm 2\%$. Sa mikroskopije atomskih sila Rh/Au(111) površine dobijene nakon trominutne depozicije, kojoj odgovaraju slike 3.17c i 3.17d, može se videti da su Rh ostrva aglomerisana u šire domene na terasama i da potpuno pokrivaju stepenice. Ukupna pokrivenost procenjena iz fazne slike (slika 3.17d) je veoma visoka i iznosi $90\pm 2\%$, što je u skladu sa prethodno opisanim trendom promene potencijala otvorenog kola, koji prestaje da se značajnije menja nakon otprilike 10-15 minuta depozicije ukazujući na potpunu pokrivenost supstrata depozitom. Na faznoj slici se i dalje mogu prepoznati pojedinačna Rh ostrva širine 5-10 nm. Podešavanjem odziva faznih slika na visinu koja odgovara jednom MS Rh, dobija se pokrivenost od otprilike 15 %, koja odgovara ostrvima koja su 2 ili više MS visoka.

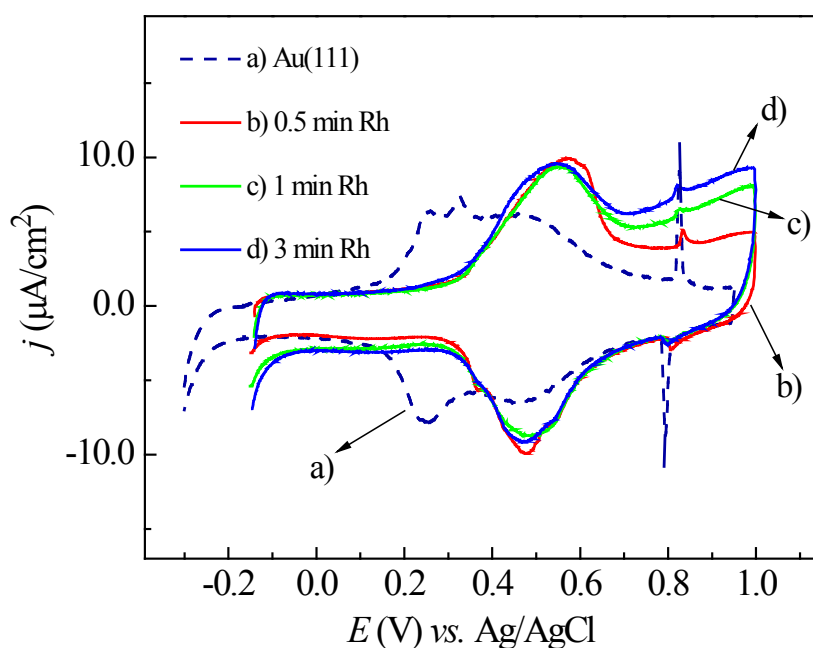


Slika 3.17. Topografske slike ($1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$) (leva kolona) i odgovarajuće fazne slike (desna kolona) Rh/Au(111) nanostruktura dobijenih nakon vremena deposicije od: a) 1 min (amplituda 2.5 nm); b) 1 min (amplituda 0.86°); c) 3 min (amplituda 2.0 nm); d) 3 min (amplituda 1.65°)

3.2.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Au(111) elektroda u rastvoru 0.5 M H_2SO_4

Elektrohemijska karakterizacija Rh/Au(111) nanostruktura cikličnom voltametrijom je vršena u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 u oblasti potencijala između početka izdvajanja vodonika pa sve do 1.0 V, u cilju sveobuhvatnijeg uvida u elektrohemijska svojstva, iako procesi koje se odigravaju na višim potencijalima nisu relevantni za reakciju izdvajanja vodonika. Ciklični voltamogrami Rh/Au(111) nanostruktura su dati na slici 3.18, gde se radi poređenja nalazi i voltamogram osnovne Au(111) elektrode.

Usled prisustva ostrva Rh na zlatnoj podlozi, struje koje potiču od rekonstrukcije Au(111) površine, kao i oštri pikovi na 0.8 V karakteristični za uređeni sloj adsorbovanih sulfata na Au(111) površini [92-95] su suzbijeni. Pikovi povezani sa adsorpcijom vodonika nisu prisutni na voltamogramima Rh/Au(111) bimetalnih elektroda, za razliku od monokristala Rh(111) [120] i pseudomorfnih slojeva Rh na Au(111) [53], kod kojih se adsorpcija sulfata odigrava u uskoj oblasti potencijala istovremeno sa adsorpcijom vodonika. Odsustvo ovih pikova je pokazatelj ostrvskog rasta Rh depozita i može se pripisati snažnom elektronskom efektu zlatnog supstrata. Adsorpcija sulfata na Rh/Au(111) površinama je okarakterisana reverzibilnim pikovima koji se javljaju u oblasti potencijala između otprilike 0.3 i 0.7 V, a koji su blago pomereni ka pozitivnijim potencijalima u poređenju sa osnovnom Au(111) elektrodom. Struja koja odgovara adsorpciji sulfata je gotovo nezavisna od pokrivenosti, što ukazuje na to da su ostrva rodijuma i geometrijski i energetski pogodna za adsorpciju sulfata isto kao i nepokriveni deo Au(111) površine. Na osnovu toga se može zaključiti da su Rh ostrva uglavnom (111) orijentacije i da je elektronski efekat zlatne podloge izražen, što je u saglasnosti sa rezultatima za sistem Pd/Au(111).

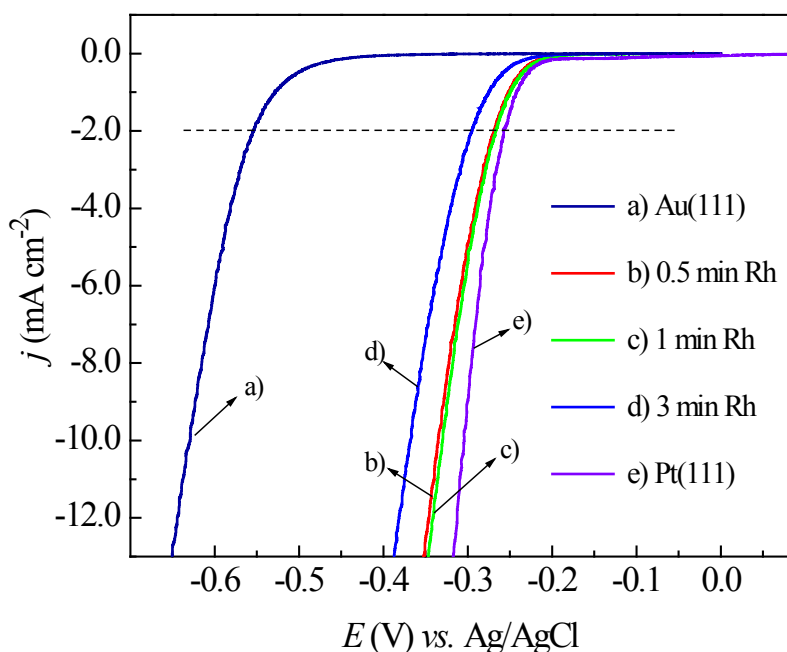


Slika 3.18. Ciklični voltamogrami Au(111) i Rh/Au(111) elektroda snimljeni u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Oksidacija deponovanih Rh nanoostrva se odvija pri pozitivnijim potencijalima, istovremeno sa desorpcijom sulfata. U katodnom pravcu snimanja, redukcija oksida depozita se preklapa sa adsorpcijom sulfata i nastavlja sve do početka izdvajanja vodonika, što ukazuje na to da je parcijalna katjonska priroda Rh ostrva očuvana čak i na nižim potencijalima.

3.2.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Rh/Au(111) nanostrukturama i na čistoj Au(111) elektrodi, snimljene u rastvoru 0.5 M H₂SO₄, date su na slici 3.19. S obzirom da bi, na osnovu teorijskih predikcija aktivnost Rh/Au(111) elektroda trebalo da bude bliska aktivnosti platine, na istoj slici data je i odgovarajuća polarizaciona kriva za izdvajanje vodonika na Pt(111).

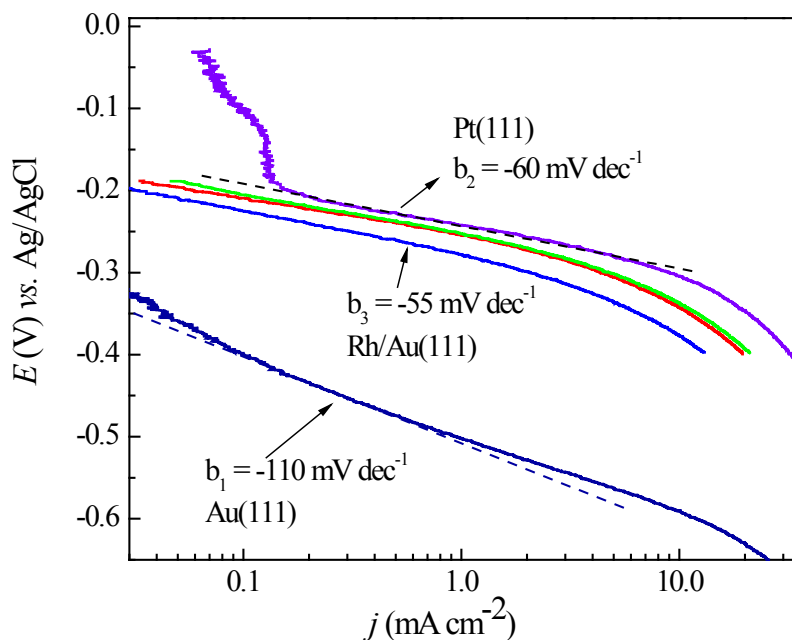


Slika 3.19. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika na Au(111), Pt(111) i Rh/Au(111) elektrodama snimljene u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Reakcija izdvajanja vodonika, koja na Au(111) elektrodi počinje na visokim prenapetostima, je značajno katalizovana prisustvom Rh ostrva sa pokrivenostima do 50 % dobijenim nakon 0.5 i 1 minuta depozicije. Za veće pokrivenosti rodijumom od 90 %, katalitička aktivnost za izdvajanje vodonika je niža i nastavlja da opada sa daljim povećanjem pokrivenosti, odnosno produženjem vremena depozicije na 30 minuta (nije prikazano). Za istu vrednost gustine struje od -2.0 mA cm^{-2} , potencijal reakcije izdvajanja vodonika na najaktivnijim Rh/Au(111) površinama dobijenim nakon 0.5 i 1 minuta depozicije, pomećen je pozitivno za 285 mV u odnosu na potencijal na Au(111) elektrodi. Treba naglasiti da je ova katalitička aktivnost za oko 100 mV veća od aktivnosti dobijene na Pd/Au(111) površini sa istom pokrivenošću od približno 50 %, i za samo 10 mV manja od aktivnosti Pt(111) elektrode. Za površinu dobijenu nakon 3 minuta depozicije rodijuma, aktivnost za izdvajanje vodonika se smanjuje za 25 mV u poređenju sa najaktivnijom Rh/Au(111) površinom.

Tafelovi nagibi za reakciju izdvajanja vodonika, dobijeni analizom polarizacionih krivih sa slike 3.19, dati su na slici 3.20. Za Au(111) elektrodu jasno definisani Tafelov nagib od -110 mV dec^{-1} se može pripisati Folmer-Hejrovski mehanizmu, dok na Pt(111) usled dobijene vrednosti za Tafelov nagib od -60 mV dec^{-1} mehanizam može biti ili Folmer-Hejrovski ili Folmer-Tafel pod Tjorkinovim uslovima adsorpcije [121]. Slične vrednosti Tafelovih nagiba od $-55 \pm 5 \text{ mV dec}^{-1}$ su dobijene na različitim Rh/Au(111) nanoelektrodama, i mogu se tumačiti putem ista dva mehanizma koji su predloženi za izdvajanje vodonika na Pt(111). Na osnovu DFT kalkulacija [51], energija aktivacija za Folmerovu i Tafelovu reakciju su veoma niske na Rh/Au(111) strukturama, pa je stoga logično pretpostaviti da je Folmer-Tafelov mehanizam verovatniji. Sa druge strane, za ovaj mehanizam, Tafelov nagib od -60 mV dec^{-1} se može dobiti ako je Tafelov stupanj onaj koji određuje brzinu reakcije pod Tjorkinovim adsorpcionim uslovima usled jakih lateralnih interakcija između adsorbovanih intermedijara. Visoka aktivnost Rh/Au(111) površina za izdvajanje vodonika se može objasniti pomeranjem centra *d*-trake, do kojeg dolazi usled elektronskog efekta i posebno izraženog geometrijskog efekta usled većeg neslaganja rešetke pseudomorfog depozita i zlatnog supstrata (konstanta rešetke rodijuma je 0.269 nm, a zlata 0.288 nm), što je diskutovano u referencama [51, 55]. Najveća aktivnost dobijena pri pokrivenosti od 50%, ukazuje na to da je elektronski efekat izraženiji na manja Rh ostrva nego u

slučaju većih i viših ostrva dobijenih nakon dužeg deponovanja. Takođe, pri nižim pokrivenostima se na bimetalnoj površini nalazi najveći broj mešovitih Rh/Au aktivnih centara.



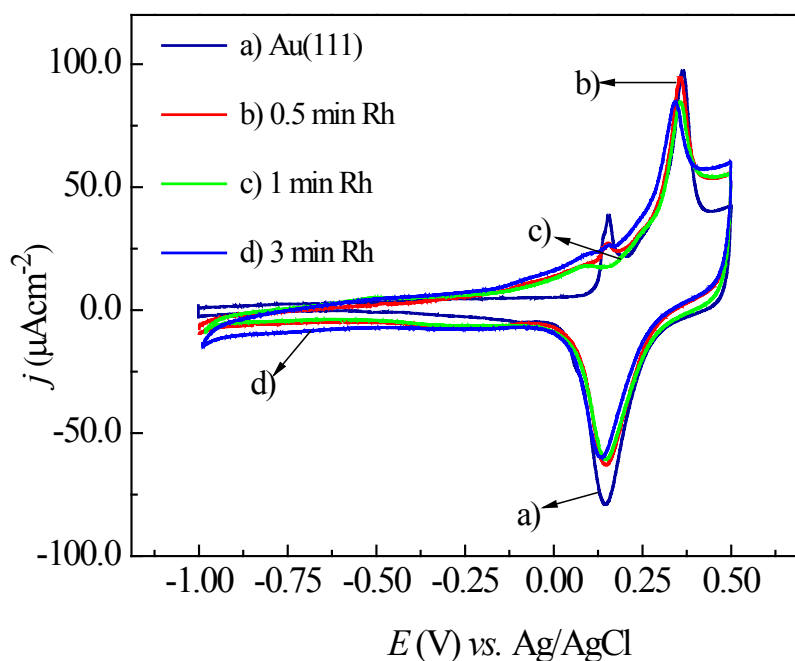
Slika 3.20. Tafelovi nagibi za izdvajanje vodonika na Au(111), Pt(111) i Rh/Au(111) elektrodama za izdvajanje vodonika u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ dobijeni analizom polarizacionih krivih sa slike 3.19.

Eksperimentalna potvrda teorijski predviđene visoke aktivnosti Rh/Au(111) sistema za reakciju izdvajanja vodonika [51, 55] pokazuje da se u modernoj elektrohemiji eksperimenti mogu uspešno voditi teorijskim kalkulacijama, i naglašava potrebu stvaranja još jače veze između teorijskog i eksperimentalnog rada.

3.2.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Au(111) u alkalnoj sredini

3.2.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Au(111) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

Elektrohemijska karakterizacija i katalitička aktivnost Rh/Au(111) površina za izdvajanje vodonika su ispitani i u alkalnoj sredini. Na slici 3.21 su dati ciklični voltamogrami Rh/Au(111) površina i osnovne Au(111) elektrode snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH.



Slika 3.21. Ciklični voltamogrami Au(111) i Rh/Au(111) elektroda snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Sa slike 3.21 se može videti da na Rh/Au(111) nanostrukturama u alkalnoj, kao i u kiselj sredini, ne dolazi do odvijanja procesa adsorpcije/desorpcije vodonika, što je pokazatelj izraženog elektronskog i geometrijskog efekta zlata na ostrva Rh. Oksidacija deponovanog Rh počinje na potencijalima od oko -0.30 V i nastavlja se dalje na pozitivnijim vrednostima potencijala pri kojima dolazi i do oksidacije zlatne podloge. Strujni pik koji potiče od hemisorpcije OH^- jona na čistom Au(111), se nalazi na istom

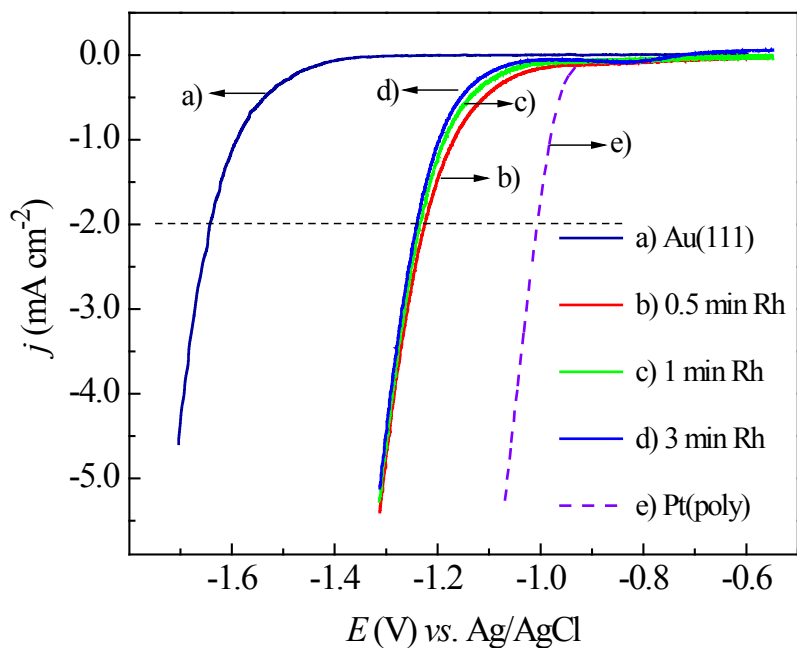
potencijalu kao i na Au(111) u slučaju bimetalne površine sa najnižom pokrivenošću, kao i pik na 0.36 V koji odgovara formiranju AuOH. Pri većim pokrivenostima dolazi do širenja pika hemisorpcije OH⁻ jona i pomeranja ka nižim potencijalima, što bi značilo da Rh poboljšava oksofilnost zlata. Takođe, i formiranje AuOH se na modifikovanim površinama sa višim pokrivenostima depozitom pomera ka nešto negativnijim potencijalima. U katodnom pravcu snimanja, može se primetiti tendencija pomeranja strujnog pika redukcije AuOH ka blago negativnijim vrednostima potencijala sa povećanjem pokrivenosti. Pored toga, uočljivo je da je intenzitet ovog pika smanjen u odnosu na čistu Au(111) elektrodu, kao i da to smanjenje ne zavisi od pokrivenosti rodijumom. Ovakav trend u intenzitetu redukcionog pika može ukazivati na izražen elektronski i geometrijski uticaj zlatnog supstrata. Takođe, delimično rastvaranje depozita odlaskom do pozitivnijih potencijala je moguć razlog za objašnjenje jednakosti intenziteta ovog strujnog pika na svim Rh/Au(111) nanostrukturama. Redukcija Rh oksida se nastavlja dalje u celoj oblasti povratnog pravca snimanja voltamograma sve do početka izdvajanja vodonika i praćena je širenjem dvojnog sloja, koje je naglašenije u slučaju veće pokrivenosti. To bi značilo da ne dolazi do rastvaranja celokupne količine depozita jednim odlaskom do potencijala od 0.5 V. Za razliku od voltamograma Pd/Au(111) nanostruktura u alkalnoj sredini, jasno je da se voltamogrami Rh/Au(111) ne mogu upotrebiti za izračunavanje aktivne površine deponovanog Rh.

3.2.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Au(111) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH

Rezultati ispitivanja elektrokatalitičkih svojstava Rh/Au(111) elektroda za izdvajanje vodonika u alkalnoj sredini su prikazani na slici 3.22. Na istoj slici se nalaze i polarizacione krive za osnovni monokristal Au(111) i polikristalnu platinu.

Sa slike 3.22 se lako može uočiti značajan katalitički efekat deponovanih Rh ostrva za ispitivanu reakciju u baznoj sredini u odnosu na osnovnu Au(111) površinu. Najveća katalitička aktivnost u alkalnoj sredini je postignuta pri najnižoj pokrivenosti, za koju je dobijen pomeraj potencijala od čitavih 400 mV ka pozitivnijim vrednostima pri gustini struje od -2.0 mA cm^{-2} . Sa povećanjem pokrivenosti, odnosno produženjem vremena depozicije na 1 ili 3 minuta, katalitički efekat počinje da opada, ali je i dalje

blizak aktivnosti Rh/Au(111) sa najmanjom pokrivenošću. Sa daljim produženjem vremena depozicije dolazi do dodatnog smanjenja aktivnosti (rezultati nisu prikazani).

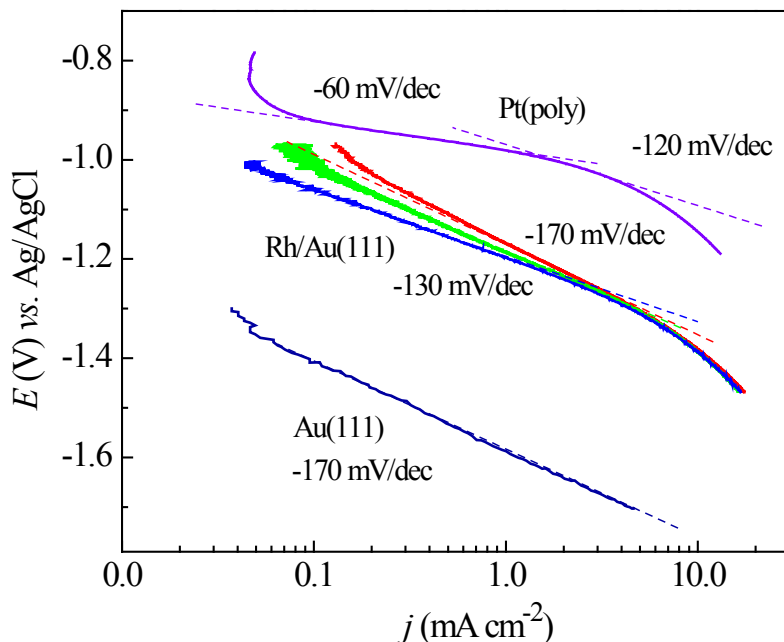


Slika 3.22. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika na Au(111), Pt(poly) i Rh/Au(111) elektrodama snimljene u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Trend u aktivnosti Rh/Au(111) nanostruktura za izdvajanje vodonika u alkalnom elektrolitu je u skladu sa tvrdnjom da je pri nižim pokrivenostima uticaj elektronskog i geometrijskog efekta supstrata najizraženiji na ostrva manjih dimenzija, što takve strukture čini boljim katalizatorima za ispitivanu reakciju. Sa slike 3.22 se može uvideti da, iako se na Rh/Au(111) u alkalnom elektrolitu postiže veće pomeranje potencijala za izdvajanje vodonika u odnosu na kiselu sredinu pri vrednosti struje od -2.0 mA cm^{-2} , aktivnost Rh/Au(111) elektroda je za oko 220 mV niža od aktivnost polikristalne Pt.

Na slici 3.23 je data Tafelova analiza polarizacionih krivih za izdvajanje vodonika na Rh/Au(111), Au(111) i Pt(poly) elektrodama sa slike 3.22. Kao što je već rečeno, za Au(111) elektrodu, nagib od oko -170 mV po dekadi se tumači Folmer-Tafelovim mehanizmom. Za polikristalnu platinu, Tafelov nagib se menja sa povećanjem prenapetosti od -60 mV po dekadi do -120 mV po dekadi, što znači da se

mehanizam reakcije odigrava po Folmer-Tafelovim sekvencama na nižim prenapetostima, dok se pri višim prenapetostima Hejrovski stupanj uključuje u mehanizam.



Slika 3.23. Tafelovi nagibi na za izdvajanje vodonika na Au(111), Pt(poly) i Rh/Au(111) elektrodama dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.22.

Što se tiče mehanizma izdvajanja vodonika na Rh(poly) elektrodi, Folmer-Hejrovski stupnjevi su predloženi na višim prenapetostima, gde je dobijen nagib od -120 mV dec^{-1} [122]. Iako nema eksperimentalnih podataka pri nižim prenapetostima, može se pretpostaviti da, isto kao i na Pt(poly), mehanizam prati Folmer-Tafelove stupnjeve. Na modifikovanim Rh/Au(111) elektrodama sa nižim pokrivenostima, Tafelov nagib od oko -170 mV dec^{-1} je dobijen na nižim prenapetostima, ukazujući na snažan elektronski uticaj zlatne podloge koja određuje mehanizam odigravanja reakcije u baznoj sredini. Tafelov nagib koji odgovara izdvajanju vodonika na Rh/Au(111) nanoelektrodi sa visokom pokrivenošću rodijumom (90%) ima vrednost od -130 mV dec^{-1} , koja bi se mogla pripisati paralelnom Folmer-Hejrovski mehanizmu, ili odigravanju reakcije pod Tjomkinovim uslovima i lateralnim interakcijama između adsorbovanih vodoničnih čestica. Promena mehanizma reakcije u slučaju najveće

pokrivenosti ukazuje na smanjenje elektronskog i geometrijskog efekta supstrata usled povećanja dimenzija ostrva Rh.

3.2.3. Poređenje katalitičke aktivnosti bimetalnih Pd/Au(111) i Rh/Au(111) sistema za reakciju izdvajanja vodonika

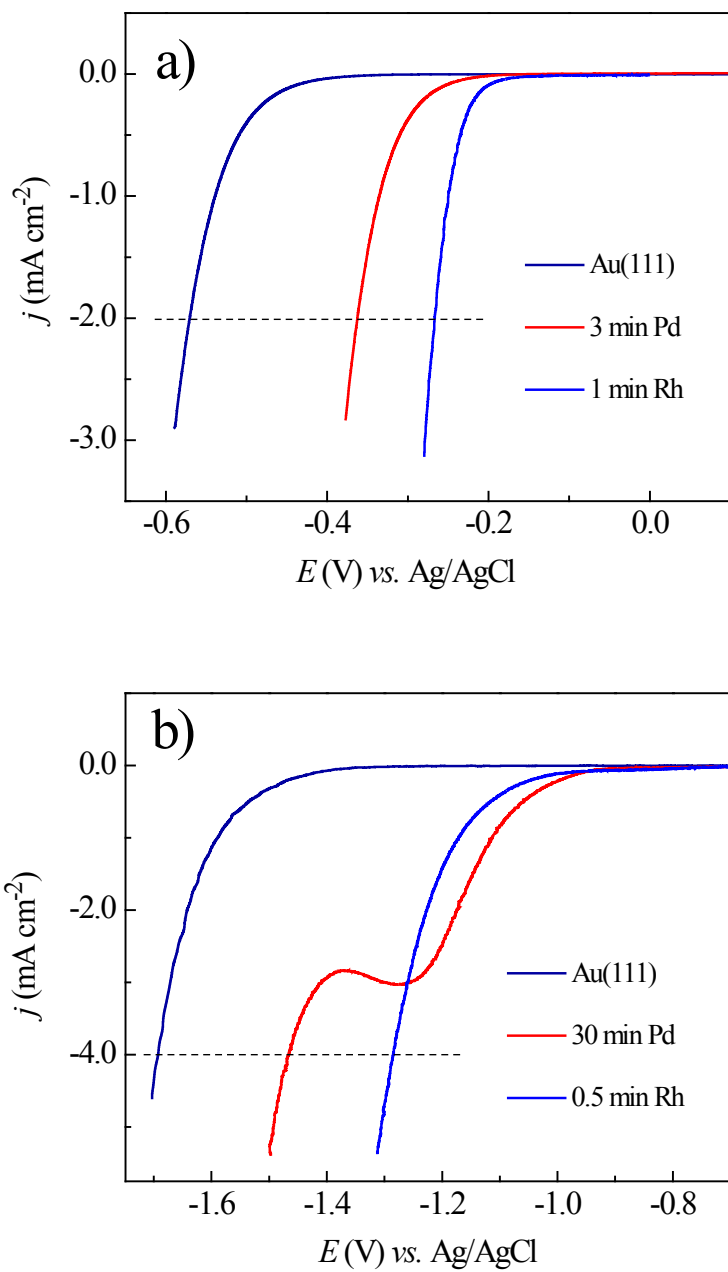
Nakon predstavljanja rezultata ispitivanja strukturnih, elektrohemijskih i katalitičkih svojstava sistema Pd/Au(111) i Rh/Au(111), interesantno je napraviti uporedni prikaz aktivnosti ispitanih nanostrukture za reakciju izdvajanja vodonika. Za poređenje su odabrane najaktivnije bimetalne elektrode, i odgovarajuće polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Au(111), Pd/Au(111) i Rh/Au(111) elektrodama u kiseloj i alkalnoj sredini su date na slikama 3.24a i 3.24b, redom.

Sa slike 3.24a je lako uočiti da veću aktivnost za izdvajanje vodonika u kiseloj sredini pokazuje Rh/Au(111) površina sa oko 50% pokrivenosti u odnosu na Pd/Au(111) nanoelektrodu sa pokrivenošću od oko 25%. Reakcija izdvajanja vodonika počinje na pozitivnijim vrednostima potencijala na Rh/Au(111), dok je pri istoj vrednosti gustine struje od -2.0 mA cm^{-2} , Rh/Au(111) elektroda za oko 100 mV aktivnija od Pd/Au(111) elektrode.

U alkalnoj sredini, reakcija počinje na sličnim potencijalima na najaktivnijim Pd/Au(111) i Rh/Au(111) elektrodama, što je prikazano na slici 3.24b. Pri nižim prenapetostima nešto veću aktivnost ispoljava Pd/Au(111), dok Rh/Au(111) postaje znatno aktivnija sa povećanjem katodne prenapetosti. Pri gustini struje od -4.0 mA cm^{-2} bimetalna Rh/Au(111) elektroda je za gotovo 180 mV aktivnija od Pd/Au(111) elektrode.

Na osnovu prikazanog poređenja aktivnosti ispitanih bimetalnih elektroda, može se konstatovati da je sistem Rh/Au(111) generalno aktivniji od sistema Pd/Au(111) za reakciju izdvajanja vodonika. Ovakav trend se može objasniti jačim uticajem geometrijskog i elektronskog efekta zlatnog supstrata na deponovana Rh ostrva. Geometrijski efekat je izraženiji usled veće razlike u konstantama rešetaka Au i Rh (8%) u odnosu Au i Pd (5%). Pored toga, uticaj elektronskog i geometrijskog efekta zlatne podloge bi trebao da bude jači na Rh nego na Pd, obzirom na strukturu i dimenzije deponovanih Rh i Pd ostrva. Izraženija razlika u aktivnosti se može primetiti

u kiseloj sredini, gde je za poređenje korišćena Pd/Au(111) elektroda dobijena deponovanjem iz sulfatne soli. Mikroskopijom atomskih sila je pokazano da su ostrva Pd-a u slučaju deponovanja iz sulfatne soli, nekoliko puta viša od ostrva Rh, što ih čini manje podložnim uticaju navedenih efekata i samim tim manje aktivnim za izdvajanje vodonika. Jedino je u slučaju depozicije iz sulfatne soli Pd-a primećeno odigravanje procesa H_{upd} na bimetalnim strukturama dobijenim deponovanjem na Au(111), što je potvrda zavisnosti geometrijskog i elektronskog efekta podloge od dimenzija deponovanih ostrva. Poređenjem aktivnosti Pd/Au(111) i Rh/Au(111) elektroda dobijenih deponovanjem iz hloridnih soli Pd i Rh se može primetiti da je razlika u aktivnostima, ili barem početnim potencijalima za izdvajanje vodonika manje izražena, što je u skladu sa diskusijom vezanom za uticaj dimenzija deponovanih ostrva na geometrijski i elektronski efekat supstrata. Takođe, treba imati u vidu i verovatnoću da dolazi do apsorpcije određene količine vodonika od strane Pd ostrva, što bi takođe uticalo na smanjenje aktivnosti Pd/Au(111) sistema u odnosu na Rh/Au(111) electrode za izdvajanje vodonika.



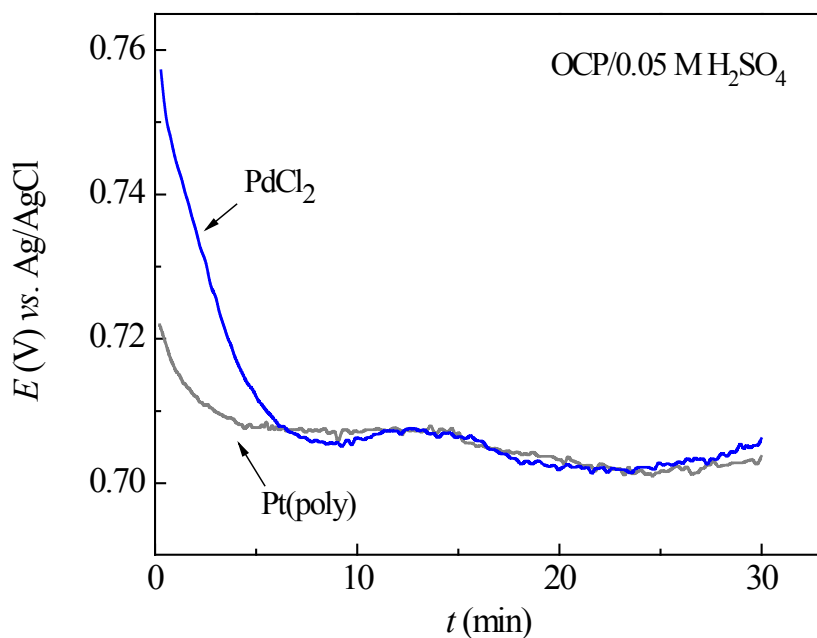
Slika 3.24. Poređenje katalitičke aktivnosti Pd/Au(111) i Rh/Au(111) elektroda za reakciju izdvajanja vodonika u: a) kiselj sredini; b) alkalnoj sredini.

3.3. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly)

3.3.1. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly) u kiseloj sredini

3.3.1.1. Spontana depozicija Pd na Pt(poly) iz kiselog rastvora hloridne soli paladijuma

Za spontanu depoziciju Pd na Pt(poly) korišćena je hloridna so paladijuma, obzirom na prethodno prikazane rezultate za Pd/Au(111) sistem po kojima se aktivnije strukture dobijaju deponovanjem iz ove soli. Hronopotenciometrijska kriva snimljena tokom tridesetominutnog uranjanja polikristalne platine u rastvor 1mM PdCl₂+0.05 M H₂SO₄ je prikazana na slici 3.25.



Slika 3.25. Hronopotenciometrijska kriva promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Pd na Pt(poly) iz rastvora 1 mM PdCl₂+0.05 M H₂SO₄.

Početne vrednosti potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Pd su više u odnosu na odgovarajuću vrednost za Pt uronjenu u isti osnovni rastvor 0.05 M

H₂SO₄ koji ne sadrži Pd²⁺ jone. U prvih nekoliko minuta potencijal otvorenog kola opada, da bi zatim dostigao vrednost oko koje neznatno fluktuirao do kraja depozicije, i koja se poklapa sa vrednošću potencijala otvorenog kola za Pt u osnovnom kiselom rastvoru bez Pd²⁺ jona. Na osnovu promene potencijala otvorenog kola, izabrana su vremena za spontanu depoziciju od 3 i 30 minuta koja odgovaraju oblastima pre i posle postizanja konstante vrednosti potencijala otvorenog kola, odnosno saturacione pokrivenosti. Prema cikličnim voltamogramima Pd/Pt(poly) površina u rastvoru 0.05 M H₂SO₄ (nisu prikazani), vrednost potencijala otvorenog kola se nalazi u oblasti početka oksidacije, što ponovo ukazuje na formiranje mešavine metalnih i oksidnih Pd čestica na površini Pt(poly) elektrode, kao i u slučaju depozicije Pd na Au(111).

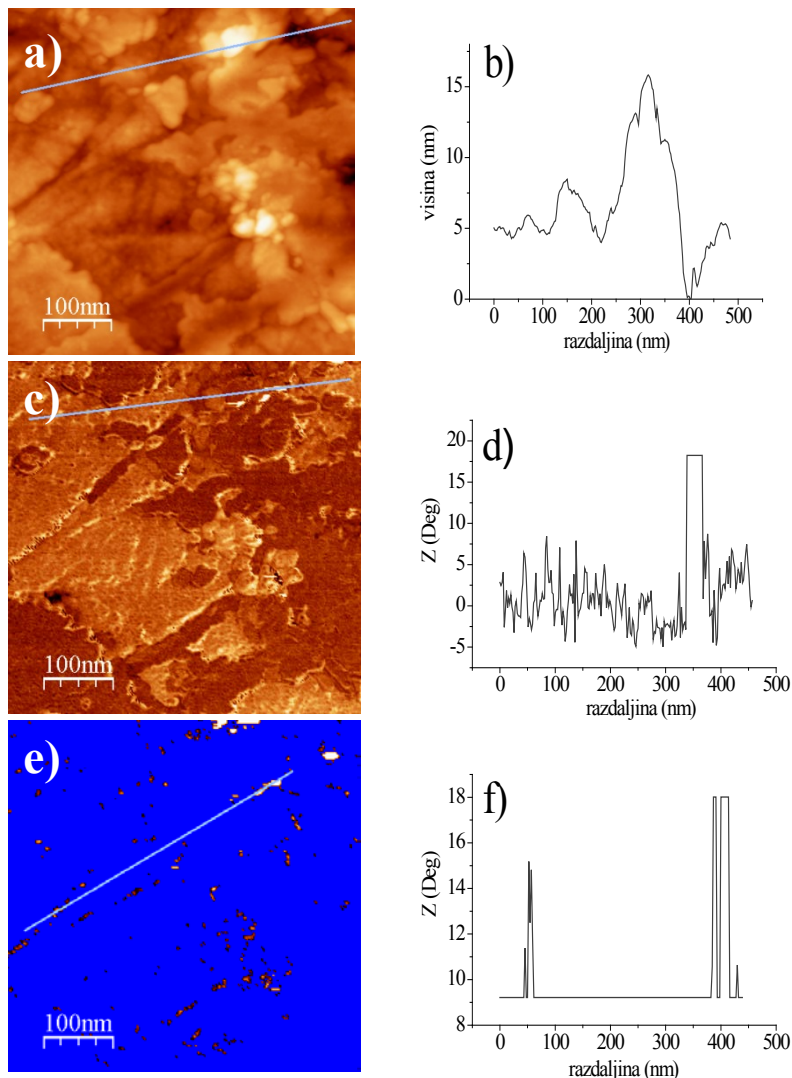
3.3.1.2. *Ex situ* karakterizacija Pt(poly) i Pd/Pt(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

3.3.1.2.1. *Ex situ* karakterizacija osnovne Pt(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila

Na slici 3.26 prikazane su topografska i fazna slika osnovne Pt(poly) elektrode, kao i detaljna analiza osetljivosti faznog načina rada mikroskopa atomskih sila na hemijski sastav i morfologiju površine. Topografska slika 3.26a pokazuje da se Pt(poly) površina sastoji od različitih faseta prosečne visine 6.7 nm i prosečne hrapavosti 2.0. Analiza preseka duž linije na slici 3.26a je data na slici 3.26b, gde su pokazane različite visine i širine faseta, pri čemu se ističe faseta maksimalne visine od 16.9 nm. Iako je poznato da je fazni način rada mikroskopa atomskih sila generalno osetljiv na hemijski sastav, prisutna je i određena osetljivost na morfologiju površine, što je prikazano na slici 3.26c. Odgovarajuća analiza preseka duž linije označene na slici 3.26c je data na slici 3.26d i pokazuje opseg faznog odstupanja od ±2.5 stepena koji odgovara čistoj Pt(poly), dok veliko odstupanje odgovara stranom materijalu, odnosno nečistoći prisutnoj na površini Pt(poly).

Ako bi prag osetljivosti bio postavljen na fazno odstupanje od 2.5 stepena, sve karakteristike sa nižim odstupanjem bi bile odsečene i dobijena slika bi prikazivala

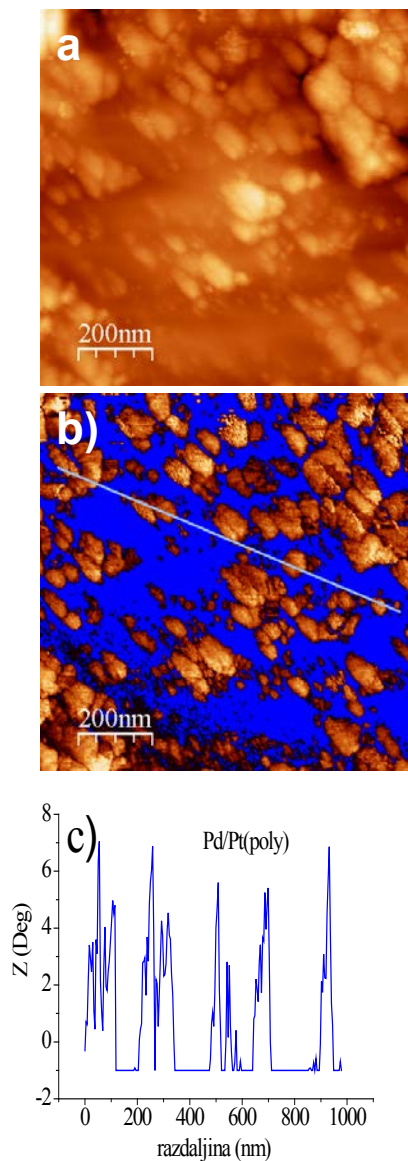
samo nečistoće prisutne na površini, što je pokazano na slici 3.26e i na odgovarajućoj analizi preseka na slici 3.26f. Udeo nečistoća je procenjen na 1.5%, što je dovoljno malo da nema značajan uticaj na izračunavanje pokrivenosti platinskog substrata deponovanim Pd-om.



Slika 3.26. Mikroskopija atomskih sila (500 nm x 500 nm) Pt(poly) površine: a) topografska slika (amplituda 17 nm); b) analiza preseka duž linije sa slike 1a; c) odgovarajuća fazna slika (amplituda 27°); d) analiza preseka duž linije sa fazne slike; e) i f) fazna slika i odgovarajuća analiza preseka dobijena nakon uklanjanja topografskog odziva koja pokazuje prisustvo nečistoća na Pt(poly).

3.3.1.2.2. *Ex situ* karakterizacija Pd/Pt(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

Topografska i fazna slika Pd/Pt(poly) elektrode dobijene nakon 30 minuta deponovanja izabrane su kao reprezentativne i najpogodnije za analizu, i predstavljene su na slici 3.27, zajedno sa odgovarajućom analizom preseka.



Slika 3.27. Mikroskopija atomskih sila ($1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$) Pd/Pt(poly) površine dobijene nakon 30 minuta deponovanja: a) topografska slika (amplituda 18.2 nm); b) odgovarajuća fazna slika (amplituda 15.0°); c) analiza preseka duž linije naznačene na faznoj slici

Prosečne vrednosti površinske hrapavosti od 2.08 i visine ostrva od 6.8 nm su dobijene iz topografske slike 3.27a. Ovde treba napomenuti da visina Pd ostrva značajno varira duž bimetalne površine, pri čemu je visina najvećeg broja ostrva u opsegu od 2-7 nm. Sa iste slike se može primetiti nasumičan raspored ostrva Pd-a po platinskom supstratu i njihova aglomeracija u veća ostrva. Slika 3.27b predstavlja odgovarajuću faznu sliku bimetalne Pd/Pt(poly) elektrode, sa koje se jasno može uočiti hemijski kontrast različitih metala prisutnih na ispitivanoj površini. Pokrivenost površine platine deponovanim ostrvima paladijuma izračunata je kao srednja vrednosti iz više faznih slika, i iznosi 53% za vreme deponovanja od 30 min. Analiza preseka duž linije naznačene na faznoj slici data je na slici 3.27c, i pokazuje da su Pd ostrva širine od 10 nm do 60 nm. Na isti način okarakterisana je i Pd/Pt(poly) elektroda dobijena nakon kraćeg vremena deponovanja od 3 minuta (nije prikazano). U ovom slučaju, deponovana Pd ostrva su uglavnom visoka 2.0-4.0 nm i široka 10-30 nm, dok pokrivenost iznosi oko 35%.

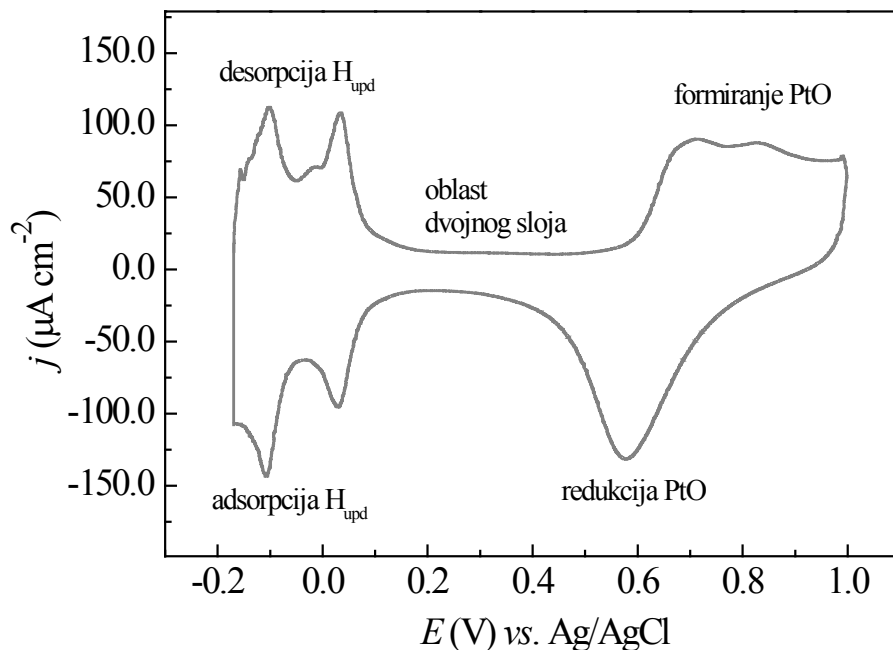
3.3.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

3.3.1.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) elektrode u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

Na slici 3.28 je dat voltamogram polikristalne platine s u rastvoru 0.5 M H₂SO₄, na kome se mogu razlikovati tri glavne oblasti: oblast adsorpcije/desorpcije vodonika, oblast dvojnog sloja i oblast formiranja/redukcije oksida [123-126].

Pojava adsorpcije/desorpcije vodonika pri potencijalima pozitivnijim od reverzibilnog potencijala za izdvajanje vodonika je karakteristična za platinsku grupu metala, a adsorbovane vodonične čestice se u literaturi najčešće označavaju sa H_{upd}. Na cikličnom voltamogramu Pt(poly) elektrode, ovi procesi su praćeni reverzibilnim pikovima na potencijalima od -0.11 V i 0.03 V, koji odgovaraju slabije i jače adsorbovanim vodoničnim česticama, redom. U istoj oblasti potencijala, na Pt(poly) dolazi i do adsorpcije/desorpcije sulfatnih anjona [124]. Sa daljim povećanjem potencijala ulazi se u oblast dvojnog sloja, dok se početak formiranja oksida platine

može primetiti na potencijalu od oko 0.5 V. U katodnom pravcu, redukcija oksida je praćena pojavom strujnog pika na potencijalu od 0.57 V.



Slika 3.28. Ciklični voltamogram Pt(poly) elektrode snimljen u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

3.3.1.3.2. Elektrohemijska karakterizacija Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H_2SO_4

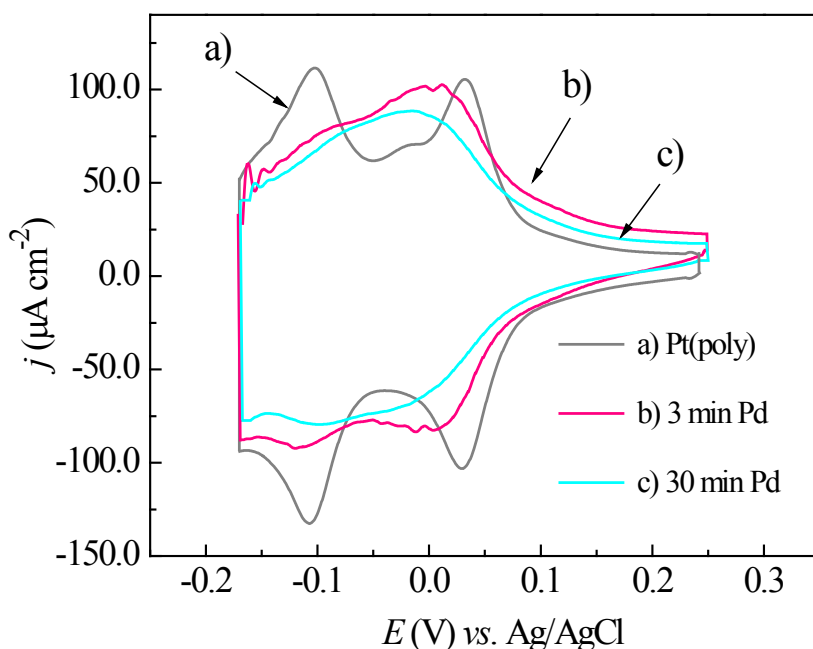
Ciklični voltamogrami bimetalnih Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 su snimani pri različitim pozitivnim granicama potencijala, i pokazalo se da su voltamogrami sa kraćom pozitivnom granicom pogodniji za karakterizaciju Pd/Pt(poly) površina u kiseloj sredini od voltamograma koji obuhvataju oksidaciju i redukciju supstrata i depozita iz više razloga. Odlaskom na veće pozitivne potencijale može doći do destabilizacije i delimičnog rastvaranja depozita, što je posebno moguće u kiselim elektrolitima. Zbog toga je otežana reproduktivnost i adekvatno tumačenje tako snimljenih voltamograma, pri čemu je bitno naglastiti da oblast potencijala u kojoj dolazi do procesa oksidacije/redukcije nije relevantna za izdvajanje vodonika. Pored toga, voltamogrami koji obuhvataju oksido-redukzione procese na bimetalnim Pd/Pt(poly) strukturama se ne mogu iskoristiti za računanje pokrivenosti depozitom

(kao što je slučaj na sistemu Pd/Au(111) u alkalnoj sredini), jer u ovom slučaju ne dolazi do razdvajanja pikova za redukciju oksida Pd i Pt. Stoga, niže pozitivne granice potencijala, bez zalaženja u oblast oksidacije, su pogodnije za elektrohemijsku karakterizaciju bimetalnih struktura, pre svega jer se lakše mogu uočiti promene u procesima adsorpcije/desorpcije H_{upd} koje su daleko važnije za reakciju izdvajanja vodonika, a zatim i zbog reproduktivnosti i stabilnosti depozita.

Na slici 3.29 su prikazani voltamogrami Pd/Pt(poly) elektroda dobijenih tokom različitih vremena depozicije, u granicama potencijala od -0.17 V do 0.25 V, koje sa jedne strane obuhvataju procese adsorpcije/desorpcije H_{upd} , a sa druge strane formiranje dvojnog sloja. Voltamogram platine je već opisan, i na njemu se javljaju reverzibilni pikovi na potencijalima od -0.11 V i 0.03 V, kao manifestacija procesa adsorpcije/desorpcije H_{upd} . Usled prisustva spontano deponovanog Pd-a dolazi do promena u odigravanju ovih procesa, koje se ogledaju u pomeranju pikova po potencijalu, tendenciji ka sjedinjavanju u jedan pik i ireverzibilnosti. Pri nižoj pokrivenosti površine supstrata Pd-om, i dalje se mogu razlikovati dva para H_{upd} pikova smanjenih intenziteta u odnosu na Pt(poly), koji su blago pomereni ka negativnijim vrednostima potencijala. Na cikličnom voltamogramu Pd/Pt(poly) elektrode dobijene nakon polučasovne depozicije H_{upd} pikovi se gotovo i ne mogu razlikovati i spojeni su u jedan pik nižeg intenziteta. Ovakvo ponašanje u oblasti adsorpcije/desorpcije H_{upd} je karakteristično za Pd [127], i posledica je veće pokrivenosti platinskog polikristala ostrvima Pd-a. Takođe, treba naglasiti da se u istoj oblasti potencijala odvijaju procesi adsorpcije/desorpcije sulfatnih anjona.

Niži intenzitet i pomeranje po potencijalu pikova vezanih za H_{upd} procese na Pd/Pt(poly) nanostrukturama u odnosu na Pt(poly) se može objasniti na sledeći način. Na osnovu merenja potencijala otvorenog kola zaključeno je da tokom spontane depozicije dolazi do formiranja mešavine oksida i metalnog Pd-a na platinskom supstratu. Pored toga, usled izražene oksofiličnosti Pd-a, već pri niskim potencijalima koji odgovaraju oblasti H_{upd} može doći do parcijalne oksidacije metalnih ostrva Pd-a, što može biti razlog za smanjenje intenziteta H_{upd} pikova na Pd/Pt(poly) elektrodama u odnosu na osnovnu Pt(poly). Blago pomeranje pikova adsorpcije/desorpcije H_{upd} po potencijalima u kiseljoj sredini se može tumačiti izmenjenom interakcijom bimetalnih površina sa H_{upd} česticama. Primećeno je da na Pd/Pt(111) strukturama sa 1 MS

pokrivenosti, u rastvoru perhlorne kiseline, dolazi do porasta intenziteta i pomeranja H_{upd} pikova ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na Pt, što je protumačeno jačim vezivanjem vodonika za Pd/Pt površinu ili odsustvom lateralnih odbojnih sila između H_{upd} čestica [128]. Sa slike 3.29 se može primetiti da pikovi adsorpcije H_{upd} pokazuju potpunu drugačiju pravilnost od trenda primećenog u referenci [128], što se može objasniti izraženijim elektronskim uticajem platinskog supstrata na deposit pri pokrivenostima nižim od 1 MS.



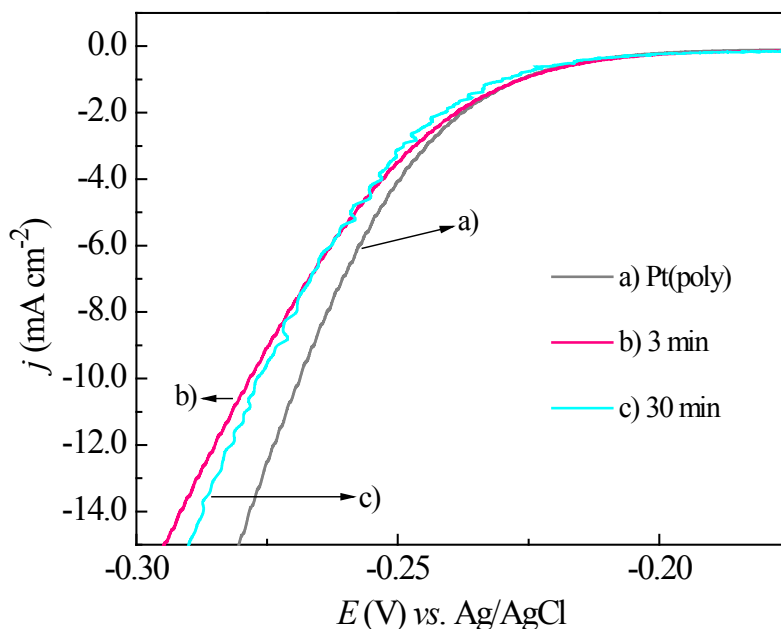
Slika 3.29. Ciklični voltamogrami Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

3.3.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H_2SO_4

Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pd/Pt(poly) površinama u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 su predstavljene na slici 3.30. Radi upoređivanja katalitičke aktivnosti na istoj slici su date i odgovarajuća polarizaciona kriva za Pt(poly) elektrodu.

U kiseljoj sredini, reakcija izdvajanja vodonika se odigrava nešto većom brzinom na osnovnoj Pt(poly) u odnosu na bimetalne Pd/Pt(poly) elektrode dobijene tokom 3 i

30 minuta deponovanja. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektrodama su jako bliske, posebno pri nižim prenapetostima. U cilju adekvatnog prikaza, odgovarajući rezultat za polikristalni paladijum nije prikazan na slici 3.30. Važno je napomenuti da Pd elektrode inače pokazuju slabiju aktivnosti od Pt [6, 129].

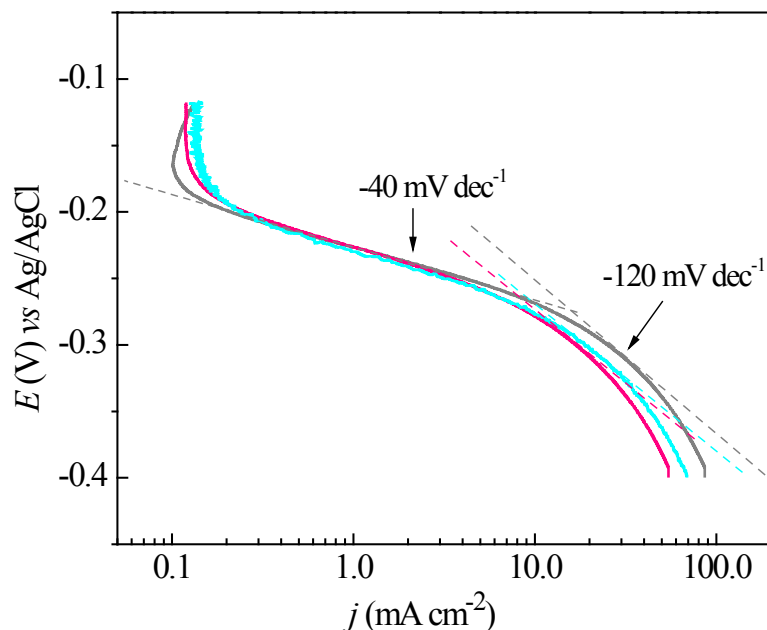


Slika 3.30. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Na slici 3.31 je prikazana Tafelova analiza polarizacionih krivih za izdvajanje vodonika sa slike 3.30. Reakcija izdvajanja vodonika na Pt(poly) u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ je praćena pojavom dva Tafelova nagiba. Pri nižim prenapetostima, nagib ima vrednost od oko -40 mV po dekadi, dok se pri višim prenapetostima ta vrednost menja na -120 mV po dekadi, što se može tumačiti Folmer-Hejrovski mehanizmom sa elektrohemijском rekombinacijom kao stupnjem koji određuje ukupnu brzinu reakcije [121, 130]. Poznato je da je izdvajanje vodonika strukturno zavisna reakcija, što je posledica razlika u Tafelovim nagibima i mehanizmima reakcije na Pt(111) i Pt(poly).

Već je rečeno da je Folmer-Hejrovski mehanizam sa sporim stupnjem Hejrovskog operativan i za izdvajanje vodonika na Pd(poly) u kiseloj sredini [100].

Vrednosti Tafelovog nagiba na Pd/Pt(poly) elektrodama prate isti trend kao i na osnovnoj Pt(poly), što ukazuje na to da se mehanizam reakcije ne menja, odnosno da prati Folmer-Hejrovski stupnjeve.



Slika 3.31. Tafelovi nagibi za reakciju izdvajanja vodonika na Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ dobijeni analizom polarizacionih krivih sa slike 3.30.

Razlozi koji dovode do blage inhibicije ispitivane reakcije na Pd/Pt(poly) nanostrukturama najverovatnije leže u interakciji sa vodoničnim česticama. Pri potencijalima pozitivnijim od reverzibilnog potencijala za izdvajanje vodonika na Pt elektrodi nalaze se adsorbovane H_{upd} čestice, koje nisu reakcioni intermedijer tokom izdvajanja vodonika. Raspoređivanje neaktivnih vodoničnih čestica u podpovršinska mesta je neophodno da bi se adsorpcija aktivnih vodoničnih čestica i izdvajanje vodonika odigravali dovoljno brzo. Može se pretpostaviti da spontana depozicija Pd na Pt(poly) ne doprinosi poboljšanju u interakciji sa H_{upd} česticama i njihovom razmeštanju u podpovršinska mesta. Eventualni uticaj adsorpcije sulfatnih anjona na reakciju izdvajanja vodonika je proveren paralelnim ispitivanjem aktivnosti ovog sistema u perhlornoj kiselini. Dobijeni rezultati su pratili isti trend kao i ovde prikazani, što

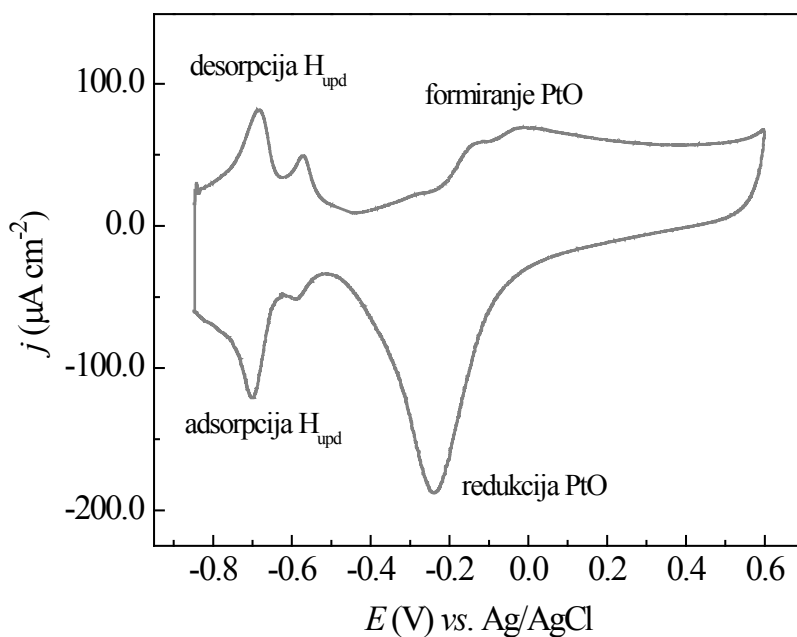
sugeriše da u kiseloj sredini Pd/Pt(poly) strukture dobijene spontanom depozicijom generalno ne pokazuju unapređenje katalitičkog efekta za izdvajanje vodonika.

3.3.2. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Pd/Pt(poly) u alkalnoj sredini

3.3.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

3.3.2.1.1. Elektrohemijska karakterizacija Pt(poly) elektrode u rastvoru 0.1 M NaOH

Ciklični voltamogram polikristalne platine snimljen u rastvoru 0.1 M NaOH je prikazan na slici 3.32. Sve poznate elektrohemijske osobine Pt(poly) elektrode, kao što su procesi adsorpcije/desorpcije H_{upd} , uvećani dvojni sloj i formiranje/redukcija oksida platine [124, 131, 132] se mogu uočiti na datom voltamogramu.



Slika 3.32. Ciklični voltamogram Pt(poly) elektrode snimljen u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

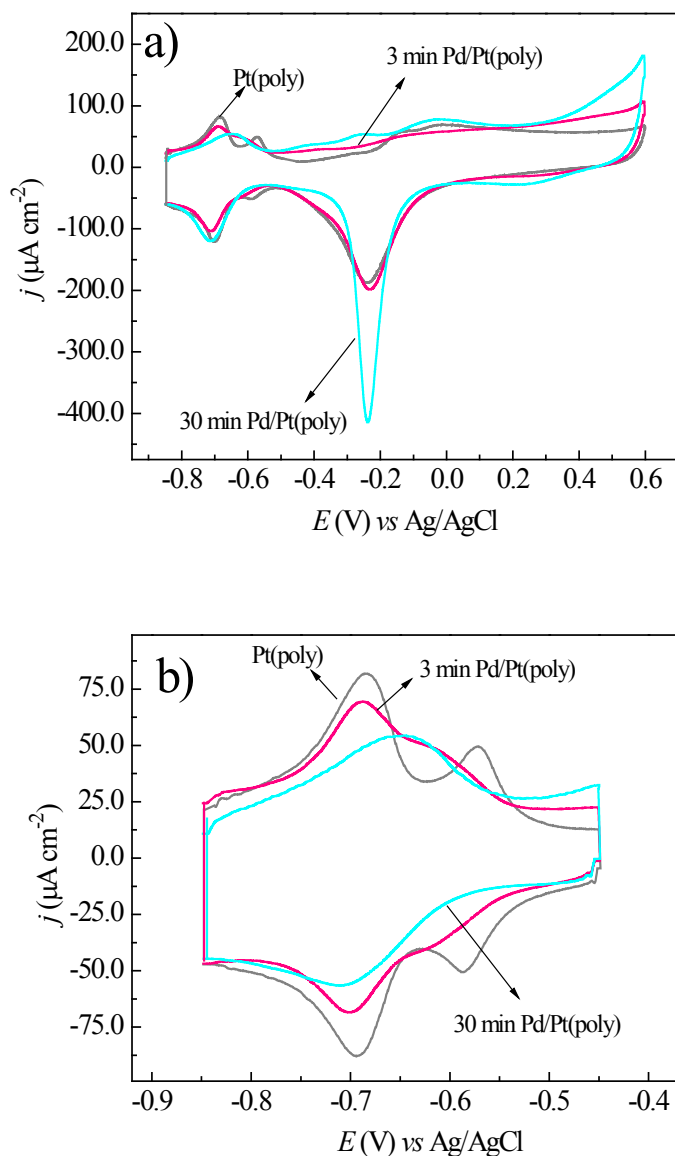
U oblasti potencijala u kojoj se odigravaju procesi adsorpcije/desorpcije H_{upd} se mogu primetiti dva para reverzibilnih pikova, na potencijalima od -0.68 V i -0.56 V. Uvećani dvojni sloj u oblasti potencijala između -0.5 V i -0.2 V, se pripisuje adsorpciji OH^- anjona i formiranju PtO, koje se nastavlja i na višim potencijalima. U povratnom pravcu snimanja se javlja strujni pik redukcije PtO na potencijalu od -0.24 V.

3.3.2.1.2. Elektrohemijska karakterizacija Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

Na slici 3.33 su dati ciklični voltamogrami Pd/Pt(poly) elektroda dobijenih nakon 3 i 30 minuta spontane depozicije, snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH. Obzirom da je sistem Pd/Pt(poly) pokazao bolju stabilnost i reproduktivnost u alkalnoj sredini, u cilju sticanja šireg uvida u elektrohemijske karakteristike, voltamogrami su snimljeni pri različitim pozitivnim granicama potencijala u odvojenim setovima merenja. Voltamogrami koji obuhvataju procese oksidacije/redukcije elektrodnih površina su dati na slici 3.33a, dok su na slici 3.33b prikazani voltamogrami koji obuhvataju oblast H_{upd} i početak formiranja dvojnog sloja. Radi lakšeg poređenja i uočavanja promena nastalih depozicijom Pd-a, na istim slikama se nalaze i odgovarajući voltamogrami osnovne Pt(poly) elektrode.

Ciklični voltamogrami sa slike 3.33a pokazuju da su sve glavne karakteristike polikristalne platine izmenjene usled prisustva depozita Pd-a. Kao i u kiseljoj sredini, pikovi koji odgovaraju adsorpciji i desorpciji H_{upd} su nižeg intenziteta, ireverzibilni i teže ka sabijanju u jedan pik, što su sve osobine H_{upd} procesa na Pd elektrodama [127]. Adsorpcija OH^- i formiranje oksida na bimetalnim Pd/Pt(poly) površinama počinju na negativnijim potencijalima u odnosu na Pt(poly), što je u skladu sa činjenicom da slojevi Pd-a poboljšavaju oksofiličnost Pt-a [128]. Oksidacija površine je intenzivnija u slučaju Pd/Pt(poly) elektrode sa većom pokrivenošću Pd-om, a ciklični voltamogram ima dosta sličnosti sa voltamogramom paladijuma [98, 133, 134]. U povratnom pravcu snimanja, pik koji potiče od redukcije oksida na Pd/Pt(poly) strukturama se nalazi na malo pozitivnijem potencijalu kao i na Pt(poly), pri čemu se za bimetalnu elektrodu dobijenu nakon 30 minuta deponovanja mogu uočiti drastične promene u suženju i intenzitetu ovog pika. Glavnom redukcionom pikom, koji potiče od redukcije Pd^{2+} , prethodi široki talasasti pik u oblasti potencijala između 0.45 V i 0.03 V koji se može

pripisati redukciji visokovaletnih Pd oksida [98, 133, 134]. Opisani pik je znatno uočljiviji na voltamogramu Pd/Pt(poly) strukture dobijene nakon 30 minuta deponovanja, usled veće pokrivenosti supstrata depozitom. Navedene promene u voltametriji i velika sličnost u pogledu formiranja i redukcije oksida sa čistim Pd-om u alkalnoj sredini [98, 133, 134] ukazuju na visoku pokrivenost Pd-om za duže vreme deponovanja.



Slika 3.33. Ciklični voltamogrami Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s u oblasti potencijala između -0.85 i: a) 0.60 V; b) -0.45 V.

Ciklični voltamogrami Pd/Pt(poly) elektroda snimljeni sa kraćom pozitivnom granicom potencijala od -0.6 V su dati na slici 3.33b. I na ovim voltamogramima se može primetiti da oksidacija površine počinje ranije na Pd/Pt(poly) nanoelektrodama nego na Pt(poly), kao i da je taj proces izraženiji pri većim pokrivenostima Pd-om. Smanjenje intenziteta pikova koji ilustruju procese adsorpcije/desorpcije H_{upd} i tendencija ka njihovom sažimanju u jedan pik se može primetiti već nakon 3 minuta depozicije Pd-a. Za vreme depozicije od 30 minuta, na voltamogramu je prisutan samo jedan ireverzibilan par pikova u oblasti adsorpcije/desorpcije H_{upd} . Isto kao i u kiseloj sredini, sabijenost pikova koji potiču od H_{upd} procesa se može protumačiti depozicijom Pd katjona i parcijalnom oksidacijom metalnih Pd ostrva već pri nižim potencijalima. Pomeranje pikova za adsorpciju H_{upd} ka nižim vrednostima potencijala u odnosu na Pt(poly) ukazuje na promene u interakciji bimetalnih struktura sa H_{upd} česticama [128].

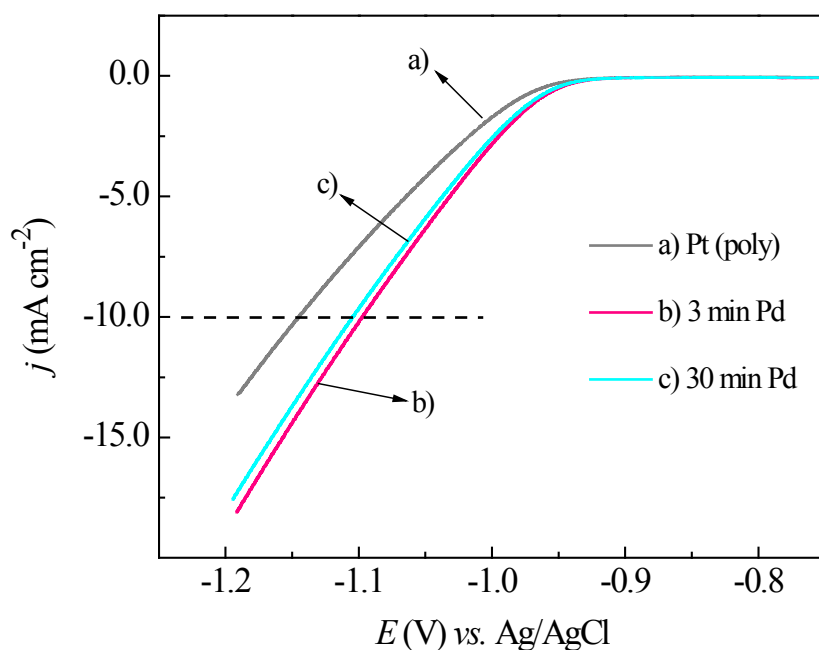
Smanjenje intenziteta pikova koji odgovaraju adsorpciji H_{upd} se može iskoristiti za izračunavanje pokrivenosti platinske podloge Pd ostrvima. U slučaju Pd/Pt(poly) elektrode dobijene nakon 30 minuta depozicije, procenjena pokrivenost na ovaj način iznosi oko 30 %. Veća pokrivenost deponovanim Pd nanoostrvima dobijena iz mikroskopije atomskih sila (53 %) nego iz supresije H_{upd} pikova (30 %) ukazuje na jak uticaj platinske podloge na elektronsko stanje depozita, koji olakšava adsorpciju vodonika.

3.3.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Pd/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH

Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na Pt(poly) i na modifikovanim Pd/Pt(poly) elektrodama je ispitana linearnom voltametrijom u deaerisanom rastvoru 0.1 M NaOH i dobijeni rezultati su dati na slici 3.34. Tafelova analiza polarizacionih krivih sa slike 3.34 je prikazana na slici 3.35.

Polarizacione krive za izdvajanje vodonika sa slike 3.34 pokazuju da bimetalne Pd/Pt(poly) elektrode poseduju poboljšana katalitička svojstva za ovu reakciju u odnosu na osnovnu Pt(poly) u alkalnoj sredini. Takođe, može se primetiti da je aktivnost Pd/Pt(poly) nanostruktura nešto viša u slučaju niže pokrivenosti Pd-om. Pri gustini struje od -10.0 mA cm^{-2} , u odnosu na osnovnu Pt(poly) je dobijen pomeraj potencijala

ka pozitivnijim vrednostima od oko -50 mV na Pd/Pt(poly) nanostrukturama. Obzirom na prikazani katalitički efekat Pd/Pt(poly) nanostruktura, ponovo je važno napomenuti da Pd elektrode imaju nižu aktivnost od Pt za izdvajanje vodonika [6, 129].

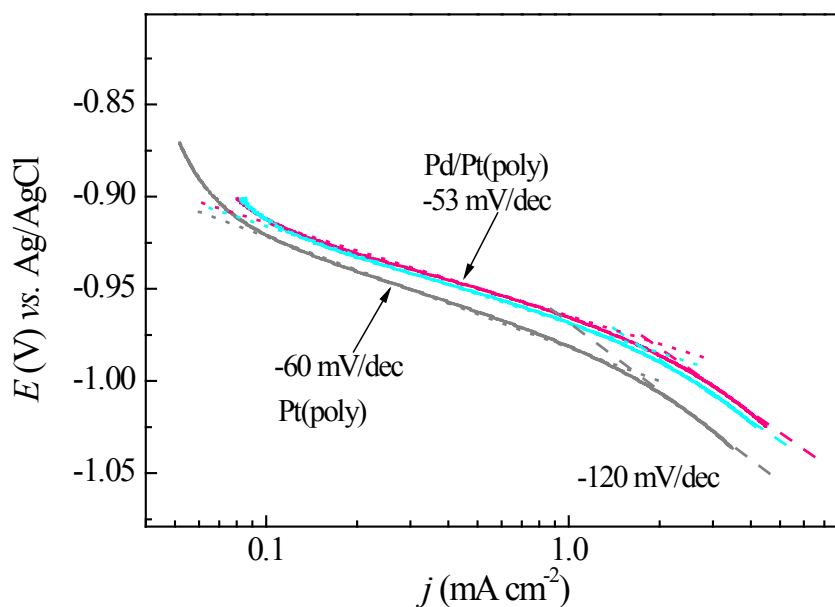


Slika 3.34. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Blage razlike u katalitičkom efektu bimetalnih Pd/Pt(poly) elektroda sa različitom pokrivenošću Pd-om se može objasniti uticajem elektronskog efekta platinske podloge, kojem su podložnija manja i niža Pd ostrva. Pored toga, veći broj aktivnih mešovityh Pd/Pt centara za odigravanje reakcije je prisutan na bimetalnoj strukturi sa manjom pokrivenošću, što može biti objašnjenje trenda u reaktivnosti Pd/Pt(poly) nanoelektroda. Iako nema eksperimentalnih dokaza da na Pd/Pt(poly) elektrodama dolazi do apsorpcije vodonika od strane Pd ostrva, određena verovatnoća za odigravanje ovog procesa se mora uzeti u obzir. U slučaju veće pokrivenosti, odnosno većih Pd ostva, apsorpcija je verovatnija i dovodi do smanjenja broja

adsorbovanih vodoničnih čestica na elektrodnoj površini dostupnih za korak rekombinacije, što dalje smanjuje aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika.

Tafelova analiza Tafelovih prethodno opisanih polarizacionih krivih za izdvajanje vodonika na Pd/Pt(poly) i na osnovnoj Pt(poly) elektrodi je data na slici 3.35.



Slika 3.35. Tafelovi nagibi za reakciju izdvajanja vodonika na Pt(poly) i Pd/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.34.

Pri nižim prenapetostima, izračunata vrednost Tafelovog nagiba od -60 mV po dekadi na čistoj Pt(poly) je u saglasnosti sa vrednostima od -60 ± 5 mV po dekadi koje su dobijene za ovu reakciju na monokristalima Pt(*hkl*) u alkalnoj sredini [135]. U istoj oblasti potencijala, bliske vrednosti Tafelovog nagiba od oko -53 mV po dekadi su dobijene na bimetalnim Pd/Pt(poly) elektrodama. Pored toga, na višim prenapetostima, vrednost Tafelovog nagiba od -120 mV po dekadi je dobijena i na Pt(poly) i na Pd/Pt(poly) strukturama. Uzimajući u obzir da su vrednosti Tafelovog nagiba bliske ili gotovo iste kao vrednosti koje odgovaraju Pt(poly), može se pretpostaviti da se reakcija odvija po istom mehanizmu i na Pd/Pt(poly) elektrodama, što će u daljem tekstu biti diskutovano.

Kao što je već objašnjeno, da bi se izdvajanje vodonika na Pt elektrodama odigravalo dovoljno velikom brzinom, neophodno je da se neaktivne Hupd čestice

izmeste u podpovršinska mesta i tako oslobode aktivne centra za adsorpciju reakcionog intermedijera [135]. Za mehanizam reakcije na Pt(poly) predložene su Folmer-Tafelove sekvence sa sporim Tafelovim stupnjem, što je u saglasnosti sa dobijenim Tafelovim nagibom od -60 mV po dekadi za niske prenapetosti za različite niskoindekse Pt ravni [136] kao i za aktiviranu polikristalnu Pt [137]. Pri višim prenapetostima, uticaj stupnja Hejrovskog u mehanizmu reakcije na Pt elektrodama se ne može zanemariti [136, 137]. Studije o mehanizmu reakcije izdvajanja vodonika na Pd elektrodama su pokazale da mehanizam prati Folmer-Tafelove sekvence, dok je Hejrovski stupanj moguć pri višim gustinama struje [105-107].

S obzirom da je Tafelov nagib za izdvajanje vodonika na Pd/Pt(poly) sličan nagibu na Pt(poly) elektrodu u celoj oblasti potencijala, može se zaključiti da je mehanizam reakcije na Pd/Pt(poly) isti kao i mehanizam na Pt(poly) i Pd(poly), odnosno da se odvija po Folmer-Tafelovim stupnjevima na nižim prenapetostima, dok se pri višim prenapetostima u mehanizam uključuje i stupanj Hejrovskog.

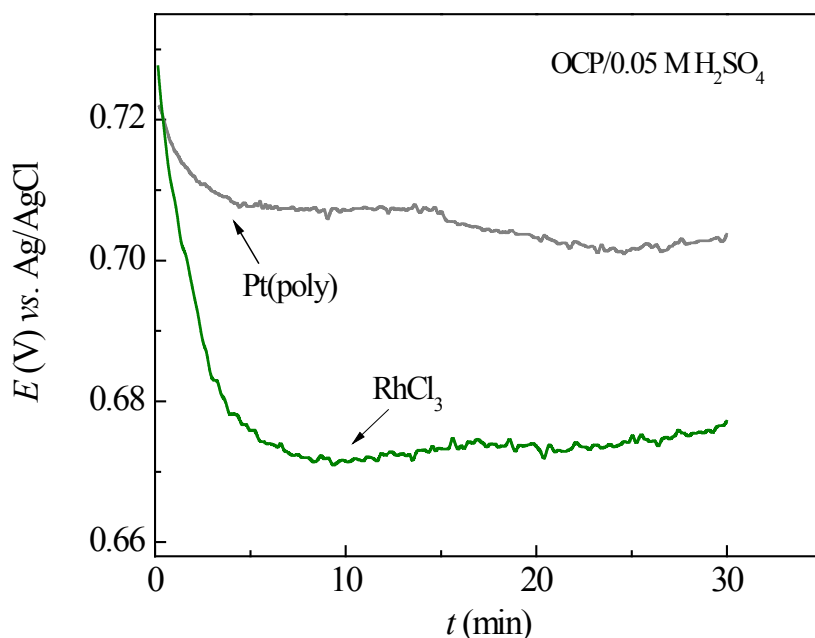
Poboljšani katalitički efekat bimetalnih Pd/Pt(poly) elektroda u odnosu na oba osnovna metala u alkalnoj sredini se može pripisati elektronskom efektu supstrata usled kojeg je adsorpcija vodoničnih čestica olakšana. Može se pretpostaviti da prisustvo spontano deponovanog Pd-a u alkalnoj sredini olakšava raspoređivanje neaktivnog H_{upd} u podpovršinska mesta, čime se oslobađa veći broj aktivnih centara za adsorpciju reaktivnog vodoničnog intermedijera. Pored toga, moguće je da prisustvo Pd ostrva povoljno utiče na lateralne interakcije između adsorbovanih H_{upd} čestica. Ovo objašnjenje je u skladu sa prethodno objavljenim ispitivanjima vršenim na različitim Pd/Pt elektrodama, u kojima je katalitički efekat za izdavanje vodonika pripisan sinergetskom efektu sa dominantnim uticajem supstrata, specifičnom sposobnošću Pd-a za skladištenje vodonika i jačoj interakciji između Pd i H_{upd} [64, 69-71].

3.4. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt(poly)

3.4.1. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt(poly) u kiseloj sredini

3.4.1.1. Spontana depozicija Rh na Pt(poly) iz kiselog rastvora hloridne soli rodijuma

Proces spontane depozicije Rh na Pt(poly) iz rastvora 1mM $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05$ M H_2SO_4 je praćen merenjem potencijala otvorenog kola tokom 30 minuta, i na slici 3.36 je prikazana odgovarajuća hronopotenciometrijska kriva. Na istoj slici se nalazi i kriva promene potencijala otvorenog kola kada je Pt(poly) uronjena u isti osnovni rastvor 0.05 M H_2SO_4 koji ne sadrži Rh^{3+} jone.



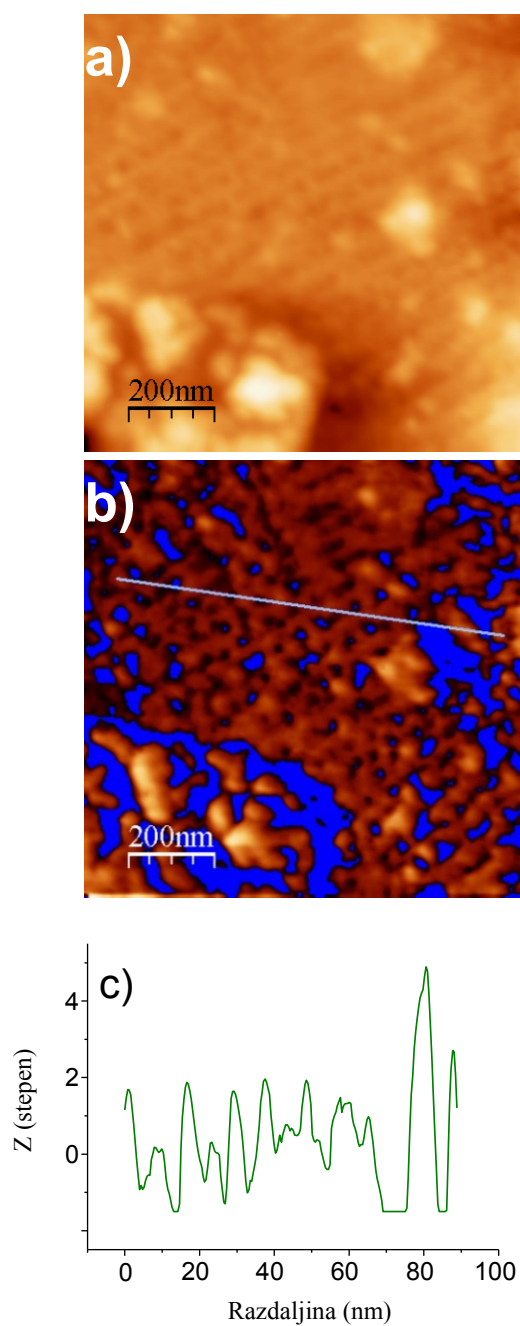
Slika 3.36. Hronopotenciometrijska kriva promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Rh na Pt(poly) iz rastvora 1 mM $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05$ M H_2SO_4 .

Kao što se može videti, na samom početku depozicije vrednosti potencijala otvorenog kola su nešto više u odnosu na potencijal otvorenog kola Pt(poly) u

osnovnom kiselom rastvoru, ali ubrzo opadaju na niže vrednosti. Nakon otprilike 10 minuta pa sve do kraja depozicije, fluktuacije vrednosti potencijala otvorenog kola su neznatne, što je indikacija dostizanja saturacione pokrivenosti supstrata depozitom. Kao i u prethodnim slučajevima, vrednost potencijala otvorenog kola tokom depozicije Rh na Pt(poly) odgovara oblasti potencijala u kojoj dolazi do formiranja oksida (voltamogrami u 0.05 M H₂SO₄ nisu prikazani), tako da se i u ovom slučaju može očekivati depozicija mešavine metalnih i oksidnih ostrva Rh.

3.4.1.2. *Ex situ* karakterizacija Rh/Pt(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

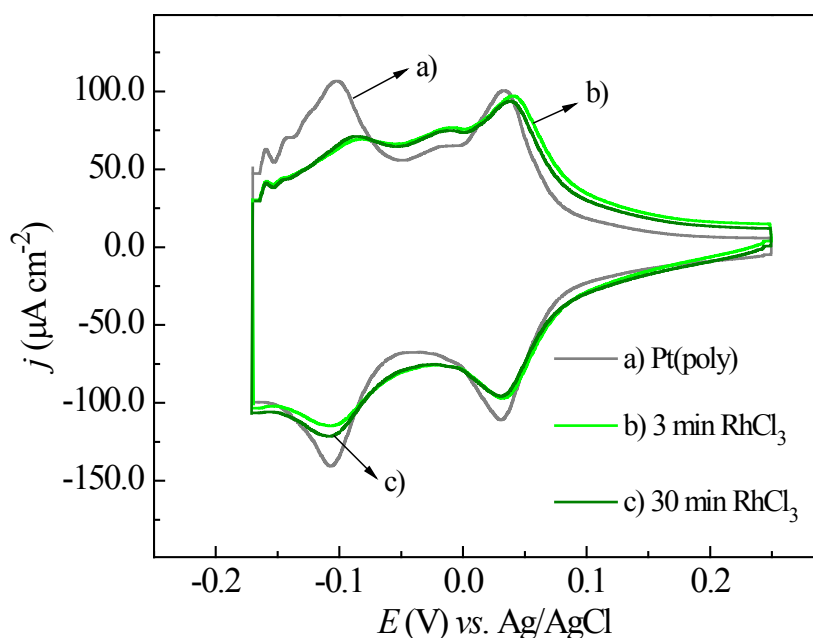
Rezultati karakterizacije bimetalne Rh/Pt(poly) nanostrukture dobijene nakon 30 minuta depozicije mikroskopijom atomskih sila su date na slici 3.37. Analizom topografske slike Rh/Pt(poly) nanostrukture (slika 3.37a) je izračunata prosečna hrapavost površine od 2.1, dok je prosečna visina ostrva Rh oko 6.3 nm. Poređenjem sa mikroskopijom atomskih sila Pd/Pt(poly) površine (slika 3.27) se može zaključiti da su ostrva Rh homogenije raspoređena po platinskom supstratu. Iz fazne slike 3.37b je izračunata pokrivenost supstrata deponovanim Rh ostrvima od 75 %, dok je analizom preseka dobijen opseg širina ostrva od 20-50 nm. Struktura ostrva Rh deponovanih nakon tri minuta je takva da se njihove dimenzije ne mogu precizno odrediti, dok je u ovom slučaju postignuta pokrivenost od oko 45±5%. Poređenjem analiza preseka faznih slika za Pd/Pt(poly) (slika 3.27b) i Rh/Pt(poly) (slika 3.37b) površine, može se zaključiti da je u slučaju Rh depozita dobijena homogenija površina.



Slika 3.37. Mikroskopija atomskih sila ($1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$) Rh/Pt(poly) površine dobijene nakon 30 minuta deponovanja: a) topografska slika (amplituda 30.9 nm); b) odgovarajuća fazna slika (amplituda 34.7°); c) analiza preseka duž linije naznačene na faznoj slici

3.4.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

Ciklični voltamogrami različitih Rh/Pt(poly) nanoelektroda snimljeni u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ u prikazani na slici 3.38, gde je radi poređenja dat i voltamogram osnovne Pt(poly). Iz već objašnjenih razloga, kao i u slučaju karakterizacije Pd/Pt(poly) elektroda u rastvoru sumporne kiseline, i ovde će biti dati samo voltamogrami sa kraćom pozitivnom granicom.



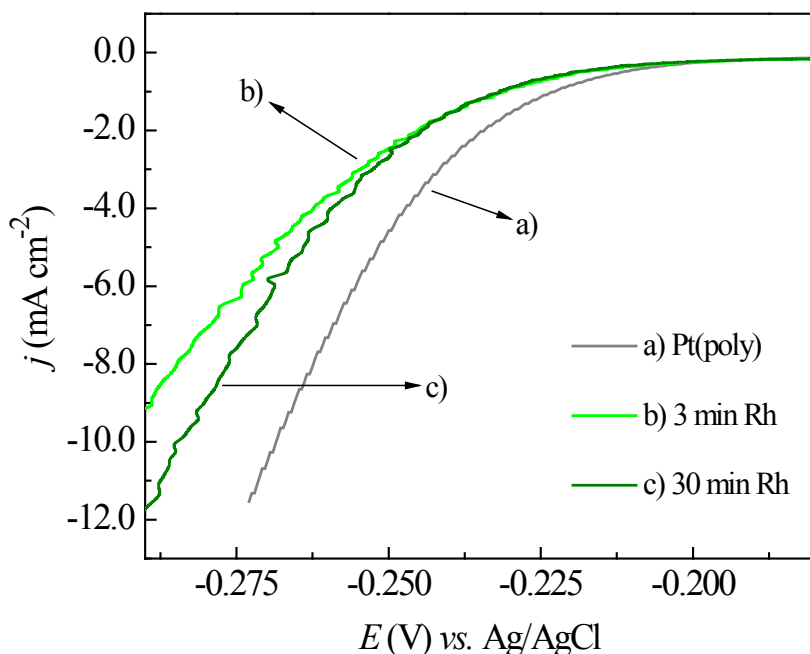
Slika 3.38. Ciklični voltamogrami Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Ciklični voltamogram Pt(poly) elektrode sa svim poznatim karakteristikama u rastvoru sumporne kiseline je već opisan, a na njemu dominiraju pikovi adsorpcije/desorpcije H_{upd}. Na prvi pogled, može se uočiti da voltamogrami Rh/Pt(poly) elektroda imaju gotovo isti oblik kao i voltamogram osnovne Pt(poly) elektrode. Na voltamogramima Rh/Pt(poly) dolazi do pomeranja pikova adsorpcije/desorpcije H_{upd} ka blago pozitivnijim potencijalima, kao i do sniženja intenziteta u odnosu na Pt(poly). Može se primetiti da intenziteti H_{upd} pikova gotovo i ne zavise od pokrivenosti rodijumom, što bi se najpre moglo objasniti izraženom elektronskom efektu platinske

podloge na Rh ostrva. Pored toga, delimično rastvaranje depozita u rastvoru sumporne kiseline bi moglo dovesti do ovakvog trenda u pogledu intenziteta pikova H_{upd} na Rh/Pt(poly) nanostrukturama. Generalno, snižavanje intenziteta H_{upd} pikova na Rh/Pt(poly) strukturama se može pripisati delimičnoj katjonskoj prirodi deponovanog Rh, i mogućnosti parcijalne oksidacije metalnih Rh ostrva već pri nižim potencijalima. Pomeranje ovih pikova ka pozitivnijim potencijalima u odnosu na Pt(poly) ukazuje na promenu u jačini interakcije između H_{upd} i bimetalnih Rh/Pt(poly) struktura.

3.4.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H_2SO_4

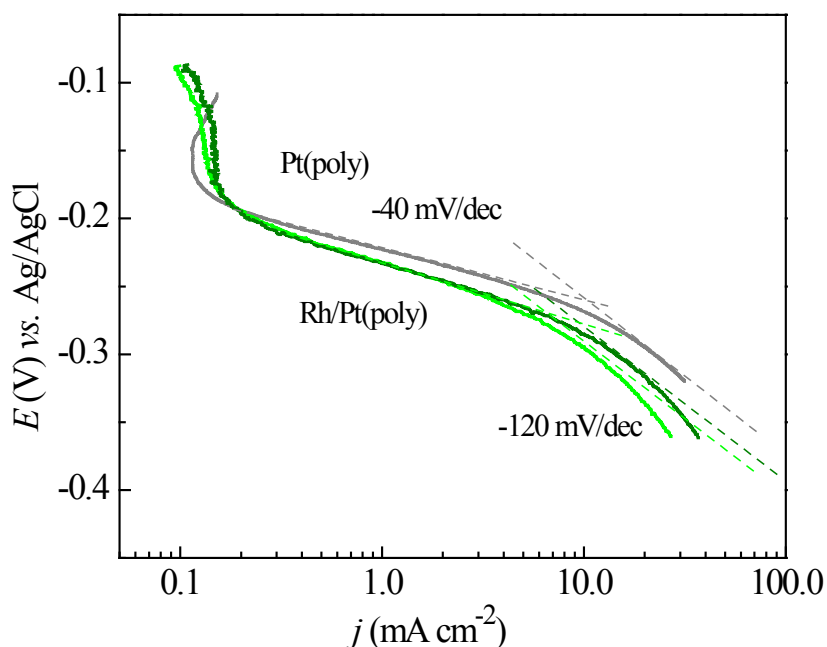
Polarizacione krive koje odgovaraju aktivnosti Rh/Pt(poly) sistema za reakciju izdvajanja vodonika u kiseloj sredini su date na slici 3.39. Na istoj slici se nalazi i kriva za izdvajanje vodonika na polikristalnoj platini.



Slika 3.39. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

U rastvoru sumporne kiseline, spontana depozicija Rh dovodi do inhibirajućeg efekta za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na osnovnu Pt(poly). Reakcija se odvija jednakom brzinom na obe Rh/Pt(poly) elektrode pri nižim prenapetostima, dok pri višim prenapetostima reakcija postaje brža na bimetalnoj strukturi sa većom pokrivenošću depozitom.

Tafelovi nagibi, dobijeni iz krivih sa slike 3.39, dati su na slici 3.40, sa koje se može videti da se vrednost Tafelovog nagiba ne menja usled deponovanja Rh. Već je rečeno da reakcija izdvajanja vodonika na Pt(poly) u rastvoru sumporne kiseline prati Folmer-Hejrovski sekvence, pri čemu stupanj Hejrovskog određuje brzinu reakcije [121, 130], što je praćeno promenom Tafelovog nagib od -40 do -120 mV po dekadi sa povećanjem prenapetosti. Za reakciju izdvajanja vodonika na Rh elektrodama je predložen Folmer-Hejrovski mehanizam pri višim prenapetostima [122]. Tafelovi nagibi za izdvajanje vodonika na Rh/Pt(poly) elektrodama prate isti trend i imaju vrednosti kao i na osnovnoj Pt(poly), što znači da ne dolazi do promene mehanizma reakcije.



Slika 3.40. Tafelovi nagibi za izdvajanje vodonika na Rh/Pt(poly) i Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.39.

Mogući razlog za inhibirajući efekat koji su pokazale bimetalne Rh/Pt(poly) strukture za izdvajanje vodonika je najverovatnije u interakciji sa vodoničnim česticama prisutnim na površini tokom reakcije. Analiza cikličnih voltamograma je ukazala na to da je H_{upd} jače vezuje za Rh/Pt structure u odnosu na osnovnu Pt(poly) elektrodu. To bi moglo značiti da se H_{upd} čestice teže izmeštaju u podpovršinska mesta na bimetalnim Rh/Pt(poly) strukturama, što rezultuje smanjenjem u aktivnosti za izdvajanje vodonika. Kao i u slučaju Pd/Pt(poly) sistema, i ovde je eventualni uticaj sulfatnih anjona na reakciju izdvajanja vodonika proveren preliminarnim ispitivanjima u rastvoru perhlorne kiseline. Primećeno je da Rh/Pt(poly) pokazuju aktivnost blisku aktivnosti Pt(poly) (čak su i blago aktivnije) u rastvoru perhlorne kiseline, što bi donekle moglo ukazati na uticaj sulfatnih anjona. U svakom slučaju, detaljna ispitivanja u kiseloj sredini u prisustvu različitih anjona su neophodna da bi se sa sigurnošću mogao utvrditi razlog dobijenih trendova u aktivnosti Rh/Pt(poly) nanostruktura.

3.4.2. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pt(poly) u alkalnoj sredini

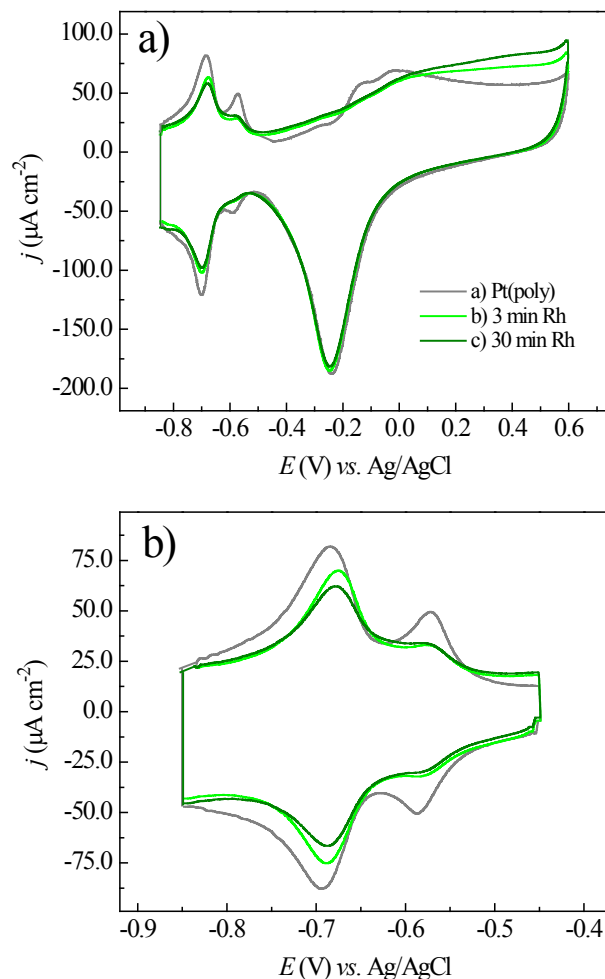
3.4.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pt(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pt(poly) elektroda je vršena pri različitim pozitivnim granicama potencijala zbog stabilnosti bimetalnih sistema i bolje reproduktivnosti dobijenih voltamograma u alkalnoj sredini, isto kao i kod Pd/Pt(poly) sistema. Ciklični voltamogrami modifikovanih Rh/Pt(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH dati su na slici 3.41, zajedno sa voltamogramima osnovne Pt(poly) elektrode.

Voltamogrami dati na slici 3.41a su snimljeni pri granici potencijala koja obuhvata procese oksidacije/redukcije modifikovanih površina. Supresija pikova za procese adsorpcije i desorpcije H_{upd} u odnosu na čistu Pt(poly) elektrodu je indikacija prisustva spontano deponovanog Rh, o čemu će biti više reči u nastavku. Formiranje oksida na Rh/Pt(poly) elektrodama počinje nešto ranije u odnosu na osnovnu Pt(poly), dok se pri višim potencijalima ostrva Rh i nepokriveni delovi platine istovremeno

oksiduju. U katodnom pravcu snimanja voltamograma, strujni pik koji odgovara redukciji oksida prisutan je na potencijalima pomerenim ka negativnijim vrednostima u odnosu na osnovnu Pt(poly), dok je intenzitet gotovo isti i ne zavisi od pokrivenosti rodijumom. Objašnjenje ovakvog trenda se ponovo može naći u izraženom elektronskom efektu platine, kao i u tome da se redukcija Rh i Pt oksida odigrava u istoj oblasti potencijala, usled čega intenzitet redukcionog pika ne zavisi od pokrivenosti platinske podloge nanoostrvima Rh. Pored toga, delimično rastvaranje depozita Rh je moguće odlaskom do viših pozitivnih potencijala. Redukcija oksida ostrva rodijuma se odvija i na nižim potencijalima i preklapa se sa adsorpcijom vodonika [138]. Voltamogrami Rh/Pt(poly) elektroda sa različitim pokrivenostima su gotovo identični u katodnom pravcu snimanja, što bi zaista moglo biti indikacija delimičnog rastvaranja depozita. Suzbijanje intenziteta pikova adsorpcije H_{upd} na Rh/Pt(poly) elektrodama može ukazati na to da se nanoostrva Rh ipak ne rastvaraju u potpunosti jednim odlaskom do potencijala od 0.6 V. Kao i u kiseloj sredini [76], nakon otprilike 10 snimljenih voltamograma u ovim granicama, gotovo sav depozit je uklonjen sa površine Pt.

Ciklični voltamogrami snimljeni sa nižom pozitivnom granicom potencijala, pri kojoj je mogućnost rastvaranja depozita značajno smanjena, prikazani su na slici 3.41b. Pikovi za adsorpciju/desorpciju vodonika na Rh/Pt(poly) elektrodama su pomereni na blago pozitivnije potencijale u odnosu na Pt(poly). Smanjenje intenziteta H_{upd} pikova se lako može primetiti, pri čemu je smanjenje izraženije u slučaju pika na potencijalu od -0.58 V koji odgovara jače adsorbovanom H_{upd} . Pod pretpostavkom da se vodonik ne adsorbuje na 1 ili 2 monosloja visokom depozitu Rh, pokrivenost depozitom od 17 % je izračunata iz supresije H_{upd} pikova za Rh/Pt(poly) površinu dobijenu nakon 30 minuta deponovanja. Kao i u slučaju Pd-a, razlika u pokrivenostima dobijenim iz mikroskopije atomskih sila i H_{upd} pikova je pripisana jakom elektronskom efektu podloge, usled čega je adsorpcija vodonika olakšana. Elektronski efekat platinskog supstrata je izraženiji u slučaju Rh nego Pd depozita, što će u nastavku biti povezano sa aktivnošću bimetalnih sistema za izdvajanje vodonika u alkalnoj sredini.

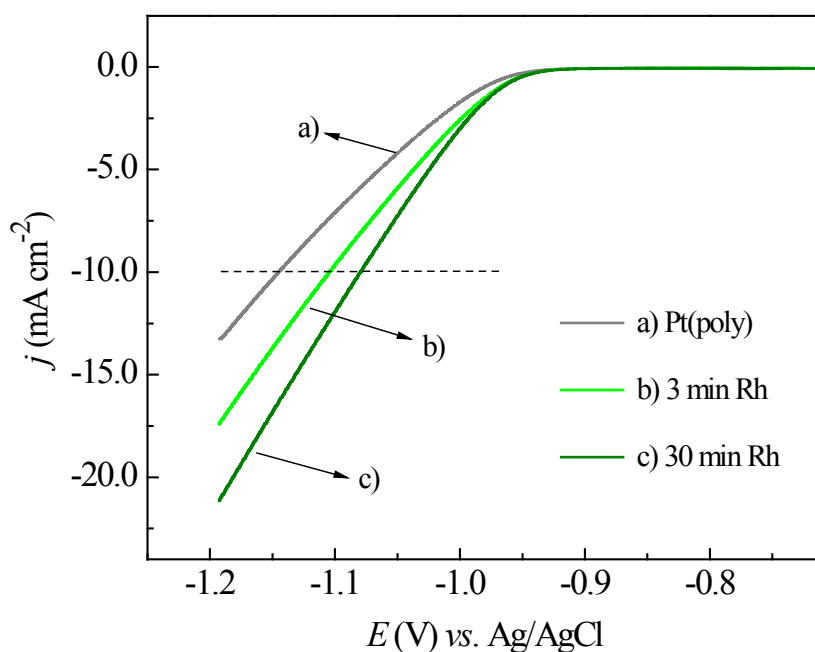


Slika 3.41. Ciklični voltamogrami Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH u oblasti potencijala između -0.85 i: a) 0.60 V; b) -0.45 V. Brzina promene potencijala iznosila je 50 mV/s.

3.4.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH

Polarizacione krive za izdvajanje vodonika u alkalnoj sredini na Rh/Pt(poly) i Pt(poly) elektrodama su date na slici 3.42. Lako se može uočiti da prisustvo spontano deponovanog Rh dovodi do poboljšanja katalitičkog efekta za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na osnovnu Pt(poly) elektrodu. Poznato je i da Rh elektrode imaju nižu aktivnost za ovu reakciju od Pt, što znači da je i u ovom slučaju postignut

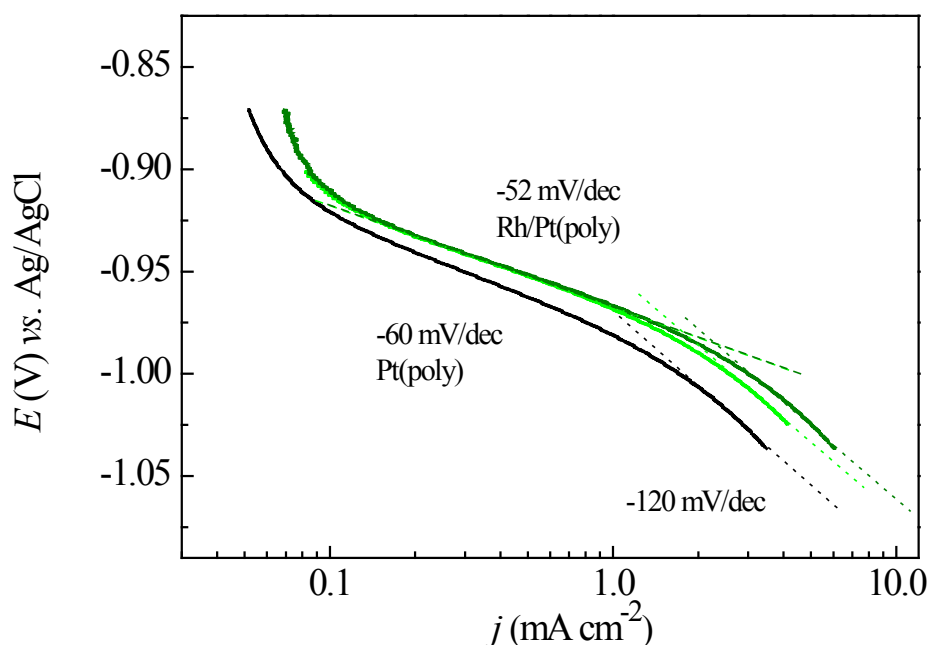
sinergetski efekat [6, 129]. Pri istoj gustini struje od -10.0 mA cm^{-2} , potencijal za izdvajanje vodonika je pomeren za 40 mV ka pozitivnijim vrednostima na Rh/Pt(poly) elektrodi dobijenoj nakon trominutne deposicije, dok se produženjem deposicije na pola sata aktivnost poboljšava za dodatnih 30 mV.



Slika 3.42. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini skeniranja od 10 mV/s.

Tafelovi nagibi, dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.42, predstavljeni su na slici 3.43. Za osnovnu Pt(poly) elektrodu, kao što je već diskutovano, Tafelov nagib od -60 mV po dekadi na nižim prenapetostima se može pripisati Folmer-Tafelovom mehanizmu, dok na višim prenapetostima dolazi do promene nagiba na -120 mV po dekadi usled uključivanja Hejrovski stupnja u mehanizam. Što se tiče mehanizma izdvajanja vodonika na polikristalnom Rh, prethodne studije su pokazale da se pri višim prenapetostima dobija Tafelov nagib od -120 mV po dekadi i da se reakcija odigrava po Folmer–Hejrovski stupnjevima [122]. Na nižim prenapetostima nema dostupnih literaturnih podataka o mehanizmu reakcije na Rh elektrodama, kao ni na bimetalnim Rh/Pt površinama.

Sa slike 3.43 se može videti da, u slučaju Rh/Pt(poly) elektroda dobijenih spontanom depozicijom, vrednost Tafelovog nagiba od -52 mV po dekadi je bliska vrednosti nagiba na Pt(poly). Na osnovu sličnih vrednosti nagiba, logično je pretpostaviti da se reakcija izdvajanja vodonika i na Rh/Pt(poly) elektrodama odvija po Folmer-Tafelovom mehanizmu pri nižim prenapetostima. Pri višim prenapetostima dolazi do promene nagiba na -120 mV po dekadi, što je opet indikacija za Folmer-Hejrovski mehanizam, isto kao i na Pt(poly). Unapređeni katalitički efekat u alkalnoj sredini, kao i u slučaju Pd/Pt(poly) nanostruktura, je posledica elektronskog efekta supstrata i depozita, koji se pre svega odnosi na poboljšanu interakciju sa H_{upd} česticama i njihovo raspoređivanje u podpovršinska mesta.



Slika 3.43. Tafelovi nagibi za reakciju izdvajanja vodonika na Rh/Pt(poly) i Pt(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.42.

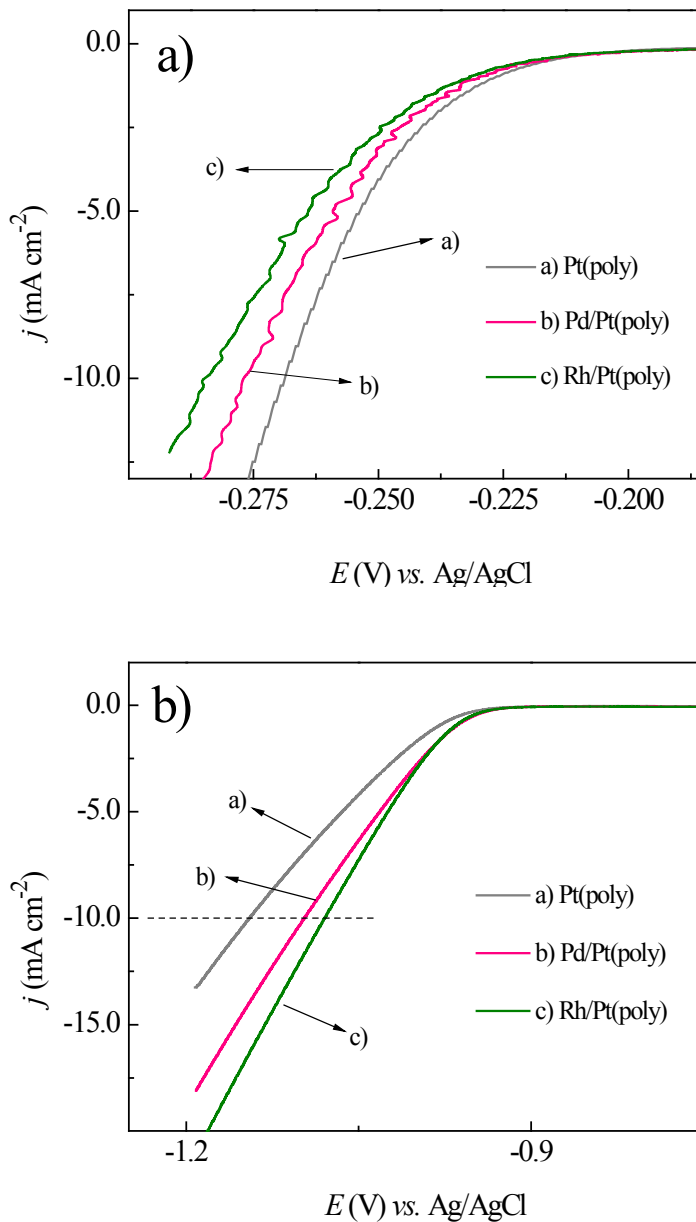
3.4.3. Poređenje katalitičke aktivnosti bimetalnih Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) sistema za reakciju izdvajanja vodonika

Poređenje aktivnosti sistema dobijenih spontanom depozicijom Pd ili Rh na polikristal platine za reakciju izdvajanja vodonika u kiseljoj i baznoj sredini je dato na slikama 3.44a i 3.44b, redom. Za poređenje su odabrane najaktivnije bimetalne elektrode.

Slika 3.44a pokazuje da oba bimetalna sistema ispoljavaju blisku, ali nešto nižu aktivnost od platinskog supstrata za reakciju izdvajanja vodonika u kiseljoj sredini. Pri gustini struje od -10.0 mA cm^{-2} , aktivnost Pd/Pt(poly) elektrode je za 10 mV niža u odnosu na Pt(poly), dok u slučaju Rh/Pt(poly) smanjenje aktivnosti iznosi 15 mV. Objašnjenje za smanjenu katalitičku aktivnost može biti u interakcijama ispitivanih bimetalnih elektroda sa H_{upd} česticama. Eventualni uticaj sulfatnih anjona je ispitan paralelnim eksperimentima u perhlornoj kiselini. Za Pd/Pt(poly) sistem je dobijen isti trend u obe kiseline, dok je Rh/Pt(poly) pokazao veću aktivnost u odsustvu sulfatnih anjona. Dodatna ispitivanja sa fokusom na aktivnost bimetalnih elektroda u rastvorima različitih kiselih elektrolita su neophodna da bi se utvrdio razlog zapaženog inhibirajućeg efekta za reakciju izdvajanja vodonika.

Na slici 3.44b se može uočiti da, za razliku od kisele sredine, u alkalnom elektrolitu oba depozita doprinose poboljšanju aktivnosti Pt(poly) za izdvajanje vodonika. Iako je poznato da je kinetika reakcije izdvajanja vodonika na Pt brža u kiselim nego u alkalnim elektrolitima [130], razlog ovakvog trenda je i dalje nejasan. Prema teorijskim studijama, dužina Pt-H veze je kraća u alkalnim nego u kiselim elektrolitima, što bi značilo se vodonični intermedijer jače vezuje za Pt, čime bi se mogla objasniti sporija kinetika reakcije u alkalnoj sredini [135]. Može se pretpostaviti da Pd i Rh depoziti doprinose interakciji sa obe vrste adsorbovanih vodoničnih čestica u alkalnoj sredini. U slučaju vodoničnog intermedijera poboljšana interakcija bimetalnih nanostruktura se ogleda u skraćivanju dužine veze, dok se H_{upd} čestice efikasnije razmeštaju u podpovršinska mesta. Bolja aktivnost Rh/Pt(poly) od Pd/Pt(poly) sistema bi se mogla protumačiti pre svega izraženijim elektronskim efektom platinskog supstrata na Rh ostrva, koja su generalno niža i manja od Pd ostrva, i samim tim podložnija elektronskom efektu supstrata. Pored toga, postoji određena verovatnoća za

apsorpciju vodonika od strane Pd-a, koja je izraženija u alkalnoj nego u kiseljoj sredini, što takođe može biti objašnjenje aktivnosti ispitanih bimetalnih sistema.



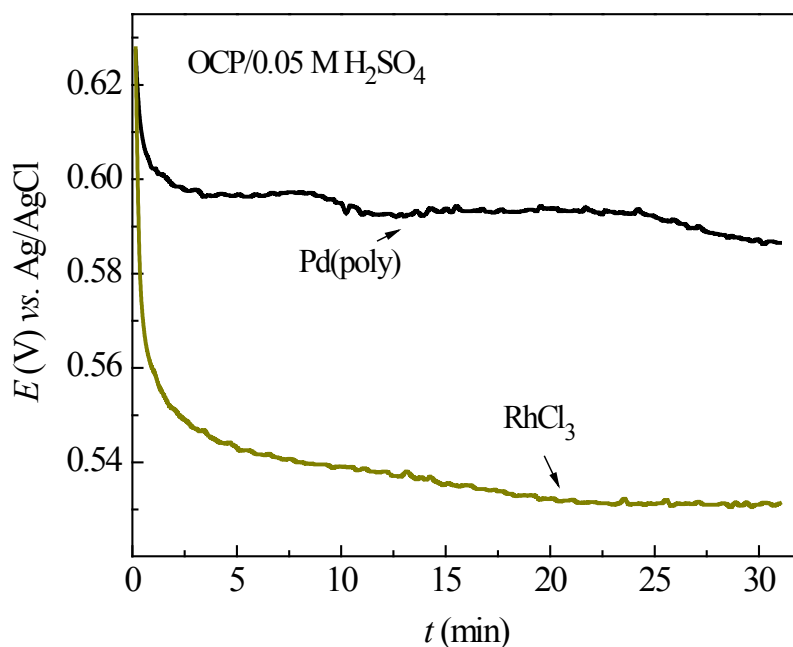
Slika 3.44. Poređenje katalitičke aktivnosti Pt(poly), Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektroda za izdvajanje vodonika u: a) kiseljoj i b) alkalnoj sredini.

3.5. Elektrokataliza reakcije izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pd(poly)

3.5.1. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pd(poly) u kiseloj sredini

3.5.1.1. Spontana depozicija Rh na Pd(poly) iz kiselog rastvora hloridne soli rodijuma

Spontana depozicija Rh na polikristalni paladijum je vršena iz istog rastvora 1 mM $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, kao i u slučaju Au(111) i Pt(poly). Na slici 3.45 je data hronopotenciometrijska kriva snimljena tokom tridesetominutnog uranjanja Pd(poly) u deponujući rastvor rodijuma. Na istoj slici se nalazi i kriva snimljena u osnovnom rastvoru 0.05 M H_2SO_4 koji ne sadrži Rh^{3+} katjone.



Slika 3.45. Hronopotenciometrijska kriva promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije Rh na Pd(poly) iz rastvora 1 mM $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

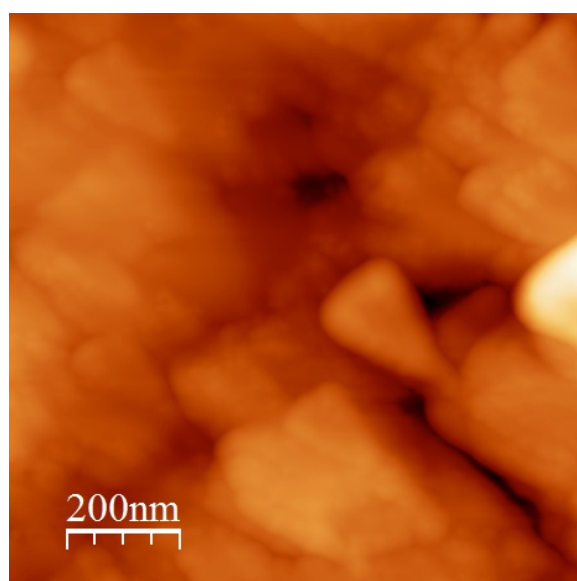
Sa slike 3.45 se može videti da su vrednosti potencijala otvorenog kola na samom početku deponovanja Rh na Pd(poly) nešto više u odnosu na vrednosti koje se

uspostavljaju kada je Pd(poly) uronjen u osnovni rastvor 0.05 M H₂SO₄. Ove vrednosti se u prvih nekoliko minuta rapidno smanjuju i padaju ispod potencijala otvorenog kola Pd(poly) elektrode u osnovnom kiselom rastvoru. Konstantna vrednost potencijala otvorenog kola tokom deponovanja se uspostavlja nakon otprilike 20 minuta, na osnovu čega su odabrana vremena depozicije od 3 i 30 minuta, koja odgovaraju oblastima pre i posle dostizanja saturacione pokrivenosti, redom. Vrednosti potencijala otvorenog kola odgovaraju oblasti potencijala gde dolazi do formiranja oksida, pa i u ovom slučaju dolazi do depozicije metalnih i katjonskih čestica Rh.

3.5.1.2. *Ex situ* karakterizacija Pd(poly) i Rh/Pd(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

3.5.1.2.1. *Ex situ* karakterizacija osnovne Pd(poly) elektrode mikroskopijom atomskih sila

Na slici 3.46 je prikazana topografija površine osnovnog polikristalnog paladijuma dobijena mikroskopijom atomskih sila.

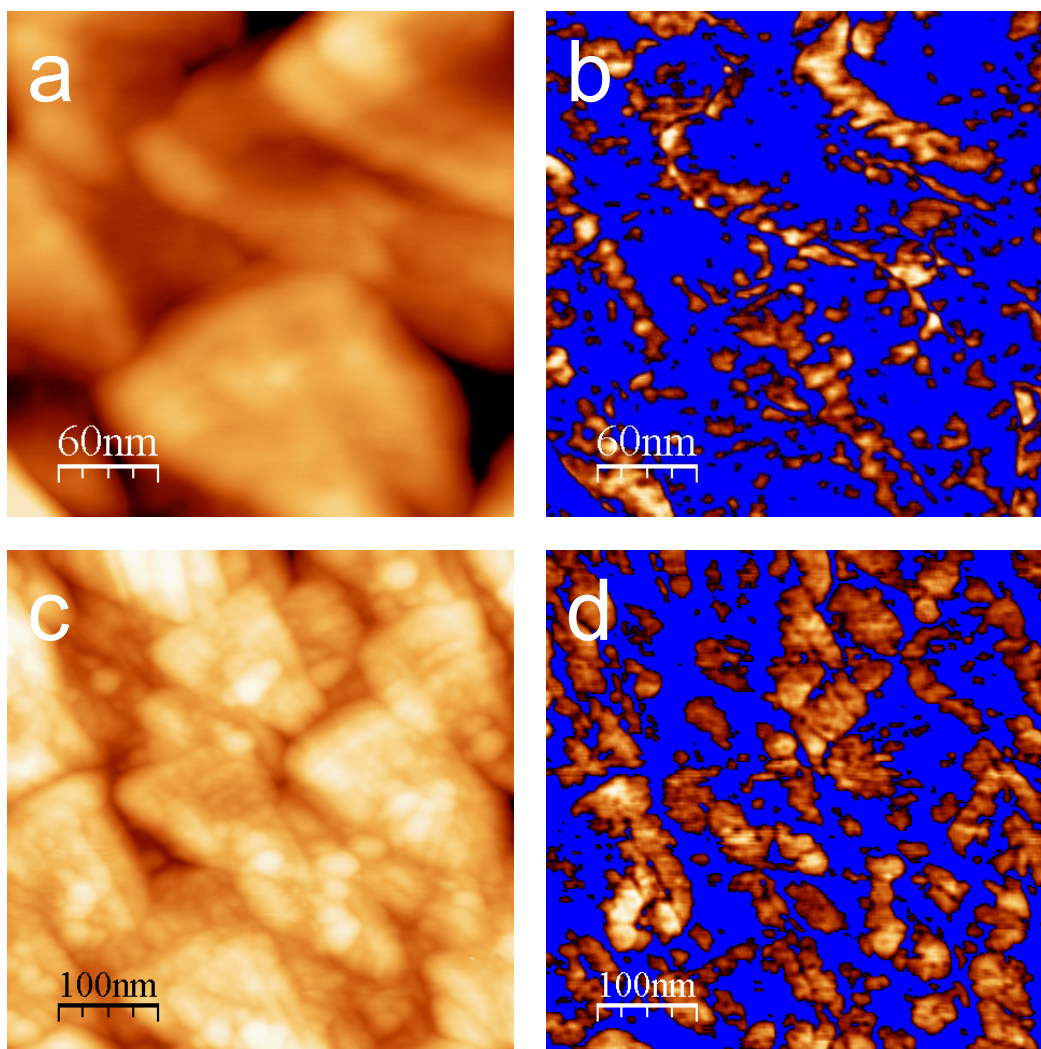


Slika 3.46. Topografska slika (1.0 μm x 1.0 μm) površine Pd(poly) elektrode dobijena mikroskopijom atomskih sila (amplituda 86.0 nm).

Može se primetiti da se na površini Pd(poly) elektrode nalaze izražena udubljenja i ispupčenja, kao i da je površina paladijuma relativno hrapava. Površinska hrapavost Pd(poly) elektrode od 2.5 je dobijena kao srednja vrednost sa najmanje deset slika različitih veličina ((2x2) μm^2 i (4x4) μm^2), snimljenih na različitim delovima površine korišćenjem Veeco programa.

3.5.1.2.2. *Ex situ* karakterizacija Rh/Pd(poly) nanostruktura mikroskopijom atomskih sila

Topografske i fazne slike Rh/Pd(poly) nanostruktura, dobijenih nakon 3 i 30 minuta depozicije, su predstavljene na slici 3.47. Sa topografske slike bimetalne površine dobijene nakon 3 minuta depozicije, slika 3.47a, izračunata je prosečna hrapavost od 2.6. Analizom preseka sa odgovarajuće fazne slike 3.47b je pokazano da su Rh ostrva prosečne visine od oko 0.25 nm, i širine 2-4 nm. Pokrivenost Pd supstrata depozitom je izračunata iz više faznih slika, i u ovom slučaju iznosi $31\pm 5\%$. Hrapavost Rh/Pd(poly) strukture dobijene produženom depozicijom od 30 minuta, izračunata sa topografske slike 3.47c, iznosi 2.55. Na osnovu preseka urađenog na odgovarajućoj faznoj slici 3.47d, pokazano je da su Rh ostrva široka od 10 nm do 25 nm, i visoka 0.5 nm do 1.5 nm, dok je u ovom slučaju pokrivenost procenjena na $55\pm 5\%$.



Slika 3.47. Topografija površine (leva kolona) i odgovarajuće fazne slike (desna kolona) Rh/Pd(poly) nanostruktura dobijene mikroskopijom atomskih sila. Slike su dobijene nakon: a) 3 min depozicije (300 nm x 300 nm) (amplituda 15.0 nm); b) 3 min depozicije (300 nm x 300 nm) (amplituda 1.7°); c) 30 min depozicije (500 nm x 500 nm) (amplituda 16.8 nm); d) 30 min depozicije (500 nm x 500 nm) (amplituda 8.7°).

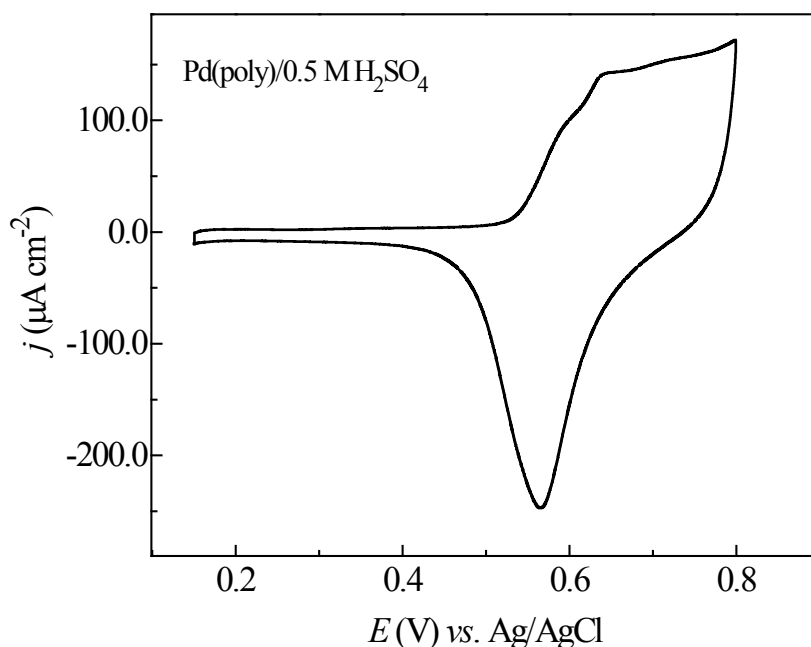
3.5.1.3. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

3.5.1.3.1. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) elektrode u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

Prilikom snimanja voltamograma Pd(poly) elektrode, posebna pažnja je posvećena odabiru granica potencijala. Poznato je da Pd ima izraženu sposobnost apsorpcije vodonika, kao i da taj proces počinje na pozitivnijim potencijalima od reakcije izdvajanja vodonika, sa kojom se kasnije odvija istovremeno. Apsorpcija, odnosno oksidacija apsorbovanog vodonika su na cikličnim voltamogramima praćeni pojavom izraženog strujnog pika koji maskira adsorpciju vodonika i znatno otežava tumačenje ostalih elektrohemijskih karakteristika paladijuma. Takođe, treba imati u vidu i da se stabilizacija depozita izvodi držanjem elektrode tokom 15 minuta na određenom potencijalu. Ako bi se stabilizacija depozita vršila pri potencijalu na kojem dolazi do apsorpcije vodonika (ili nekih drugih elektrohemijskih procesa) došlo bi delimičnog, ili potpunog narušavanja strukture depozita, nakon čega bi se dobila neadekvatna elektrohemijska karakterizacija. Zbog toga je za negativnu granicu snimanja voltamograma odabrana vrednost potencijala pri kojoj ne dolazi do izražene apsorpcije vodonika. Sa druge strane, određivanje pozitivne granice potencijala je podjednako važno kada se radi sa Pd elektrodama. Pri višim pozitivnim potencijalima dolazi do elektro-rastvaranja paladijuma, kao i do formiranja više valentnih oksida (Pd⁴⁺ i Pd⁶⁺) za koje je poznato da se ne mogu u potpunosti redukovati elektrohemijskim putem [98]. Kao što je već već pokazano u slučaju Pt supstrata, viši potencijali nisu pogodni za karakterizaciju bimetalnih elektroda u kiseljoj sredini, jer može doći i do delimične destabilizacije i rastvaranja depozita. Pored svega toga, oblast potencijala u kojoj dolazi do odigravanja procesa oksidacije/redukcije Pd-a nisu od značaja za reakciju izdvajanja vodonika. Stoga, za elektrohemijsku karakterizaciju Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru sumporne kiseline su odabrane granice potencijala od 0.1 V do 0.8 V.

Na slici 3.48 je prikazan voltamogram osnovne Pd(poly) elektrode snimljen u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ u odabranim granicama potencijala. Početni deo voltamograma prikazuje uzani dvojni sloj, bez pikova karakterističnih za adsorpciju/desorpciju

sulfatnih anjona. Poznato je da se ovaj proces odvija na monokristalima Pd, ali ne i na Pd(poly) [97, 98]. Oksidacija Pd elektrode započinje na potencijalu od oko 0.5 V, i nastavlja se dalje na pozitivnijim potencijalima. U povratnom pravcu snimanja, prisutan je strujni pik usled redukcije Pd²⁺ oksida na potencijalu od 0.56 V. U odabranim granicama potencijala ne dolazi do izraženijeg formiranja više valentnih Pd oksida.

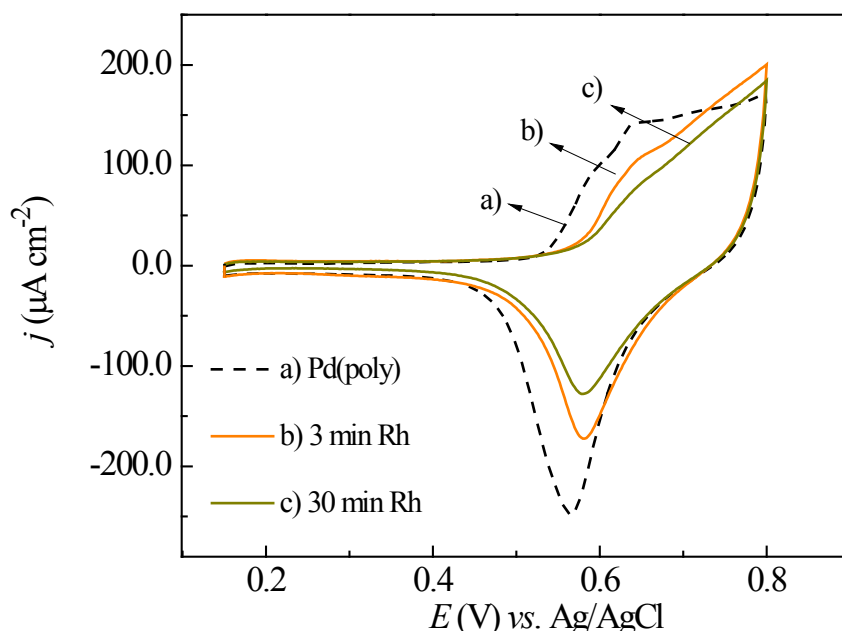


Slika 3.48. Ciklični voltamogram Pd(poly) elektrode snimljen u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Oksidacija paladijuma je kompleksan proces koji uključuje više koraka, kao što su formiranje Pd²⁺, Pd⁴⁺ i Pd⁶⁺ oksida i rastvaranje paladijuma. Mehanizam oksidacije Pd je još uvek predmet obimnih studija i diskusija [98]. Prema jednoj grupi autora, prvi korak u oksidaciji Pd-a, i u kiselim i alkalnim elektrolitima, je formiranje Pd(OH)_{ads}, koji daljom oksidacijom prelazi u PdO [134, 140, 141]. Ovakav mehanizam je paralelan sa modelom oksidacije platine, za koji je pokazano da nije validan. Iz tog razloga, druga grupa autora smatra da oksidacija Pd ne počinje adsorpcijom OH⁻ jona, već da dolazi do direktnog formiranja PdO [98, 127, 133, 142, 143].

3.5.1.3.2. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

Modifikovane Rh/Pd(poly) elektrode su okarakterisane elektrohemijski u kiselom rastvoru 0.5 M H₂SO₄, i dobijeni voltamogrami su prikazani na slici 3.49, gde je isprekidanom linijom dati i prethodno opisani voltamogram osnovne Pd(poly) elektrode.



Slika 3.49. Ciklični voltamogrami Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

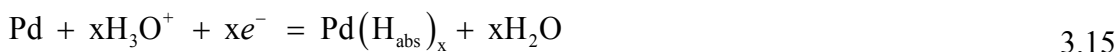
Oksidacija bimetalnih nanostrukture počinje na nešto pozitivnijim potencijalima u odnosu na Pd(poly), a na višim potencijalima se oba konstitutivna metala oksiduju istovremeno. Može se primetiti da veću sličnost čistom Pd(poly) u obliku oksidacionog pika pokazuje Rh/Pd(poly) elektroda sa manjom pokrivenošću rodijumom. U katodnom pravcu snimanja, redukcionni pik Rh/Pd(poly) nanoelektroda se javlja na nešto pozitivnijim potencijalima u odnosu na Pd(poly). Intenzitet redukcionnog pika Rh/Pd(poly) nanoelektroda se smanjuje sa povećanjem pokrivenosti supstrata

depozitom. Redukcija deponovanog Rh se odvija i pri nižim potencijalima u celoj oblasti povratnog pravca snimanja voltamograma [138].

3.5.1.4. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pd(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄

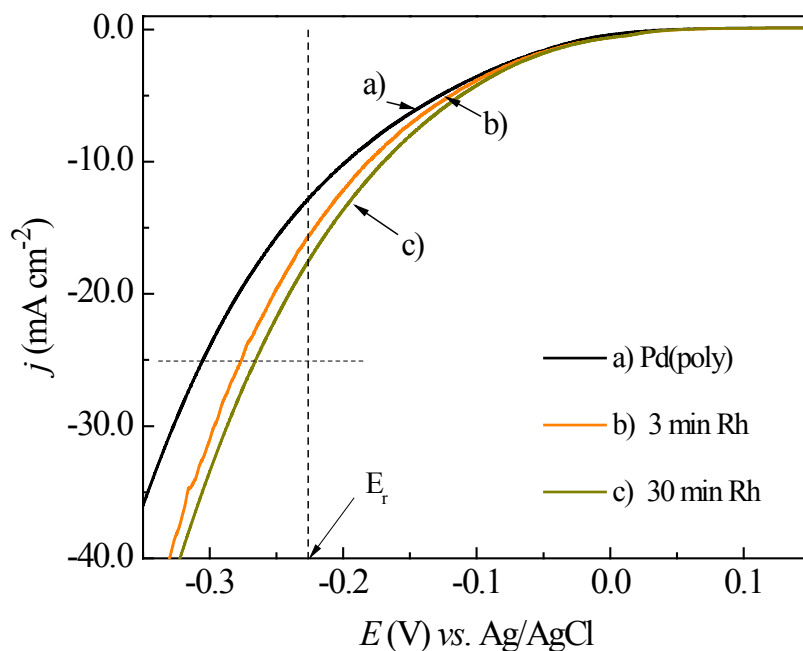
Elektrokatalitička aktivnost Rh/Pd(poly) nanostruktura za izdvajanje vodonika je ispitana linearnom voltametrijom u deaerisanom rastvoru 0.5 M H₂SO₄, i dobijene polarizacione krive su date na slici 3.50, dok je slici 3.51 data odgovarajuća Tafelova analiza. Može se uočiti da izdvajanje vodonika u kiseljoj sredini blago katalizovano na Rh/Pd(poly) u odnosu na osnovnu Pd(poly) elektrodu.

Kada se govori o izdvajanju vodonika na Pd elektrodama, mora se uzeti u obzir i apsorpcija vodonika. U kiseljoj sredini su mogući sledeći reakcioni stupnjevi:



Standardni stupnjevi (Folmerov, Tafelov i Hejrovski) u reakciji izdvajanja vodonika su dati jednačinama 3.11-3.13, dok jednačine 3.14 i 3.15 odgovaraju indirektnoj, odnosno direktnoj apsorpciji vodonika. Sa slike 3.50 se može uvideti da reakcija na Pd(poly) započinje na potencijalu od oko 0.05 V, što je oko 280 mV pozitivnije od reverzibilnog potencijala za izdvajanja vodonika ($E_r = -0.227$ V). U ovoj oblasti potencijala dolazi do apsorpcije vodonika prema jednačinama 3.14 ili 3.15. Pri

negativnijim potencijalima od reverzibilnog, apsorpcija i izdvajanje vodonika se odvijaju simultano, što je dato jednačinom 3.2.

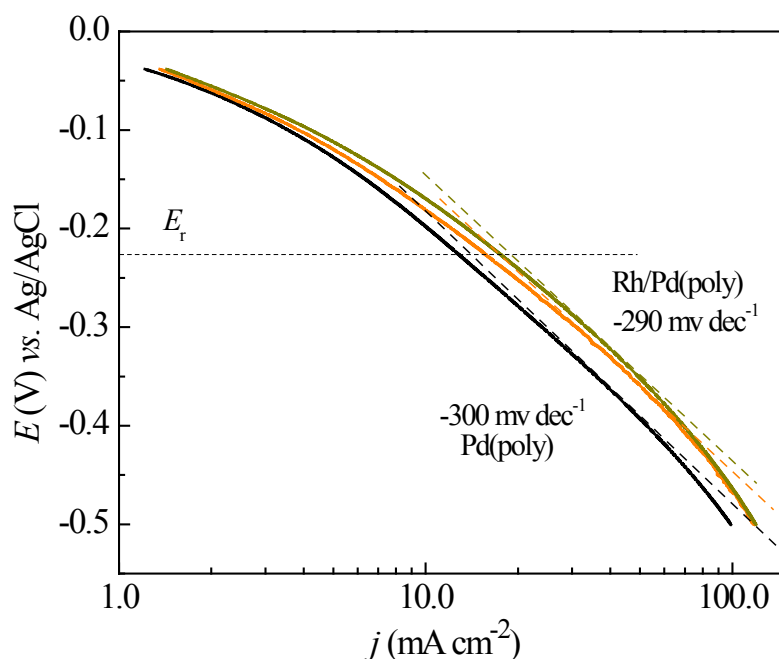


Slika 3.50. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.5 M H_2SO_4 pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Sa slike 3.50 se može videti da reakcija izdvajanja vodonika, odnosno apsorpcija vodonika, na Rh/Pd(poly) elektrodama počinju na istim potencijalima kao i na Pd supstratu. Pri gustini struje od oko -2.0 mA cm^{-2} , odnosno u oblasti potencijala u kojoj se još uvek odvija samo apsorpcija vodonika, polarizacione krive se razdvajaju tako da na to da je apsorpcija brža na Rh/Pd(poly) elektrodama. Pri gustini struje od -25.0 mA cm^{-2} , pri kojoj dolazi i do odigravanja reakcije izdvajanja vodonika, pomeranje potencijala od oko 20 mV i 30 mV ka pozitivnijim vrednostima je dobijeno na Rh/Pd(poly) nanostrukturama dobijenim nakon 3 i 30 minuta depozicije, redom.

Tafelova analiza polarizacionih krivih sa slike 3.50 je prikazana na slici 3.51. Diskusiju o mogućim reakcionim mehanizmima na masivnim Pd elektrodama otežava (ili onemogućava) istovremeno odigravanje apsorpcije i izdvajanja vodonika.

Na Pd(poly) elektrodi Tafelov nagib u oblasti potencijala negativnijoj od reverzibilnog potencijala iznosi -300 mV po dekadi, što je posledica istovremenog odigravanja apsorpcije i izdvajanja vodonika. Slične vrednosti Tafelovog nagiba od -290 mV po dekadi su dobijene i na Rh/Pd(poly) elektrodama. Na Pd(poly) elektrodama je predložen Folmer-Hejrovski mehanizam za reakciju izdvajanja vodonika u kiseljoj sredini [100]. Isti mehanizam predložen je i za izdvajanje vodonika na Rh elektrodama [122]. Može se zaključiti da je mehanizam reakcije na Rh/Pd(poly) elektrodama isti kao i na pojedinačnim konstitutivnim metalima, odnosno da se odvija prema Folmer-Hejrovski stupnjevima.



Slika 3.51. Tafelovi nagibi za izdvajanje vodonika na Rh/Pd(poly) i Pd(poly) elektrodama u rastvoru 0.5 M H₂SO₄ dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.50.

Prema teorijskim studijama sistem Rh/Pd(111) bi trebao da bude veoma aktivan za reakciju izdvajanja vodonika [51, 55]. U ovim publikacijama je naglašeno da su u teorijska razmatranja često uzimane samo neaktivne H_{upd} čestice, što bi moglo da dovede do pogrešnih zaključaka u smislu aktivnosti za izdvajanje vodonika. Stoga, autori su u teorijske kalkulacije odvojeno uzeli aktivne i neaktivne vodnočne čestice, i dobijeni rezultati su pokazali da su Rh/Pd strukture sa 1 MS pokrivenosti izrazito

pogodne za adsorpciju vodoničnog intermedijera, što bi trebalo da ih čini odličnim katalizatorima za izdvajanje vodonika. Afinitet Rh/Pd struktura za adsorpciju vodonika je posledica kombinacija geometrijskog i elektronskog efekta Pd supstrata na deponovani sloj Rh. Ispitana je i kinetika reakcije, gde je pokazano da bi Folmerov i Tafelov stupanj trebali da budu izrazito brzi na Rh/Pd elektrodama.

Pored teorijskih studija, u diskusiji o aktivnosti Rh/Pd sistema za izdvajanje vodonika treba pomenuti i publikacije na temu elektrosorpcije vodonika na Rh/Pd legurama [77-81]. Opšte je pravilo da legiranje paladijuma sa drugim metalima koji ne apsorbuju vodonik dovodi do stvaranja legura koje apsorbuju manje vodonika od samog Pd. Rh/Pd legure sa udelom Rh do 20% predstavljaju izuzetak od ovog pravila, što je ponovo objašnjeno elektronskim efektom i promenama u geometriji kristalne rešetke.

Na osnovu pomenutih teorijskih i eksperimentalnih publikacija [51, 55, 77-81] i ovde pokazanih rezultata, može se zaključiti da je poboljšana aktivnost Rh/Pd(poly) elektroda za izdvajanje vodonika u odnosu na Pd(poly) posledica elektronskog efekta Pd supstrata na deponovana Rh ostrva, usled kojeg je adsorpcija vodoničnog intermedijera energetski olakšana. Vredno je napomenuti da bi elektronski efekat supstrata trebao da bude još izraženiji u slučaju ovde ispitanih Rh/Pd(poly) elektroda sa pokrivenostima ispod jednog monosloja. Dobijeni rezultati pokazuju i da je apsorpcija vodonika katalizovana na Rh/Pd(poly) elektrodama, što bi se ponovo moglo pripisati izraženijem afinitetu bimetalnih struktura za adsorpciju vodonika. To bi dalje impliciralo da se apsorpcija vodonika odvija indirektno, preko prethodne adsorpcije prema jednačini 3.14.

3.5.2. Elektrokataliza reakcija izdvajanja vodonika na sistemu Rh/Pd(poly) u alkalnoj sredini

3.5.2.1. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

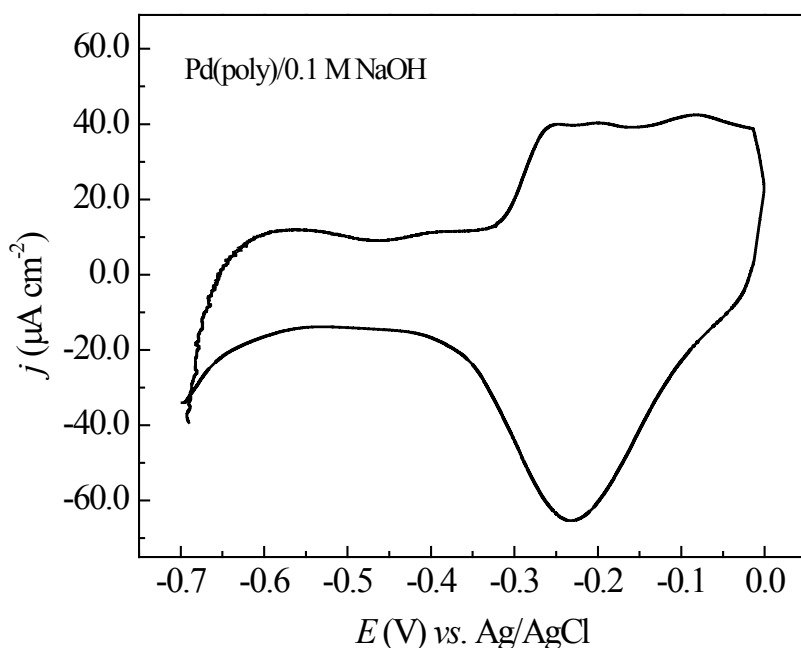
3.5.2.1.1. Elektrohemijska karakterizacija Pd(poly) elektrode u rastvoru 0.1 M NaOH

Značaj odabira granica potencijala prilikom elektrohemijske karakterizacije Pd elektroda je već objašnjen. Preliminarnim eksperimentima u baznom rastvoru 0.1 M NaOH je pokazano da je potencijal od -0.50 V dovoljno pozitivna vrednost pri kojoj ne dolazi do apsorpcije vodonika, i dovoljno negativna vrednost pri kojoj se može vršiti stabilizacija i prevođenje depozita u metalno stanje. Za početnu vrednost snimanja voltamograma izabran je potencijal od -0.70 V, da bi se obuhvatio početak procesa vezanih za izdvajanje/adsorpciju/apsorpciju vodonika. Sa druge strane, za pozitivnu granicu potencijala je odabrana vrednost od 0.0 V, pri kojoj dolazi do oksidacije/redukcije površine, ali bez zalaženja u oblast formiranja visoko valentnih Pd oksida.

Preliminarnim eksperimentima je pokazano da se voltamogrami čiste Pd(poly) elektrode razlikuju u početnom delu u zavisnosti od toga da li su snimljeni sa ili bez prethodnog držanja na odabranom potencijalu od -0.50 V. Kondicioniranje je primenjeno da bi voltamogrami polikristala paladijuma i bimetalnih Rh/Pd(poly) struktura bili snimljeni na isti način, čime se obezbeđuje adekvatno poređenje osnovne i modifikovanih površina. Stoga, ciklični voltamogram osnovne Pd(poly) elektrode, dat na slici 3.52, je snimljen u granicama potencijala od -0.70 V do 0.0 V, uz prethodno kondicioniranje na potencijalu od -0.50 V.

Ciklični voltamogram Pd(poly) elektrode sa slike 3.52 pokazuje sve opšte poznate karakteristike paladijuma u alkalnim elektrolitima. Pri početnom potencijalu od -0.70 V dolazi do blage apsorpcije i oksidacije apsorbovanog vodonika, obzirom da su strujni pikovi koje prate ove procese dosta niskog intenziteta. U katodnom pravcu snimanja se može se uočiti da do početka apsorpcije vodonika dolazi pri potencijalu od

oko -0.6 V, dok se na oko -0.56 V nalazi pik oksidacije prethodno apsorbovanog vodonika. Početak oksidacije paladijuma u alkalnoj sredini je praćen pojavom pred-pika na potencijalu od oko -0.38 V. Poreklo ovog pred-pika, odnosno mehanizam oksidacije Pd elektroda, je i dalje predmet istraživanja i brojnih diskusija. Jedna grupa autora ovaj pik pripisuje procesu formiranja PdOH_{ads} čestica [134], dok drugi smatraju da pred-pik odgovara oksidaciji energetski posebno pogodnih mesta na površini paladijuma, što ukazuje na to da je oksidacija paladijuma kompleksan proces [127, 133, 142, 143]. Daljim povećanjem potencijala do 0.0 V dolazi do formiranja pretežno Pd²⁺ oksida. U povratnom pravcu snimanja, redukcija Pd²⁺ oksida je praćena strujnim pikom koji se javlja na potencijalu od -0.23 V.

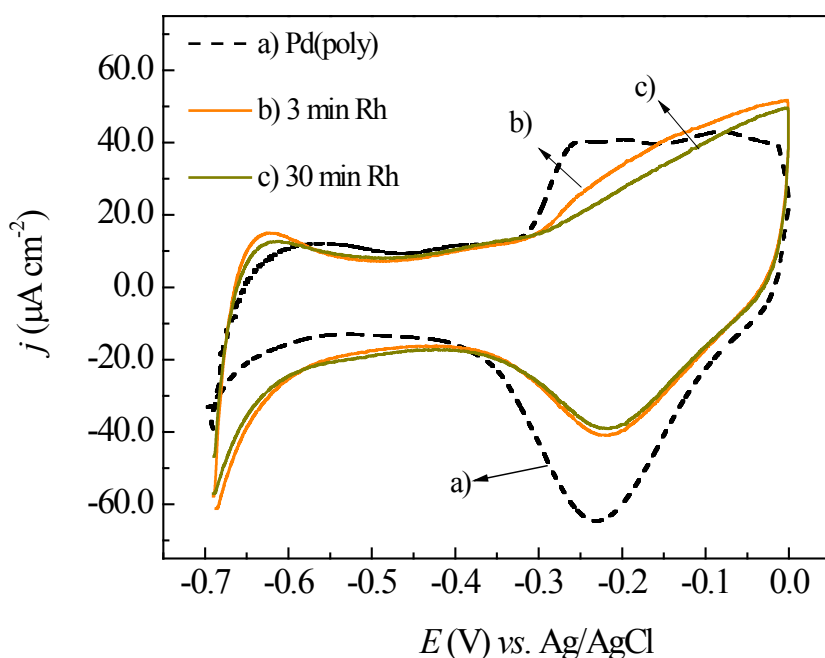


Slika 3.52. Ciklični voltamogram Pd(poly) elektrode snimljen u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

3.5.2.1.2. Elektrohemijska karakterizacija Rh/Pd(poly) elektroda u rastvoru 0.1 M NaOH

Ciklični voltamogrami Rh/Pd(poly) nanostruktura snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH su dati na slici 3.53, gde se nalazi i prethodno opisani voltamogram Pd(poly)

elektrode. Može se uočiti da nakon spontane depozicije Rh dolazi do promena u elektrohemijskim svojstvima. Deo voltamograma vezan za apsorpciju vodonika pokazuje da bimetalne Rh/Pd(poly) elektrode imaju poboljšana svojstva u odnosu na Pd(poly) za ovaj proces, što se manifestuje pomeranjem početka apsorpcije vodonika ka pozitivnijim potencijalima, kao i pomeranjem pika oksidacije apsorbovanog vodonika ka za oko 70 mV negativnijim potencijalima u odnosu na Pd(poly) elektrodu.



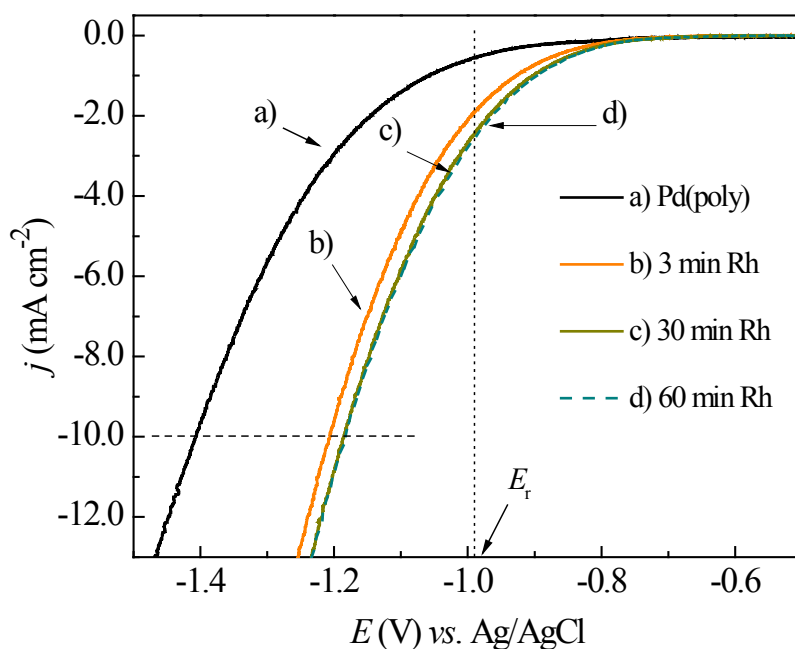
Slika 3.53. Ciklični voltamogrami Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektroda snimljeni u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 50 mV/s.

Oksidacija modifikovanih površina započinje na sličnim potencijalima kao i na osnovnom polikristalu paladijuma, što znači da se oksidacija deponovanih ostrva Rh i površine Pd(poly) odvija istovremeno. Pik redukcije oksida Pd se javlja na istom potencijalu kao i na osnovnom Pd(poly), ali sa značajno smanjenim intenzitetom usled prisustva depozita. Intenzitet ovog pika je gotovo identičan na obe Rh/Pd(poly) strukture, odnosno gotovo i ne zavisi od pokrivenosti Pd supstrata depozitom. Ovakav trend je već primećen kod Rh/Au(111) i Rh/Pt(poly) elektroda u alkalnoj sredini i objašnjen istovremenom redukcijom Rh ostrva i nepokrivenog dela supstrata, mogućnošću delimičnog rastvaranja depozita, i snažnim elektronskim uticajem

supstrata. Moguća potvrda parcijalnog rastvaranja depozita je to što se voltamogrami Rh/Pd(poly) struktura sa različitim pokrivenostima neznatno razlikuju u katodnom pravcu snimanja. Redukcija deponovanog rodijuma se odvija u celoj oblasti potencijala povratnog pravca snimanja voltamograma [138] i praćena je širenjem dvojnog sloja u odnosu na dvojni sloj čistog Pd(poly), što znači da ipak ne dolazi do rastvaranja celokupne količine depozita jednim odlaskom do potencijala od 0.0 V.

3.5.2.2. Reakcija izdvajanja vodonika na Rh/Pd(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH

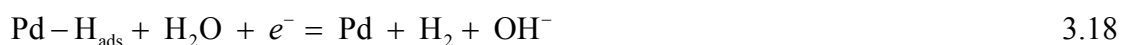
Poređenje katalitičke aktivnosti Pd(poly) i bimetalnih Rh/Pd(poly) elektroda za reakciju izdvajanja vodonika je dato na slici 3.54. Može se uočiti da je izdvajanje vodonika značajno katalizovano na Rh/Pd(poly) strukturama u odnosu na čist Pd(poly).



Slika 3.54. Polarizacione krive za izdvajanje vodonika na Pd(poly) i Rh/Pd(poly) elektrodama snimljene u rastvoru 0.1 M NaOH pri brzini promene potencijala od 10 mV/s.

Kao što je već objašnjeno, vremena depozicije od 3 i 30 minuta su izabrana na osnovu promene potencijala otvorenog kola tokom spontane depozicije, koja pokazuje da se nakon 20 minuta dostiže konstanta vrednost potencijala koja ukazuje na saturacionu pokrivenost supstrata depozitom. Provera ove tvrdnje je izvršena ispitivanjem katalitičke aktivnosti bimetalne elektrode dobijene nakon 60 minuta deponovanja, koja je pokazala identičnu aktivnost identičnu kao i Rh/Pd(poly) elektroda dobijene nakon 30 minuta depozicije.

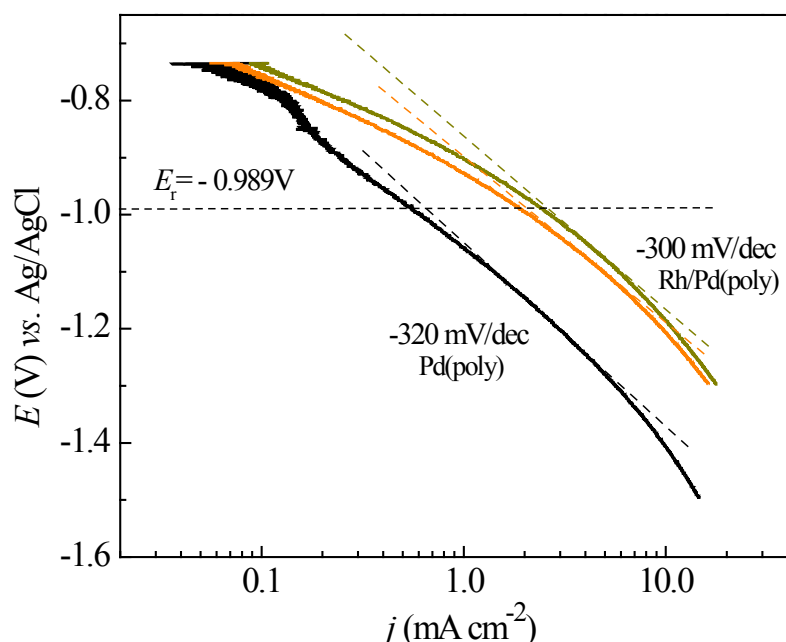
Kao i u kiseljoj sredini, kada se razmatra izdvajanje vodonika na Pd elektrodama i apsorpcija se mora uzeti u obzir. Zato su u alkalnoj sredini tokom izdvajanja vodonika mogući sledeći elementarni stupnjevi:



Standardni stupnjevi (Folmerov, Tafelov i Hejrovski stupanj) tokom izdvajanja vodonika dati su jednačinama 3.16-3.18. U slučaju kada se izdvajanje vodonika odigrava na Pd, u mehanizam moraju ući i jednačina 3.19 koja odgovara indirektnoj apsorpciji, ili jednačina 3.20 koja predstavlja direktnu apsorpciju vodonika u Pd.

Kao što je već rečeno, reakcija izdvajanja vodonika na Pd(poly) započinje na oko 400 mV pozitivnijim potencijalima od reverzibilnog potencijala od -0.989 V. U ovoj oblasti potencijala odigrava se apsorpcija vodonika prema jednačinama 3.19) ili 3.20 iz gornje šeme. Pri reverzibilnom potencijalu za izdvajanje vodonika, gustine struje koje odgovaraju apsorpciji vodonika su u odnosu na čist Pd(poly) 3.5, odnosno 4.5 puta veće na Rh/Pd(poly) strukturama sa 31% i 55% pokrivenosti, redom. Ovakvo povećanje

gustine struje u oblasti apsorpcije vodonika bi moglo ukazivati da Rh/Pd elektrode apsorbuju veće količine vodonika od osnovne Pd(poly). Pri negativnijim potencijalima od -0.989 V, apsorpcija i izdvajanje vodonika počinju da se odigravaju simultano, što je u skladu sa visokim vrednostima Tafelovog nagiba od -320 mV po dekadi, kao što je pokazano Tafelovom analizom, datoj na slici 3.55. Istovremeno odvijanje procesa izdvajanja i apsorpcije vodonika na Pd(poly) u alkalnoj sredini je predstavljeno ukupnom jednačinom 3.4.



Slika 3.55. Tafelovi nagibi za izdvajanje vodonika na Rh/Pd(poly) i Pd(poly) elektrodama u rastvoru 0.1 M NaOH dobijeni iz polarizacionih krivih sa slike 3.54.

Pri gustini struje od -10.0 mA cm^{-2} , pomeraj potencijala od oko 200 mV ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na Pd(poly) je postignut na bimetalnoj Rh/Pd(poly) elektrodi dobijenoj nakon 3 minuta deponovanja. Dodatni pomeraj od oko 20 mV se dobija na Rh/Pd(poly) strukturi dobijenoj nakon produženja depozicije na 30 minuta, dok dalje produženje vremena depozicije na 60 minuta nije rezultovalo poboljšanjem katalitičke aktivnosti.

Brojne studije o mehanizmu izdvajanja vodonika na Pd su saglasne u tome da se reakcija u alkalnoj sredini odvija po Folmer-Tafelovim stupnjevima, dok se pri višim

prenapetostima u mehanizam uključuje i stupanj Hejrovskog [105-107]. U slučaju izdvajanja vodonika na Rh(poly), Folmer-Hejrovski mehanizam je predložen na višim prenapetostima [122], dok nema podataka za niže prenapetosti pri kojima se može pretpostaviti da je, kao i na Pd, aktivan Folmer-Tafelov mehanizam. Za obe ispitane Rh/Pd(poly) bimetalne elektrode, ista vrednost Tafelovog nagiba od -300 mV po dekadi je dobijena, koja je bliska nagibu na Pd(poly). Obzirom da je pretpostavljeno da je mehanizam reakcije isti na Pd i Rh elektrodama, i da su dobijeni Tafelovi nagibi sličnih vrednosti, može se pretpostaviti da se reakcija odvija istim mehanizmom i na Rh/Pd(poly) elektrodama.

Primećeni katalitički efekat se ponovo može tumačiti u skladu sa teorijskim studijama o izdvajanju vodonika na Rh/Pd sistemu [51, 55], i sa publikacijama na temu elektrosorpcije vodonika u Pd/Rh legure [77-81], koje ističu geometrijski i elektronski efekat kao razlog primećenih fenomena. Kao što je već rečeno, teorijski predviđena visoka aktivnosti Rh/Pd sistema za izdvajanje vodonika je posledica jakog elektronskog i geometrijskog efekta supstrata usled kojih je adsorpcija vodoničnog intermedijera energetski favorizovana na ovim nanostrukturama [51, 55]. Teorijski proračuni su pokazali da bi optimalna kombinacija elektronskog i geometrijskog efekta trebala da bude pri pokrivenosti od 1 monosloja Rh, pri čemu treba istaći da niže pokrivenosti nisu razmatrane. Iako je u teorijskim proračunima kao supstrat korišćen monokristal Pd(111), isti princip bi trebao da važi i u slučaju Pd(poly). Pokrivenost ovde ispitanih bimetalnih elektroda deponovanim Rh-om iznosi manje od 1 monosloja (31 % i 55 %), što znači da je u ovom slučaju elektronski uticaj supstrata još izraženiji nego pri pokrivenostima od punog monosloja. Pored toga, elektronski efekat je pomenut i kao objašnjenje pojave da Rh/Pd legure sa udelom Rh do 20% apsorbuju veću količinu vodonika od čistog Pd-a [77-81].

Imajući u vidu prethodnu diskusiju, katalitički efekat ispitanih Rh/Pd(poly) elektroda za izdvajanje vodonika bi se mogao objasniti izrazito olakšanom adsorpcijom vodoničnih čestica na nižim potencijalima, do koje dolazi usled elektronskog efekta supstrata. Olakšana adsorpcija vodonika bi se mogla uzeti u obzir i kao objašnjenje katalize apsorpcije vodonika na Rh/Pd(poly) elektrodama, što bi značilo da se ovaj proces odvija indirektnim mehanizmom preko prethodno adsorbovanog vodonika, odnosno preko jednačine 3.19.

3.6. Poređenje katalitičkih aktivnosti ispitanih bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika

Na kraju prikazivanja rezultata, kao određenu vrstu rezimea je zgodno dati poređenje aktivnosti svih ispitanih bimetalnih sistema za reakciju izdvajanja vodonika. Za uporedni prikaz odabrane su polarizacione krive za izdvajanje vodonika na osnovnim i najaktivnijim bimetalnim elektrodama u kiseloj i alkalnoj sredini, što je prikazano na slikama 3.56a i 3.56b, redom.

Polarizacione krive za osnovne Au(111), Pt(poly) i Pd(poly) elektrode su date isprekidanim linijama. Redosled aktivnost za izdvajanje vodonika raste u nizu Au(111)<Pd(poly)<Pt(poly), pri čemu treba imati u vidu da reakcija započinje apsorpcijom vodonika na paladijumu na znatno pozitivnijim potencijalima od reverzibilnog potencijala za izdvajanje vodonika.

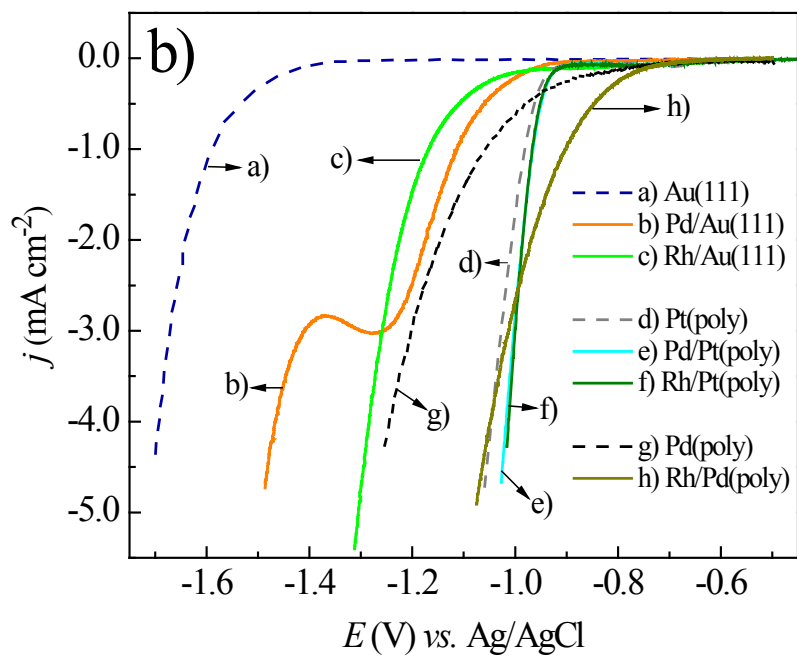
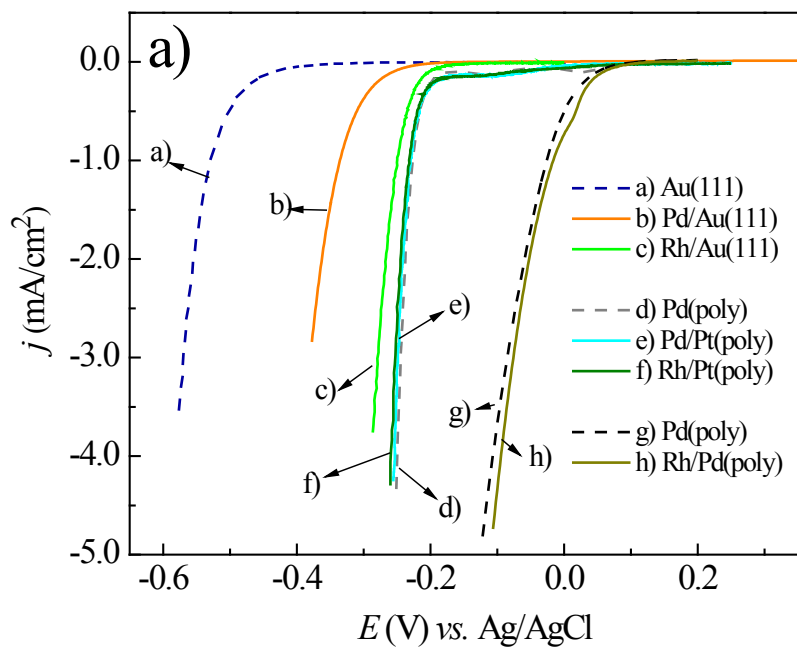
Reakcija izdvajanja vodonika je značajno katalizovana na sistemima Pd/Au(111) i Rh/Au(111) u odnosu na zlatni supstrat. Rh/Au(111) pokazuje bolju aktivnost od Pd/Au(111) sistema, što je posledica izraženijeg elektronskog i geometrijskog efekta zlata na deponovana Rh ostrva. Pored toga, apsorpcija malih količina vodonika od strane Pd depozita može uticati na smanjenje aktivnosti ovog sistema u odnosu na sistem Rh/Au(111). U kiseloj sredini, aktivnost Rh/Au(111) elektrode je veoma bliska aktivnosti Pt(111), što ovaj bimetalni sistem čini veoma atraktivnim u oblasti elektrokatalize reakcije izdvajanja vodonika.

Spontana depozicija Pd ili Rh ne doprinosi katalitičkom efektu Pt(poly) za izdvajanje vodonika u kiselom rastvoru sumporne kiseline. Aktivnost ovih bimetalnih elektroda je niža, ali relativno bliska aktivnosti platine, pri čemu je sistem Pd/Pt(poly) nešto aktivniji od sistema Rh/Pt(poly). Ovakav trend u kiseloj sredini se najverovatnije može objasniti interakcijom bimetalnih struktura sa H_{upd} , koja ne doprinosi lakšem izmeštanju neaktivnih vodoničnih čestica u podpovršinska mesta. Eventualni uticaj sulfatnih anjona je proveren preliminarnim eksperimentima u rastvoru perhlorne kiseline, koji su pokazali isti trend za sistem Pd/Pt(poly). Sa druge strane, Rh/Pt(poly) sistem je pokazao veću aktivnost u rastvoru perhlorne kiseline, što bi moglo da znači da u ovom slučaju sulfati imaju određenu ulogu. Kao što je već napomenuto, da bi se sa sigurnošću utvrdio razlog primećenih trendova u aktivnosti, potrebna su detaljna

ispitivanja u prisustvu različitih anjona. Sa druge strane, aktivnost Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektroda u alkalnoj sredini je bolja od aktivnosti čiste Pt(poly) elektrode. U ovom slučaju, katalitički efekat je pripisan poboljšanoj interakciji sa H_{upd} česticama, koje se efikasnije izmeštaju u podpovršinska mesta i oslobađaju aktivne centre za adsorpciju vodoničnog intermedijera. Rh/Pt(poly) elektrode su aktivnije od Pd/Pt(poly), što je protumačeno jačim elektronskim efektom platine na manja i niža Rh ostrva, kao i mogućnošću za apsorpciju vodonika od strane Pd ostrva. Unapređenje aktivnosti platine je veoma značajno, posebno u slučaju Rh/Pt sistema za koga do sada nije bilo literaturnih podataka o aktivnosti za izdvajanje vodonika. Stoga, ovi bimetalni sistemi takođe zaslužuju veću pažnju u budućim istraživanjima.

Što se tiče sistema Rh/Pd(poly), primećeno je poboljšanje katalitičkog efekta za izdvajanje vodonika u odnosu na Pd(poly), koje je izraženije u alkalnoj sredini. Povećana aktivnost Rh/Pd(poly) elektroda je u saglasnosti sa teorijskim predikcijama po kojima ovaj sistem ima jak afinitet za adsorpciju reaktivnih vodoničnih čestica. Katalitički efekat bi se mogao objasniti energetski poboljšanom adsorpcijom vodoničnog intermedijera na Rh/Pd(poly) površini, što čini ove strukture veoma aktivnim za reakciju izdvajanja vodonika. Pokazano je i da je apsorpcija vodonika katalizovana na Rh/Pd(poly) strukturama, što bi se takođe moglo objasniti olakšanom adsorpcijom vodoničnih čestica, odnosno odigravanjem apsorpcije indirektnim mehanizmom.

Zajedničko objašnjenje za aktivnost svih ispitanih bimetalnih sistema za izdvajanje vodonika je u dominantnom uticaju supstrata na depozit putem geometrijskog i elektronskog efekta, koji modifikuju interakciju površina sa adsorbovanim vodoničnim česticama. Kod svih struktura je primećeno da pri određenoj pokrivenosti dolazi do zasićenja ili opadanja katalitičkog efekta za izdvajanje vodonika. Ovakvo zapažanje je protumačeno slabljenjem uticaja geometrijskog i elektronskog efekta supstrata usled povećanja pokrivenosti, odnosno dimenzija deponovanih ostrva.



Slika 3.56. Poređenje katalitičke aktivnosti osnovnih i najaktivnijih bimetalnih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika u: a) rastvoru 0.5 M H₂SO₄; b) rastvoru 0.1 M NaOH

4. Zaključak

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje reakcije izdvajanja vodonika na bimetalnim katalizatorima dobijenim spontanom depozicijom jednog plemenitog metala na drugi. Kao supstrati korišćeni su monokristal Au(111), Pt(poly) i Pd(poly), dok je spontana depozicija vršena iz kiselih rastvora soli $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 i $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Na taj način su pripremljeni bimetalni sistemi Pd/Au(111), Rh/Au(111), Pd/Pt(poly), Rh/Pt(poly) i Rh/Pd(poly) sa pokrivenostima ispod jednog monosloja. Na osnovu izloženog, mogu se dati sledeći zaključci:

- Prvi sistem čija su katalitička svojstva za izdvajanje vodonika ispitana je Pd/Au(111). Prikazani rezultati su pokazali da se spontanom depozicijom mogu dobiti veoma aktivne bimetalne elektrode za izdvajanje vodonika, i u saglasnosti su sa prethodnim studijama po kojima su Pd/Au strukture sa nižom pokrivenošću aktivnije od površina sa punim monoslojem ili više monoslojeva Pd-a. Ovakav trend je objašnjen izraženijim geometrijskim i elektronskim efektom zlatne podloge na depozit pri nižim pokrivenostima, kao i postojanjem većeg broja aktivnih mešovityh Pd/Au centara na elektrodnoj površini. Na sistemu Pd/Au(111) je pokazano da kontra-anjon iz deponujuće soli ima uticaj na strukturalna i katalitička svojstva bimetalnih elektroda. Pd/Au(111) strukture sa nižim i manjim ostrvima su aktivnije za izdvajanje vodonika, što je opet posledica veće podložnosti Pd ostrva elektronskom i geometrijskom efektu supstrata.
- Dobar katalitički efekat Pd/Au(111) struktura za izdvajanje vodonika je poslužio kao podsticaj za dalji rad sa drugim depozitima. Iako su teorijske studije pokazale da bi Rh/Au(111) sistem trebao da poseduje aktivnost blisku aktivnosti platine za reakciju izdvajanja vodonika, eksperimentalnih podataka na ovu temu do sada nema. Rh/Au(111) elektrode dobijene spontanom depozicijom su zaista i pokazale aktivnost blisku platini, i stoga ovaj sistem zavređuje posebnu pažnju kada se govori o elektrokatalizi reakcije izdvajanja vodonika. Katalitički efekat Rh/Au(111) elektroda je posledica izraženog geometrijskog i elektronskog efekta zlata na deponovani Rh. U poređenju dva bimetalna sistema kod kojih je Au(111) bio supstrat, Rh/Au(111) elektrode su generalno pokazale veću

aktivnost od Pd/Au(111), što je objašnjeno većom podložnošću manjih Rh ostrva uticajima geometrijskog i elektronskog efekta zlata.

- Unapređenje katalitičke aktivnosti platine za bilo koju elektrohemijsku reakciju od važnosti, a posebno za izdvajanje vodonika, je samo po sebi veliki izazov. Sistemi Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly), koji su aktivniji od Pt(poly) za ispitanu reakciju u baznom elektrolitu, takođe zaslužuju posebnu pažnju. Bimetalne Pd/Pt nanostrukture su već ispitivane kao pogodni katalizatori za ovu reakciju, i unapređenje katalitičkog efekta u odnosu na Pt je objašnjeno poboljšanom interakcijom Pd/Pt struktura sa adsorbovanim neaktivnim i aktivnim vodoničnim česticama. Što se tiče Rh/Pt sistema, posebno je važno naglasiti da do sada ne postoje eksperimentalni podaci o aktivnosti za izdvajanje vodonika, tako da bi rezultati dobijeni tokom izrade teze trebalo predstavljaju podstrek za dalje studije na ovom sistemu. Katalitički efekat je i u ovom slučaju protumačen poboljšanom interakcijom sa adsorbovanim vodoničnim česticama. Kao i kod sistema kod kojih je Au(111) bio supstrat, veću aktivnost je pokazao sistem Rh/Pt(poly), što je opet pripisano izraženijem elektronskom efektu platinske podloge. U kiselom elektrolitu, u prisustvu sulfatnih anjona, primećena je blaga inhibicija ispitivane reakcije na bimetalnim Pd/Pt(poly) i Rh/Pt(poly) elektrodama.
- Za sistem Rh/Pd(poly), teorijskim kalkulacijama je pokazano da bi i ove elektrode trebalo da budu odlični katalizatori za izdvajanje vodonika usled izraženog afiniteta za adsorpciju vodoničnog intermedijera. Eksperimentalnih publikacija na temu izdvajanja vodonika na ovom sistemu nema, što je uz teorijske predikcije predstavljalo poseban izazov za ispitivanje aktivnosti Rh/Pd struktura. Prikazani rezultati, posebno u alkalnom elektrolitu, pokazuju značajno unapređenje aktivnosti u odnosu na Pd supstrat i predstavljaju potvrdu teorijskih predviđanja. Svakako i Rh/Pd(poly) sistemu treba pokloniti više pažnje u budućnosti u okviru elektrokatalize reakcije izdvajanja vodonika.

LITERATURA

1. S. Strbac, R. Adzic, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry, (Fundamentals of Electrocatalysis, Fundamentals - Electron Transfer Process; Current-Potential Relationship; Volcano Plots)*, ed. by G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell, (Springer, New York, 2014), p.417.
2. V.S. Bagotsky, in *Fundamentals of Electrochemistry, 6 (Polarization of electrodes)*, ed. by V.S. Bagotsky, (John Wiley & Sons, Inc, New York, 2006), p.79.
3. M. Ciobanu, J.P. Wilburn, M.L. Krim, D.E. Cliffel, in *Handbook of electrochemistry, 1 (Fundamentals)*, ed. by C.G. Zoski, (Elsevier, 2007), p.3.
4. E. Gileadi, *Electrode kinetics for Chemists, Chemical engineers and Materials Scientists*, (John Wiley & Sons, Inc, New York, 1993), p.261.
5. S. Trasatti, Work Function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals: Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163.
6. W. Sheng, M. Myint, J.G. Chen, Y. Yan, Correlating the hydrogen evolution activity in alkaline electrolytes with the hydrogen binding energy on monometallic surfaces, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1509.
7. J. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Norskov, Effect of strain on the reactivity of metal surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2819.
8. J.R. Kitchin, J.K. Norskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 156801-1.
9. P. Liu, J.K. Norskov, Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3814.
10. Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Buš, G. Kresse, J. Redinger, P. Varga, Adsorption sites and ligand effect for CO on an alloy surface: A direct view, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 036103-1.
11. J.R. Kitchin, J.K. Norskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10240.

12. T.A. Maark, A.A. Peterson, Understanding strain and ligand effects in hydrogen evolution over Pd(111) surfaces, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4275.
13. M. Eikerling, J. Meier, U. Stimming, Hydrogen evolution at a single supported nanoparticle: A kinetic model, *Z. Phys. Chem.* 217 (2003) 395.
14. R. Prins, Hydrogen spillover. Facts and fiction, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2714.
15. J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution, *Nat. Mater.* 5 (2006) 909.
16. M.V. Brussel, G. Kokkinidis, A. Hubin, C. Buess-Herman, Oxygen reduction at platinum modified gold electrodes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3909.
17. M.V. Brussel, G. Kokkinidis, I. Vandendael, C. Buess-Herman, High performance gold-supported platinum electrocatalyst for oxygen reduction, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 808.
18. L.A. Meier, D.R. Salinas, J.M. Feliu, S.G. Garcia, Spontaneous deposition of Sn on Au(111) . An in situ STM study, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1583.
19. A. Velazquez-Palenzuela, F. Centellas, E. Brillas, J. A. Garrido, C. Arias, R.M. Rodriguez, P.L. Cabot, Sn-modified carbon-supported Pt nanoparticles synthesized using spontaneous deposition as electrocatalysts for direct alcohol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 16418.
20. J.P. Macdonald, B. Gualtieri, N. Runga, E. Teliz, C.F. Zinola, Modification of platinum surfaces by spontaneous deposition: Methanol oxidation electrocatalysis, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 7048.
21. A. Velazquez-Palenzuela, F. Centellas, E. Brillas, J. A. Garrido, C. Arias, R.M. Rodriguez, P.L. Cabot, Carbon-monoxide, methanol and ethanol electro-oxidation on Ru-decorated carbon-supported Pt nanoparticles prepared by spontaneous deposition, *J. Power Sources* 225 (2013) 163.
22. I. Bianchi, E. Guerrini, S. Trassati, Electrocatalytic activation of Ni for H₂ evolution by spontaneous deposition of Ru, *Chem. Phys.* 319 (2005) 192.
23. S. Fiameni, I. Herraiz-Cardona, M. Musiani, V. Perez-Herranz, L. Vazquez-Gomez, E. Verlato, The HER in alkaline media on Pt-modified three-dimensional Ni cathodes, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 10507.

24. M. Zinke-Allmang, *Phase separation on solid surfaces: nucleation, coarsening and coalescence kinetics*, *Thin Solid Films* 346 (1999) 1.
25. R.M. Penner, in *Handbook of electrochemistry, 16 (Metal Deposition)*, ed. by C.G. Zoski, (Elsevier, 2007), p.661.
26. M. Baldauf, D.M. Kolb, A Hydrogen adsorption and absorption study with ultrathin Pd overlayers on Au(111) and Au(100), *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2145.
27. L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D.M. Kolb, Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111), *Surf. Sci.* 443 (1999) 19.
28. J. Tang, M. Petri, L.A. Kibler, D.M. Kolb, Pd deposition onto Au(111) electrodes from sulfuric acid solutions, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 125.
29. C. Kontje, L.A. Kibler, D.M. Kolb, Pd deposition onto Au(111) from nitrate solution, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3830.
30. M.Takahsi, Y. Hayashi, J. Mizuki, K. Tamura, T. Kondo, H. Naohara, K. Uosaki, Pseudomorphic growth of Pd monolayer on Au(111) electrode surface, *Surf. Sci.* 461 (2000) 213.
31. F. Maroun, F. Ozanam, O.M. Magnussen, R.J. Behm, The role of atomic ensembles on the reactivity of bimetallic electrocatalysts, *Science* 293 (2001) 1811.
32. H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, Thickness dependent electrochemical reactivity of epitaxially electrodeposited palladium thin layers on Au(111) and Au(100) surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 435.
33. L.A. Kibler, M.A. El-Aziz, R. Hoyer, D.M. Kolb, Tuning reaction rates by lateral strain in palladium monolayers, *Angew. Chem.* 44 (2005) 2080.
34. L.A. Kibler, M.A. El-Aziz, D.M. Kolb, Electrochemical behaviour of pseudomorphic overlayers: Pd on Au(111), *J. Mol. Catal. A: Chem.* 199 (2003) 57.
35. L.A. Kibler, Hydrogen electrocatalysis, *ChemPhysChem* 7 (2006) 985.
36. F. Hernandez, H. Baltruschat, Hydrogen evolution and Cu UPD on stepped gold single crystals modified with Pd, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 877.

37. S. Pandelov, U. Stimming, Reactivity of monolayers and nano-islands of palladium on Au(111) with respect to proton reduction, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5548.
38. L.A. Kibler, Dependence of electrocatalytic activity on film thickness for the hydrogen evolution reaction on Pd overlayers on Au(111), *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6824.
39. Y. Pluntke, L.A. Kibler, D.M. Kolb, Unique activity of Pd monomers: hydrogen evolution on AuPd(111) surface alloys, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3684.
40. P.J. Schafer, L.A. Kibler, Incorporation of Pd into Au(111): enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 15225.
41. A.E. Baber, H.L. Tierney, E.C.H. Sykes, Atomic scale geometry and electronic structure of catalytically important Pd/Au alloys, *ACS Nano* 4 (2010) 1637.
42. H. Wolfshmidt, R. Bussar, U. Stimming, Charge transfer reactions at nanostructured Au(111) surfaces: influence of the substrate material on electrocatalytic activity, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 374127.
43. J. Meier, K.A. Friedrich, U. Stimming, Novel method for the investigation of single nanoparticle reactivity, *Farrad. Discuss.* 121 (2002) 365.
44. C.G. Sanchez, L.P.M. Leiva, W. Schmickler, On the catalytic activity of palladium clusters generated with the electrochemical scanning tunneling microscope, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 584.
45. A. Roudgar, A. Gross, Local reactivity of metal overlayers: Density functional theory calculations of Pd on Au, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 033409.
46. A. Roudgar, A. Gross, Local reactivity of thin Pd overlayers on Au single crystals, *J. Electroanal. Chem.* 548 (2003) 121.
47. A. Roudgar, A. Gross, Local reactivity of supported metal clusters: Pd on Au(111), *Surf. Sci. Lett.* 559 (2004) L180.
48. J. Greeley, J.K. Norskov, L.A. Kibler, M.A. El-Aziz, D.M. Kolb, Hydrogen evolution over bimetallic systems: Understanding the trends, *ChemPhysChem* 7 (2006) 1032.

49. M.E. Bjorketun, G.S. Karlberg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, H. Wolf Schmid, U. Stimming, J.K. Nørskov, Hydrogen evolution on Au(111) covered with submonolayers of Pd, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 045407.
50. P. Quaino, E. Santos, H. Wolf Schmid, M.A. Montero, U. Stimming, Theory meets experiment: Electrocatalysis of hydrogen oxidation/evolution at Pd-Au nanostructures, *Catal. Today* 177 (2011) 55.
51. E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, E.N. Shulz, G. Soldano, W. Schmickler, Hydrogen electrocatalysis on single crystals and on nanostructured electrodes, *ChemPhysChem* 12 (2011) 2274.
52. E.I. Altman, R.J. Colton, Growth of Rh on Au(111) : surface intermixing of immiscible metals, *Surf. Sci. Lett.* 304 (1994) L400.
53. L.A. Kibler, M. Kleinert, D.M. Kolb, Initial stages of rhodium deposition on Au(111), *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 249.
54. M. Arbib, B. Zhang, V. Lazarov, D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Herman, Electrochemical nucleation and growth of rhodium on gold substrates, *J. Electroanal. Chem.* 510 (2001) 67.
55. G. Soldano, E.N. Shulz, D.R. Salinas, E. Santos, W. Schmickler, Hydrogen electrocatalysis on overlayers of rhodium over gold and palladium substrates—more active than platinum?, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 2011 16437.
56. S.S. Man, T. Seto, C.J. Barnes, D.A. King, Coverage dependence of surface diffusion of hydrogen and deuterium on Rh(111) by laser induced thermal desorption, *Surf. Sci.* 261 (1992) 155.
57. J.I. Collonel, T.J. Curtiss, S.J. Sibener, Coverage dependence of the kinetics for H₂ desorption from Rh(111), *Surf. Sci.* 366 (1996) 19.
58. G.A. Attard, A. Bannister, The electrochemical behaviour of irreversibly adsorbed palladium on Pt(111) in acid media, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 467.
59. J. Clavillier, M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, Preliminary study of the electrochemical adsorption behaviour of a palladium modified Pt(111) electrode in the whole range of coverage, *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 419.

60. M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavillier, Electrochemical structure-sensitive behaviour of irreversibly adsorbed palladium on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) in an acidic medium, *J. Electroanal. Chem.* 351 (1993) 299.
61. G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, Palladium adsorption on Pt(111): A combined electrochemical and ultra-high vacuum study, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1525
62. Baldauf, D.M. Kolb, Formic acid oxidation on ultrathin Pd films on Au(hkl) and Pt(hkl) electrodes, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11375.
63. J. Inukai, M. Ito, Electrodeposition processes of palladium and rhodium monolayers on Pt(111) and Pt(100) electrodes studied by IR reflection absorption spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 358 (1993) 307.
64. N.M. Markovic, C.A. Lucas, V. Climent, V. Stamenkovic, P.N. Ross, Surface electrochemistry on an epitaxial palladium film on Pt(111): surface microstructure and hydrogen electrode kinetics, *Surf. Sci.* 465 (2000) 103.
65. C. Lebouin, Y.S. Olivier, E. Sibert, P. Millet, M. Maret, R. Faure, Electrochemically elaborated palladium nanofilms on Pt(111): Characterization and hydrogen insertion study, *J. Electroanal. Chem.* 626 (2009) 59.
66. R. Hoyer, L.A. Kibler, D.M. Kolb, Initial stages of palladium deposition onto Pt(111), *Electrochim. Acta* 49 (2003) 63.
67. B. Alvarez, V. Climent, A. Rodes, J.M. Feliu, Anion adsorption on Pd-Pt(111) electrodes in sulphuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 497 (2001) 125.
68. M.J. Ball, C.A. Lucas, N.M. Markovic, V. Stamenkovic, P.N. Ross, From sub-monolayer to multilayer-an in situ X-ray diffraction study of the growth of Pd films on Pt(111), *Surf. Sci.* 518 (2002) 201.
69. R. Ojani, J.B. Raoof, E. Hasheminejad, One-stepp electroless deposition of Pd/Pt bimetallic microstructures by galvanic replacement on copper substrate and investigation of its performance for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 92.
70. M. Wu, P.K. Shen, Z. Wei, S. Song, M. Nie, High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *J. Power Sources* 166 (2007) 310.
71. I.A. Pasti, N.M. Gavrilov, S.V. Mentus, Hydrogen adsorption on palladium and platinum overlayers: DFT study, *Adv. Phys. Chem.* 2011 (2011) 1.

72. G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, Electrochemical and ultra high vacuum characterisation of rhodium on Pt(111): a temperature dependent growth mode, *Surf. Sci.* 335 (1995) 52.
73. J. Inukai, M. Ito, Electrodeposition processes of palladium and rhodium monolayers on Pt(111) and Pt(100) electrodes studied by IR reflection absorption spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 358 (1993) 307.
74. R. Gomez, J.M. Feliu, Rhodium adlayers on Pt(111) monocrystalline surfaces. Electrochemical behaviour and electrocatalysis, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1191.
75. R.T.S. Oliveira, M.C. Santos, L.O.S. Bulhoes, E.C. Pereira, Rh electrodeposition on Pt in acidic medium: a study using cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 233.
76. I. Bakos, S. Szabo, Electrochemical adsorption of rhodium on platinum, *Electrochim. Acta* 547 (2003) 103.
77. Zurovski, M. Lukaszewski, A. Czerwinski, Electrosorption of hydrogen into palladium-rhodium alloys, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3112.
78. M. Lukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwinski, Electrochemical adsorption and oxidation of hydrogen on palladium alloys with platinum, gold and rhodium, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 14567.
79. U. Koss, M. Lukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwinski, Influence of rhodium additive on hydrogen electrosorption in palladium-rich Pd-Rh alloys, *J. Solid State Electrochem.* 15 (2011) 2477.
80. A. Zurovski, M. Lukaszewski, A. Czerwinski, Electrosorption of hydrogen into palladium-rhodium alloys Part 2. Pd-rich electrodes of various thickness, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7812.
81. U. Koss, K. Hubkowska, M. Lukaszewski, A. Czerwinski, Influence of temperature on hydrogen electrosorption into palladium-noble metal alloys. Part 3: Palladium-rhodium alloys, *Electrochim. Acta* 107 (2013) 269.
82. T. Schober, V. Sorajic, A. Meinseberg, On electropolishing palladium for transmission electron microscopy (TEM), *Metallography* 8 (1975) 359.
83. NanoScope SPM operation manual, Digital Instruments, Veeco (2001).

84. R. Guckenberger, W. Heckl, in *Procedures in Scanning Probe Microscopies, 1 (Instrumentation)*, ed. by R.J. Colton, W. Ebeling, J.E. Frommer, H.E. Gaub, A.A Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W. Heckl, B. Parkinson (John Wiley, 1998), p.1.
85. A. Gewirth, in *Procedures in Scanning Probe Microscopies, 4 (Electrochemistry)*, ed. by R.J. Colton, W. Ebeling, J.E. Frommer, H.E. Gaub, A.A Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W. Heckl, B. Parkinson (John Wiley, 1998), p.247.
86. I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, WSxM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) art. No. 013705.
87. S. Strbac, C.M. Johnson, G.Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, In situ STM study of nanosized Ru and Os islands spontaneously deposited on Pt(111) and Au(111) electrodes, *Surf. Sci.* 573 (2004) 80.
88. S. Strbac, R. Petrovic, R. Vasilic, J. Kovac, A. Zalar, Z. Rakocevic, Carbon monoxide oxidation on Au(111) surface decorated by spontaneously deposited Pt, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 998.
89. S. Strbac, R.J. Behm, A. Crown, A. Wieckowski, In situ STM imaging of spontaneously deposited ruthenium on Au(111), *Surf. Sci.* 517 (2002) 207.
90. R. Garcia, R. Magerle, R. Perez, Nanoscale compositional mapping with gentle forces, *Nat. Mater.* 6 (2007) 405.
91. S. Strbac, M. Nenadovic, Lj. Rajakovic, Z. Rakocevic, Chemical surface composition of the polyethylene implanted by Ag⁺ ions studied by phase imaging atomic force microscopy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3895.
92. S. Strbac, M. Avramovic, Oxidation of formaldehyde and ethanol on Au(111) and Au(111) modified by spontaneously deposited Ru in sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 5408.
93. D.A. Scherson, D.M. Kolb, Voltammetric curves for Au(111) in acid media: A comparison with Pt(111) surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 353.
94. S. Strbac, R.R. Adzic, A. Hamelin, Oxide formation on gold single crystal stepped surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 249 (1988) 291.

95. A. Hamelin, Cyclic voltammetry of gold single-crystal surfaces. Part 1. Behavior at low index faces, *J. Electroanal. Chem.* 407 (1996) 1.
96. L.J. Wan, T. Suzuki, K. Sashikata, J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, In situ scanning tunneling microscopy of adsorbed sulfate on well defined Pd(111) in sulfuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 484 (2000) 189.
97. N. Hoshi, K. Kagaya, Y. Hori, Voltammograms of single crystal electrodes of palladium in aqueous sulfuric acid electrolyte: Pd(S)-[n(111) x (111)] and Pd(S)-[n(100) x (111)], *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 55.
98. M. Grden, M. Lukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwinski, Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583.
99. J. Perez, E.R. Gonzalez, H.M. Villulas, Hydrogen evolution reaction on gold single crystal electrodes in acid solutions, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10931.
100. J.P. Hoare, S. Schuldiner, An electrochemical investigation of hydrogen producing reactions catalyzed by nickel and nickel-palladium cathodes, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 229.
101. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Norskov, Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 115 (1997) 421.
102. A.V. Ruban, H.L. Skriver, J.K. Norksov, Surface segregation energies in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 15990.
103. A. Hamelin, M.J. Sottomayor, F. Silva, S.C. Chang, M.J. Weaver, Cyclic voltammetry characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 295 (1990) 291.
104. S. Strbac, R.R. Adzic, The influence of OH⁻ chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 169.
105. T. Green, D. Britz, Kinetics of deuterium and hydrogen evolution reactions at palladium in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 412 (1996) 59.
106. M. Enyo, P.C. Biswas, Hydrogen absorption in palladium electrodes in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 335 (1992) 309.

107. M. Elam, B.E. Conway, Sorption behavior of the overpotential-deposited H species in the cathodic H₂ evolution reaction at Pd and Pt-Pd electroplated composite electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 1678.
108. N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, Y. Takasu, Hydrogen electrode reaction on electrodes of glassy carbon-supported ultrafine Pd particles in alkaline media, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2427.
109. N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Suzuki, Y. Iwanaga, M. Watanabe, E. Ename, Y. Matsuda, Y. Takasu, Electrochemical properties of ultra-fine palladium particles for adsorption and absorption of hydrogen in aqueous HClO₄ solution, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1235.
110. M. Lukaszewski, K. Hubkowska, A. Czerwinski, Comparative study on the influence of temperature, electrode potential and alloy bulk composition on hydrogen electrosorption into Pd-Pt and Pd-Au alloys, *J. Electroanal. Chem.* 651 (2011) 131.
111. F.D. Manchester, A. San-Martin, J.M. Pitre, The H-Pd (hydrogen-palladium) system, *J. Phase Equilib.* 15 (1994) 62.
112. K.I. Popov, S.S. Djokic, B.N. Grgur, Fundamental aspects of electrometallurgy, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
113. L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P.M. Hoffmann, P.C. Searson, Island growth in electrodeposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 443001.
114. V. Radmilovic, K.I. Popov, M.G. Pavlovic, A. Dimitrov, S. Hadzi Jordanov, The mechanism of silver granular electrodeposits formation, *J. Solid State Electrochem.* 2 (1998) 162.
115. L. Guo, P.C. Searson, On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4086.
116. K.I. Popov, B.N. Grgur, E.R. Stojiljkovic, M.G. Pavlovic, N.D. Nikolic, The effect of deposition process on exchange current density on the thin film formation on inert substrate, *J. Serb. Chem. Soc.* 62 (1997) 433.
117. E.B. Budevski, G.T. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochemical phase formation and growth: An introduction to the initial stages of metal deposition, VCH, Weinheim, New York, 1996.

118. K.I. Popov, N.V. Krstajić, S.R. Popov, Fundamental aspects of plating technology II: morphological aspects of metal electrodeposition from complex salt solutions, *Surface Technology* 20 (3) (1983) 203.
119. H. Wolfschmidt, O. Paschcos, U. Stimming in: A. Wieckowski, J.K. Norskov (Eds.) Hydrogen reactions on nanostructured surfaces, in fuel cell science: Theory, Fundamentals and Biocatalysis, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010 (Chapter 1).
120. P. Zelenay, G. Horanyi, C.K. Rhee, A. Wieckowski, Voltammetric and radioactive labeling study of single crystal and polycrystalline rhodium electrodes in sulfuric-containing electrolytes, *J. Electroanal. Chem.* 300 (1991) 499.
121. N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5405.
122. P.K. Wrona, A. Lasia, M. Lessard, H. Menard, Kinetics of the hydrogen evolution reaction on a rhodium electrode, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1283
123. M.P. Sumino, S. Shibata, Specific adsorption of hydrogen on polycrystalline platinum electrode, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2629.
124. G. Jerkiewicz, Hydrogen adsorption and absorption. Part 1: Under-potential deposition of hydrogen, *Electrocatal.* 1 (2010) 179.
125. S. Strbac, The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1597.
126. A.R. Kucernak, G.J. Offer, The role of adsorbed hydroxyl species in the electrocatalytic carbon monoxide oxidation on platinum, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3699.
127. G. Denault, C. Milhano, D. Pletcher, Mesoporous palladium-the surface electrochemistry of palladium in aqueous sodium hydroxide and the cathodic reduction of nitrite, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3545
128. M. Arenz, V. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, Surface (electro-)chemistry on Pt(111) modified by a pseudomorphic Pd overlayer, *Surf. Sci.* 573 (2004) 57.

129. E. Skulason, V. Tripkovic, M.E. Bjorketun, S. Gudmundsdottir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jonsson, J.K. Norskov, Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations, *J.Phys. Chem. C* 114 (2010) 18182.
130. W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: Acid vs alkaline electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B1529.
131. G. Jerkiewicz, Surface oxidation of noble metal electrodes, in: *Interfacial electrochemistry: experimental, theory and applications*, Ed. A. Wieckowski, Marcel Dekker, New York, (1999) pp. 559.
132. S.J. Xia, V.I. Birss, In situ mass and ellipsometric study of hydroxide film growth on Pt in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3659.
133. G. Macfie, A. Cooper, M.F. Cardosi, Room temperature formation, electroreduction and dissolution of surface oxide layers on sputtered palladium films, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8394.
134. C.C. Hu, T.C. Wen, Voltammetric investigations of palladium oxides-I: their formation/reduction in NaOH, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 495.
135. N.M. Markovic, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr, Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 3719.
136. J.H. Barber, B.E. Conway, Structural specificity of the kinetics of the hydrogen evolution reaction on low-index surfaces of Pt single-crystal electrodes in 0.5 M dm⁻³ NaOH, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 80.
137. B.V. Tilak, C.P. Chen, Generalized analytical expressions for Tafel slope, reaction order and a.c. impedance for the hydrogen evolution reaction (HER): mechanism of the HER on platinum in alkaline media, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 631.
138. Z. Cataldi, R.O. Lezna, M.C. Giordano, A.J. Arvia, Voltammetric study of polycrystalline rhodium in alkaline solutions at different temperatures, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1988) 61.

139. J.K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, Trends in the exchange current for hydrogen evolution, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) J23.
140. T. Kessler, A. Visintin, A.E. Bolzan, G. Andreasen, R.C. Salvarezza, W.E. Triaca, A.J. Arvia, Electrochemical and scanning force microscopy characterization of fractal palladium surface resulting from the electroreduction of palladium oxide layers, *Langmuir* 12 (1996) 6587.
141. A.E. Bolzan, A.C. Chialvo, A.J. Arvia, Fast Faradaic processes observed during the potentiodynamic polarization of polycrystalline palladium in acid electrolyte, *J. Electroanal. Chem.* 179 (1984) 71.
142. M. Tian, B.E. Conway, Phenomenology of oscillatory electro-oxidation of formic acid at Pd: role of surface oxide films studied by cyclic voltammetry, impedance spectroscopy and nanogravimetry, *J. Electroanal. Chem.* 581 (2005) 176.
143. A. E. Bolzan, Phenomenological aspects related to the electrochemical behavior of smooth palladium electrodes in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 380 (1995) 127.

BIOGRAFIJA AUTORA

Milutin Lj. Smiljanić je rođen 11.01.1984. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu na odseku neorganska hemijska tehnologija je završio 2009. godine sa prosečnom ocenom 8.82.

Od 2010. godine zaposlen je u INN „Vinča“, u Laboratoriji za atomsku fiziku. Školske 2010/2011 godine je upisao doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, smer Hemija, gde je uspešno ispunio obaveze i položio sve ispite u predviđenim rokovima. Trenutno je angažovan na projektu III 45005 – Funkcionalni, funkcionalizovani i usavršeni nanomaterijali, pod neposrednim rukovodstvom dr Svetlane Štrbac, naučnog savetnika IHTM-a i dr Zlatka Rakočevića, naučnog savetnika INN “Vinča”.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani MILUTIN ŠHIGANIĆ

Broj indeksa 4025/2010

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

ELEKTROHEMIJSKA KATALIZA REAKCIJE IZDVAJANJA VODONIKA
NA MODIFIKOVANIM PLOŠNAMA ZLATA, PLATINE I PALADIJUMA

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 12. 06. 2015.

Milutin Šhiganić

Prilog 2.

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

Ime i prezime autora MILUTIN SMIGANIĆ

Broj indeksa 4025/2010

Studijski program HEMIJA

Naslov rada ELEKTROHEMIJSKA KATALIZA REAKCIJE IZDUKAVANJA
VODONIKA NA MODIFIKOVANIM POUŠIVANIMA ZLATA, PLATINE I PALLADIJUMA

Mentor DR BRANIMIR GRGUR

Potpisani MILUTIN SMIGANIĆ

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

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 12.06.2015.

Milutin Smiganić

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku Biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

ELEKTROHEMIJSKA KATALIZA REAKCIJE IZDVAJANJA VODONIKA NA
MODIFIKOVANIM POUKŠINAMA ZLATA, PLATINE I PALADIJUMA

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

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

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 12.06.2015.

Milena Jurićević

1. **Autorstvo** – Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo - nekomercijalno**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerade**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima**. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.