

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mila N. Krstajić Pajić

**NANOSTRUKTURIRANI PLATINSKI
KATALIZATORI ZA ELEKTROHEMIJSKU
OKSIDACIJU MALIH ORGANSKIH MOLEKULA
SINTETIZOVANI MIKROEMULZIONIM
POSTUPKOM**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Mila N. Krstajić Pajić

**NANOSTRUCTURED PLATINUM BASED
CATALYSTS FOR ELECTROOXIDATION OF
SMALL ORGANIC MOLECULES PREPARED BY
MICROEMULSION METHOD**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentori:

Dr Snežana Gojković, redovni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Dr Sanja Stevanović, naučni saradnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

Dr Vladislava Jovanović, naučni savetnik

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

Dr Branimir Grgur, redovni profesor

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane:

*Mom profesoru, kolegi, prijatelju,
najvećem osloncu i uzoru.*

Mom Tati.

Na pomoći, podršci i saradnji tokom izrade doktorske disertacije najsrdačnije se zahvaljujem:

Mentorima, prof. dr Snežani Gojković, na dragocenim sugestijama i savetima, kao i usmeravanju ka oblasti elektrokatalize koje me je opredelilo za tematiku kojom se danas bavim sa entuzijazmom i zadovoljstvom; i dr Sanji Stevanović na prijateljskoj podršci, pozitivnom duhu i mentorstvu u eksperimentalnom radu koje je mi je bilo od izuzetnog značaja.

Dr Vladislavi Jovanović, rukovodiocu naše istraživačke grupe i inicijatoru teme koja je obrađena ovim radom, na ukazanom poverenju, nesebičnom deljenju znanja i ideja, zalaganju, i diskusijama koje su postavile osnove mog naučnog rada.

Prof. dr Branimiru Grguru, pre svega na interesovanju koje je u meni probudio za elektrohemiju kao nauku, na podršci i optimizmu kojim mi je olakšao pisanje disertacije.

Akademiku prof. dr Velimiru Radmiloviću i kolegi dr Vuku Radmiloviću zahvaljujem se na produktivnoj saradnji i izuzetno urađenoj karakterizaciji transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije i energetskom disperzionom spektroskopijom X-zraka u CENEM centru u Erlangenu i Berkely US nacionalnoj laboratoriji.

Dr Aleksandri Gavrilović-Wohlmuther i prof. dr Jeleni Rogan na karakterizaciji katalizatora difrakcijom X-zraka i termogravimetrijskom analizom.

Dr Nevenki Elezović dugujem zahvalnost na svesrdnoj podršci i učešću u E-Minds COST akciji MP1407 zahvaljujući kojoj je ostvarena saradnja sa prof. dr Piotrom Zabinskim i AGH Univerzitetom u Krakovu, gde je urađena karakterizacija fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka i rendgenska difrakciona analiza bimetalnih uzoraka.

Najveći eksperimentalni deo ove disertacije urađen je u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu u okviru projekta osnovnih istraživanja „Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje

energije“ na čemu sam zahvalna dr Vladimiru Paniću, rukovodiocu projekta i Centra za elektrohemiju IHTM.

Dragim prijateljima, kolegama i profesorima sa Katedre za FEH - TMF, Centra za elektrohemiju IHTM, i Centra za Multidisciplinarna istraživanja koji su me svakodnevno bodrili od srca sam zahvalna na brizi i podršci.

Neizmerno hvala Mami, Marku i Aleksi na suštinskoj podršci, ljubavi, požrtvovanju i razumevanju.

Nanostrukturirani platinski katalizatori za elektrohemijsku oksidaciju malih organskih molekula sintetizovani mikroemulzionim postupkom

REZIME

Pronalazak novih materijala koji bi omogućili komercijalizaciju gorivnih spregova i doprineli smanjenju upotrebe fosilnih goriva u proizvodnji energije je od velikog značaja za razvoj savremenog društva. Zbog toga je broj naučnih radova posvećen ovom problemu u značajnom porastu tokom proteklih godina. Kada je u pitanju oksidacija malih organskih molekula kao potencijalnih goriva za gorivni spreg, pored problema visoke cene platine koja se koristi kao katalizator, prisutan je i problem trovanja površine platine ugljen-monoksidom koji se formira kao intermedijar anodne reakcije.

U ovom radu nanočestice platine na ugljeničnom nosaču sintetizovane su mikroemulzionim postupkom. Dodatkom različitih količina aditiva HCl tokom sinteze (od 0 do 35 %) ispitan je uticaj dodatka aditiva na oblik nanočestica. Pri optimalnoj koncentraciji od 25% HCl sintetizovane su nanočestice kubnog oblika. Četiri sintetizovana katalizatora okarakterisana su termogravimetrijskom analizom (TGA), rendgenskom difrakcijom X-zraka (XRD), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM). Ovim metodama potvrđena je promena oblika nanočestica izazvana dodatkom aditiva, utvrđen je udeo metala u katalizatoru (20%) i određena je veličina čestica, koja raste sa porastom udela aditiva (od 4 do 8 nm prema TEM analizi). Elektrohemijskom karakterizacijom i ispitivanjem reakcija oksidacije mravlje kiseline i metanola na ovim katalizatorima, ustanovljeno je da katalizator sa nanočesticama kubnog oblika, i većim udelom preferencijalno orijentisanih ravni (100) pokazuje bolju aktivnost za ove reakcije od katalizatora Pt sa konvencionalnim kub-oktaedarskim česticama. Razlog tome

leži u lakšem uklanjanju adsorbovanog CO sa površine nanočestica sa zastupljenim kubnim oblikom.

Pored oblika nanočestica, ispitan je i uticaj promene sastava površine na katalitičku aktivnost platine. Sa tim ciljem sintetizovani su i bimetalni PtAu/C katalizatori pod reprodukovanim uslovima mikroemulzione sinteze korišćenim za sintezu Pt/C nanočestica, odnosno sa dodatkom od 0 do 35 % HCl. Najpre su katalizatori pripremljeni simultanom redukcijom prekursora (H_2PtCl_6 i $HAuCl_4$), a zatim je pod uslovima sinteze koji su dali najbolji rezultat sintetizovan i PtAu/C katalizator sukcesivnom redukcijom prekursora. Na ovaj način ispitan je i uticaj drugog elementa (Au) na oblik nanočestica menjan pod uticajem aditiva HCl. Pored TGA, XRD i (HR)TEM karakterizacije ovi uzorci ispitani su i fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka (XPS) i energetsom disperzionom elektronskom spektroskopijom X-zraka (EDXS) kako bi se odredio elementarni sastav uzoraka. Ustanovljeno je da su dobijene čestice veoma malog prečnika (3 do 6 nm), sa niskim udelom zlata ali veoma fino dispergovanim, što je uzrokovalo značajan geometrijski efekat kojim je višestruko povećana aktivnost ovih katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline. Dokazano je prisustvo i elektronskog efekta, međutim geometrijski efekat utiče na dominantnost direktnog reakcionog puta kojim se eliminiše problem trovanja katalizatora ugljen-monoksidom.

Detaljnou analizom elektrohemijskih rezultata ustanovljeno je da je uticaj drugog elementa (Au) u ovom slučaju veći nego uticaj oblika, ali da oba načina doprinose poboljšanju katalitičkih sposobnosti platine, pre svega u reakciji oksidacije mravlje kiseline za koju su PtAu sistemi prepoznati kao najefikasniji katalizatori.

Ključne reči: Gorivni spregovi sa polimernom membranom, anodni elektrokatalizatori, Pt nanočestice, kontrola oblika, bimetalni katalizatori, oksidacija malih organskih molekula, mikroemulziona sinteza nanočestica

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Nanostructured Platinum based Catalysts for Electrooxidation of Small Organic Molecules Prepared by Microemulsion Method

ABSTRACT

Development of novel materials that would enable the commercialization of fuel cell technology and contribute to reduction of fossil fuel usage in energy production is of great importance for the progress of modern society. As a result, the number of scientific papers devoted to this problem is in a significant increase over the past years. When it comes to the oxidation of small organic molecules (SOM) as potential fuel for the fuel cells, in addition to the problem of the high price of platinum used as a catalyst, there is a problem of poisoning the platinum surface by carbon-monoxide formed as an intermediate in the anodic reaction.

In this research carbon supported platinum nanoparticles were synthesized by a water-in-oil microemulsion synthesis procedure. The effect of HCl as a capping agent on nanoparticle shape was investigated by adding up to 35 % HCl in the water phase of the microemulsion. The optimal HCl amount was found to be 25%, in which case platinum was synthesized in the form of cubic-shaped nanoparticles. Four prepared catalysts were characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and (high resolution) transmission electron microscopy (HR)TEM. These analyses confirmed the change in particle shape induced by the capping agent. Metal loading in catalyst powder was determined to be close to 20%, and the particle size calculated from TEM data went from 4 to 8 nm, with the increase of the HCl amount used. The electrochemical characterization and the investigation of these samples in the reactions of formic acid and methanol oxidation revealed improved catalytic performance of the sample that predominantly contained cubic-shaped nanoparticles compared to conventional cube-octahedron shaped particles. The reason of the improved activity and stability of this catalyst lies in the facilitated CO removal from the catalyst surface, and thus improved tolerance to surface poisoning.

Beside the particle shape, the influence of surface composition of the catalyst on its performance was investigated by the addition of a second metal. Bimetallic PtAu/C catalysts were synthesized by water-in-oil microemulsion method under the same conditions as Pt/C catalysts, i.e. with the addition from 0 to 35 % HCl. Three samples were prepared by a simultaneous precursor reduction in a single microemulsion, while the fourth sample was prepared by successive reduction of precursors (H_2PtCl_6 and HAuCl_4) under conditions that were previously recognized as optimal. This way, also the influence of the second metal (Au) on the particle shape affected by HCl was investigated. Beside the TGA, XRD and (HR)TEM methods, bimetallic catalysts were characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS) in order to determine elemental composition of the sample. Particles are found to be from 3 to 6 nm in size, with low content of Au, but it's very fine distribution in the samples caused a notable ensemble effect, that significantly improved their catalytic properties for formic acid oxidation. Electronic effect is also acknowledged, however the ensemble effect, responsible for the change of reaction mechanism is predominant.

Detailed analysis of the results obtained by electrochemical measurements revealed that the contribution of addition of Au is more significant for catalytic improvements than the change of particle shape. However, both of these approaches have contributed to more effective catalysis for formic acid electrooxidation.

Key words: Polymer electrolyte membrane fuel cells, anodic electrocatalysts, Pt nanoparticles, shape control, bimetallic catalysts, oxidation of small organic molecules, water-in-oil microemulsion synthesis

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Chemical Engineering

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. OKSIDACIJA MALIH ORGANSKIH MOLEKULA KAO ANODNA REAKCIJA U GORIVNOM SPREGU	9
2.1.1. <i>Reakcija elektrooksidacije metanola</i>	9
2.1.2. <i>Reakcija elektrooksidacije mravlje kiseline</i>	13
2.2. ANODNI KATALIZATORI	15
2.2.1. <i>Monokristali platine</i>	17
2.2.2. <i>Nanostrukturirani katalizatori</i>	21
2.2.2.1 Nosači katalizatora	21
2.2.2.2. Nanočestice platine kontrolisanog oblika	23
2.2.2.3. Bimetalni katalizatori	27
2.3. MIKROEMULZIONA METODA SINTEZE NANOČESTICA	32
2.4. STRUKTURNO OSETLJIVE REAKCIJE ZA KARAKTERIZACIJU POVRŠINE KATALIZATORA	36
2.4.1. <i>Oksidacija adsorbovanog ugljen-monoksida</i>	36
2.4.2. <i>Oksidacija amonijaka</i>	40
2.5. TEORIJSKE OSNOVE EKSPERIMENTALNIH METODA ZA KARAKTERIZACIJU KATALIZATORA	43
2.5.1. <i>Elektrohemijske metode</i>	43
2.5.1.1. Ciklična voltometrija	43
2.5.1.2. Hronoamperometrija.....	44

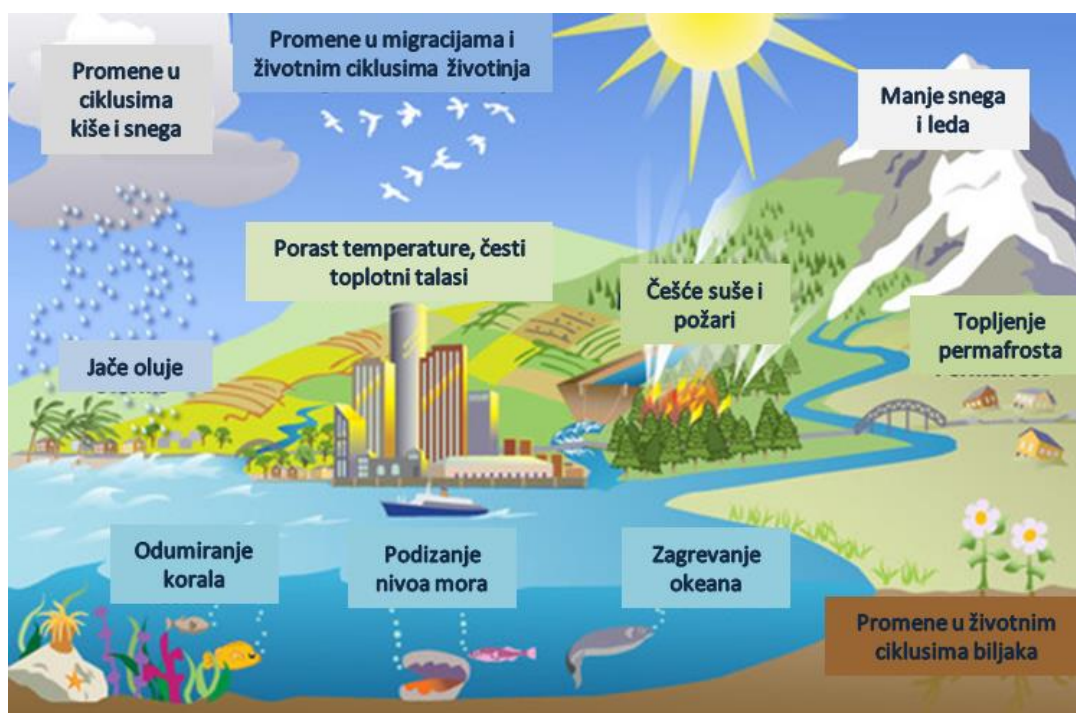
2.5.2.	<i>Fizičko-hemijske metode karakterizacije</i>	45
2.5.2.1.	Termogravimetrijska analiza	45
2.5.2.2.	Rendgenska difrakciona analiza X-zraka	46
2.5.2.3.	Transmisiona elektronska mikroskopija	47
2.5.2.4.	Energetski disperziona elektronska mikroskopija X-zraka.....	49
2.5.2.5.	Fotoelektronska spektroskopija X-zraka	50
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	52
3.1.	SINTEZA KATALIZATORA	52
3.1.1.	<i>Sinteza Pt katalizatora kontrolisanog oblika</i>	55
3.1.2.	<i>Sinteza bimetalnih PtAu katalizatora</i>	57
3.2.	FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA KATALIZATORA	60
3.2.1.	<i>TGA analiza</i>	61
3.2.2.	<i>XRD analiza</i>	61
3.2.3.	<i>(HR)TEM / EDXS analiza</i>	61
3.2.4.	<i>XPS analiza</i>	62
3.3.	ELEKTROHEMIJSKA MERENJA.....	63
3.3.1.	<i>Elektrohemijska karakterizacija</i>	64
3.3.2.	<i>Elektrohemijska oksidacija malih organskih molekula</i>	67
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	69
4.1.	PT/C KATALIZATORI KONTROLISANOG OBLIKA.....	70
4.1.1.	<i>Fizičko-hemijska karakterizacija</i>	70
4.1.1.1.	TGA analiza	70
4.1.1.2.	XRD analiza.....	71
4.1.1.3.	(HR)TEM analiza	72
4.1.2.	<i>Elektrohemijska karakterizacija</i>	77
4.1.3.	<i>Oksidacija malih organskih molekula</i>	87
4.1.3.1.	Oksidacija mravlje kiseline	87
4.1.3.2.	Oksidacija metanola	94
4.2.	PTAU/C KATALIZATORI	98
4.2.1.	<i>PtAu/C katalizatori sintetizovani simultanom redukcijom prekursora</i>	99

4.2.1.1. Fizičko-hemijska karakterizacija PtAu/C _{SIM} katalizatora.....	99
4.2.1.2. Elektrohemijska merenja na PtAu/C _{SIM} katalizatorima	105
4.2.2. PtAu/C katalizatori sintetizovani sukcesivnom redukcijom prekursora.....	115
4.2.2.1. Fizičko-hemijska karakterizacija PtAu/C _{SUK} katalizatora.....	116
4.2.2.2. Elektrohemijska merenja na PtAu/C _{SUK} katalizatoru.....	120
5. ZAKLJUČAK	127
LITERATURA	133
BIOGRAFIJA.....	145
Izjava o autorstvu.....	146
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	147
Izjava o korišćenju	148
Ocena izveštaja o proveri originalnosti doktorske disertacije.....	150

1. Uvod

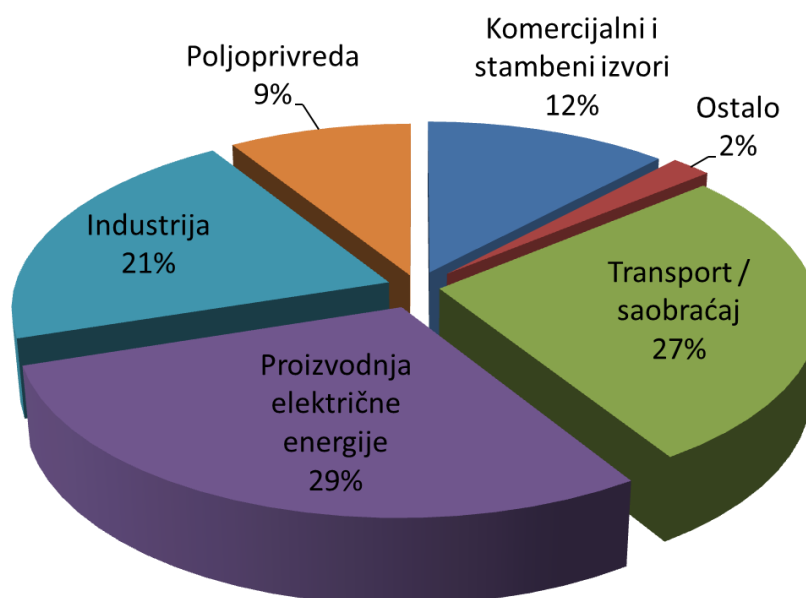
Industrijalizacija i razvoj tehnologije doveli su do razvoja ljudskog društva i značajnog poboljšanja kvaliteta života, međutim, pored brojnih koristi za čovečanstvo, prouzrokovane su i velike posledice po životnu sredinu. Moderno društvo iziskuje veliku potrošnju energije, što je dovelo do nagle ekspanzije u eksploataciji fosilnih goriva. Derivati nafte, uglja i prirodnog gasa su ograničeni prirodni resursi, čija je prekomerna potrošnja dovela do značajnog smanjenja rezervi i svetske energetske krize kao posledice. Ako bi se korišćenje neobnovljivih izvora energije nastavilo ovakvim, ili bržim tempom, zalihe energenata bi u narednih nekoliko decenija bile nedovoljne da obezbede život 7,5 milijardi ljudi na Zemlji.

Pored ograničenosti resursa, drugi problem po životnu sredinu je i zagađenje izazvano njihovim korišćenjem, koje se odražava na sve ekosisteme (Sl. 1), i posebno efekat staklene bašte prouzrokovan ispuštanjem produkata sagorevanja fosilnih goriva u atmosferu, koji dovodi do zagrevanja Zemlje, menjajući njenu mikro i makro klimu.



Sl. 1. Ilustracija uticaja globalnog zagrevanja i efekta staklene bašte na različite ekosisteme¹

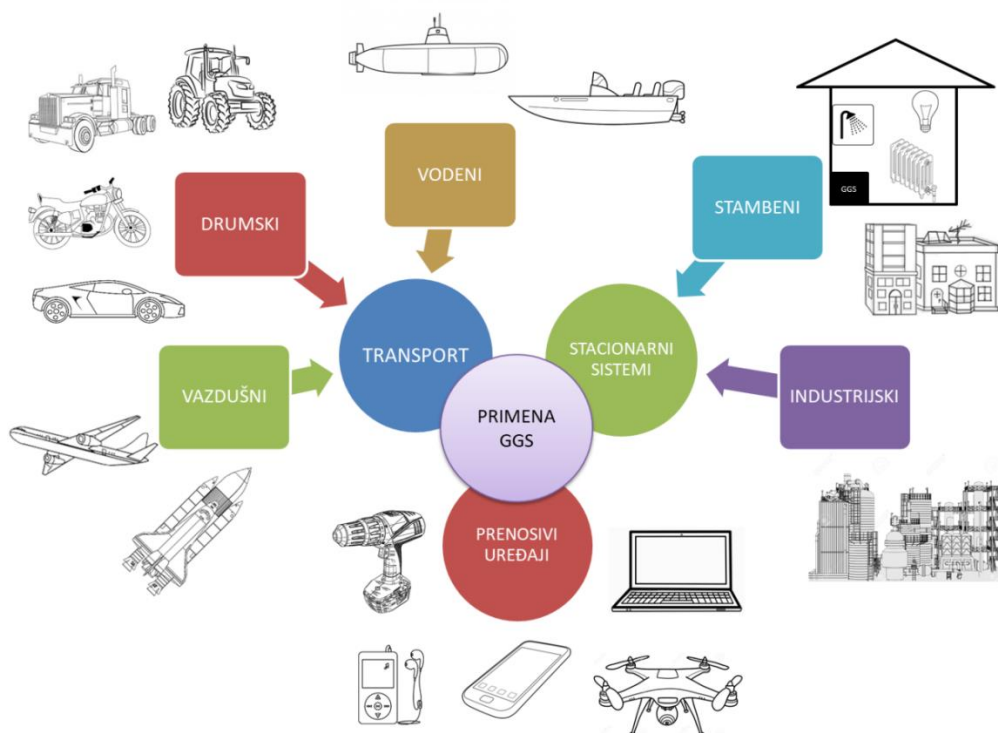
Na Sl. 2 prikazan je uticaj različitih sektora modernog života i privrede uopšte na emisiju gasova koji prouzrokuju efekat staklene bašte.



Sl. 2. Izvori emisije gasova staklene bašte po sektorima, podaci Sjedinjenih Američkih Država za 2015. godinu²

Međutim, razvoj tehnologije doveo je i do mogućnosti upotrebe alternativnih izvora energije kao zamene za fosilna goriva. Ovi izvori energije obezbeđuju i čistiju proizvodnje električne energije koja će smanjiti štetne posledice po životnu sredinu.

Jedan od ekoloških načina proizvodnje energije od velikog značaja za budućnost je upotreba gorivnih galvanskih spregova (GGS) za konverziju hemijske energije u električnu. Imajući u vidu podatke predstavljene na Sl. 2, jasno je da široka primena gorivnih galvanskih spregova, zavisno od njihove vrste, radne temperature i vrste goriva, u svim sferama života, daje velike mogućnosti za smanjenje upotrebe fosilnih goriva kao izvora energije. Samo neki od načina primene GGS prikazani su na Sl. 3.



Sl. 3. Ilustracija mogućih primena gorivnih galvanskih spregova u svakodnevnom životu

Ekološki najpovoljnije gorivo za gorivni spreg je vodonik, jer se oksidacijom vodonika i redukcijom kiseonika kao jedini proizvod reakcije dobija voda. Međutim, vodonik je rizičan za skladištenje i njegovo dobijanje elektrolizom vode

ili reforming procesom metanola vodenom parom zahteva visoka ulaganja. Kao zamena za vodonik mogu se koristiti mali organski molekuli kao što su metanol, etanol ili mravlja kiselina, čija je osnovna prednost u odnosu na vodonik u bezbednom skladištenju, transportu, jeftinijoj proizvodnji i jednostavnijoj upotrebi. Njihovom oksidacijom se dobijaju voda i ugljen-dioksid. Iako proizvodnja ugljen-dioksida kao gasa staklene bašte nije poželjna, ispuštanje sumpornih i azotnih oksida koji se oslobađaju prilikom sagorevanja fosilnih goriva je daleko štetnija za životnu sredinu. Takođe, formirani CO₂ moguće je elektrohemijski redukovati do metanola ili mravlje kiseline.

Osnovna prepreka masovnoj komercijalizaciji ove tehnologije je visoka cena, koja je delom uslovljena visokom cenom plemenitih metala koji se koriste kao katalizatori. Zato je od velike važnosti razviti katalizatore, pre svega anodne, koji će imati povećanu aktivnost i stabilnost za reakcije od interesa, pri čemu će biti moguće smanjiti količine plemenitih metala neophodne za efikasno funkcionisanje uređaja.

U ovoj disertaciji sintetizovane su nanočestice platine mikroemulzionim postupkom, pri čemu je ispitan uticaj promene oblika čestica, kao i dodatka drugog elementa (zlata), na njihovu aktivnost i stabilnost u reakcijama oksidacije metanola i mravlje kiseline.

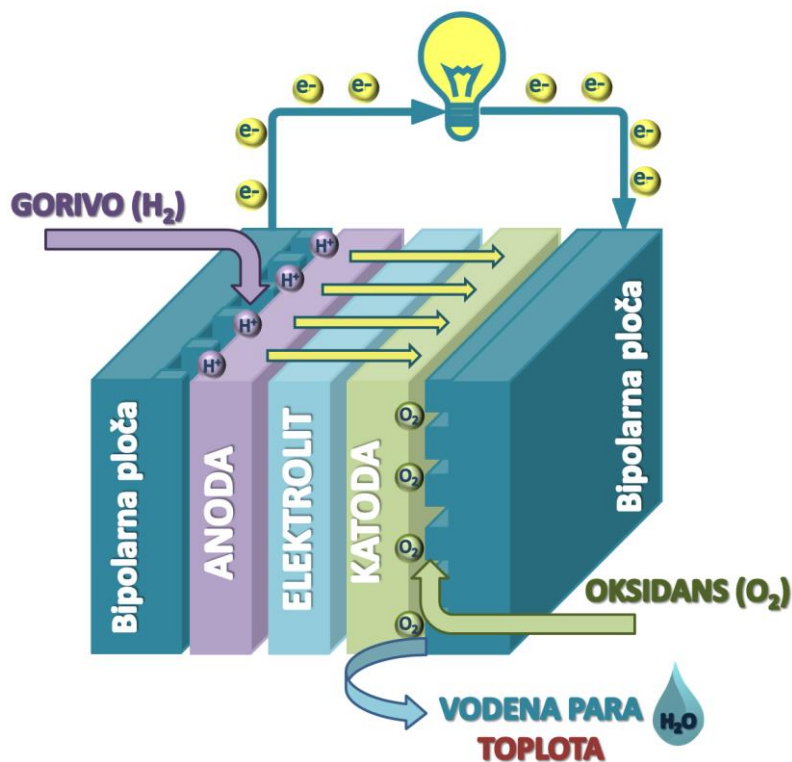
2. Teorijski deo

Gorivni galvanski spregovi predstavljaju elektrohemijske sisteme, u kojima se električna energija proizvodi elektrohemijskim putem, konverzijom hemijske energije goriva i oksidansa u električnu. Anodni proces oksidacije goriva, i katodni redukcije oksidansa omogućavaju pojavu struje obezbeđenu tokom elektrona kroz spoljno kolo, dakle, ne dolazi do sagorevanja goriva u pravom smislu. Istorija GGS započinje još 1839. godine otkrićem „gasne baterije“ britanskog fizičara Vilijama Grouva, Međutim, najveći doprinos razvoju GGS dala je Nacionalna vazduhoplovna i svemirska administracija (NASA – National Aeronautics and Space Agency) od 1950-ih godina do danas, zahvaljujući primeni GGS kao izvora energije u podmornicama i svemirskim letelicama.

Gorivni galvanski spreg se kao elektrohemijski sistem može predstaviti sledećom shemom³:

(-) gorivo | elektrolit | oksidans (+)

U spregu dakle dolazi do konverzije potencijalne hemijske energije u električnu, i to: u anodnom delu sprega dolazi do oksidacije goriva na odgovarajućem katalizatoru, u ovoj reakciji dolazi do otpuštanja elektrona, koji kroz spoljno kolo prelaze na katodu gde učestvuju u reakciji redukcije oksidansa, čime dolazi do pojave struje u spoljnom kolu. Ovi sistemi mogu se svrstati u hibridne elektrohemijske izvore energije, jer se ne koriste jednokratno kao primarni izvori, ali se ni ne pune pomoću povratne reakcije kao sekundarni (akumulatori), već se kontinualnost u njihovom radu postiže stalnim dovođenjem aktivnih materija, goriva i oksidansa, na odgovarajuće elektrode⁴. Kao oksidans, u gorivnom spregu obično se koristi kiseonik iz vazduha, zbog jednostavnosti obezbeđivanja konstantnog dovoda, dok se kao gorivo može koristiti vodonik ili goriva koja sadrže vodonik (ugljevodonici, alkoholi), i bira se zavisno od vrste sprega i radne temperature. Na Sl. 4 ilustrovan je princip rada gorivnog sprega sa polimernom membranom kao elektrolitom i vodonikom kao gorivom.



Sl. 4 Ilustracija principa rada GGS na primeru niskotemperaturnog vodoničnog sprega, sa polimernom membranom

Tabela 1. navodi važnije karakteristike GGS kao izvora energije.

Tabela 1. Važne karakteristike GGS⁵

Prednosti	Mane
Direktna konverzija energije	Visoki investicioni troškovi
Visoka efikasnost (60-80%)	Većina je u fazi razvoja
Dug vek trajanja	
Nema samopražnjenja	Nedovoljno ispitana stabilnost
Modularna konstrukcija	
Veliki izbor goriva	Katalizatori su plemeniti metali
Korišćenje kiseonika iz vazduha kao oksidansa	
Mogućnost kogeneracije	Tehnologija strana proizvođačima energije

Gorivo može biti u gasovitom (vodonik) ili tečnom stanju (metanol...), kao i oksidans (gasoviti - kiseonik, tečni - vodonik-peroksid). GGS se prema radnoj temperaturi klasifikuju u niskotemperaturne ($t < 250^{\circ}\text{C}$) i visokotemperaturne ($t > 250^{\circ}\text{C}$), dok se prema vrsti elektrolita obično dele u pet osnovnih grupa, koje prikazuje Tabela 2.

Tabela 2. Klasifikacija GGS prema vrsti elektrolita⁵

Vrsta GGS	Engleski naziv	Skraćenica	Temp.
Polimer elektrolitni	Polymer Electrolyte Fuel Cell	PEFC	Niska
Alkalni	Alcaline Fuel Cell	AFC	
Fosforno kiselinski	Phosphoric Acid Fuel Cell	PAFC	
Rastopljeno karbonatni	Molten Carbonate Fuel Cell	MCFC	Visoka
Oksidno keramički	Solid Oxide Fuel Cell	SOFC	

U gorivnom spregu sa polimernim elektrolitom, kao elektrolit se koristi jono-izmenjivačka membrana. Najčešća konstrukcija ovakvog sprega podrazumeva membranu propustljivu za protone (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC). S obzirom na najnižu radnu temperaturu, u poređenju sa ostalim tipovima GGS (maksimalno 120°C), PEMFC spregovi imaju potencijal za najširu primenu, uključujući i prenosive uređaje, za koje je pogodno i što elektrolit nije u tečnoj fazi, moguć je rad pri visokoj gustini struje, mogu biti izrađeni kao kompaktni uređaji male mase, i odlikuje ih brzo puštanje u rad i dug radni vek.^{3,5}

Osim vodonika, u ovakvim spregovima mogu se oksidovati i mali organski molekuli poput metanola i mravlje kiseline. Prednosti ovih goriva u odnosu na vodonik su svakako u bezbednom skladištenju i rukovanju ovim supstancama u odnosu na gasoviti vodonik, čije je skladištenje i transport do krajnjeg korisnika izuzetno rizično usled opasnosti od eksplozije. Iz tog razloga, koji je veoma važan kada se radi o komercijalizaciji gorvnih spregova, reakcije oksidacije malih organskih molekula kao anodne reakcije u GGS se intenzivno ispituju na različitim katalizatorima. Ono što se javlja kao osnovni problem pri upotrebi plemenitih metala kao anodnih katalizatora za oksidaciju malih organskih molekula je trovanje platine ugljen-monoksidom kao međuproizvodom koji se javlja u ovim reakcijama.³

Trovanje površine katalizatora utiče na njegovu stabilnost, odnosno njegova aktivnost se značajno smanjuje tokom rada, a može doći i do potpunog blokiranja površine katalizatora. Dakle, neophodno je razviti anodne katalizatore koji će imati povećanu aktivnost i stabilnost u odnosu na komercijalne, odnosno naći način da katalizator bude manje podložan katalitičkim otrovima (prvenstveno CO), što je i predstavljeno u ovoj disertaciji.

Radi dizajniranja anodnog katalizatora odgovarajućih karakteristika neophodno je poznavati mehanizme kojima se odigravaju pomenute oksidacije metanola i mravlje kiseline, u kojoj fazi reakcije dolazi do formiranja ugljen-monoksida, kao i na koji način se on uklanja sa površine anodnog katalizatora.

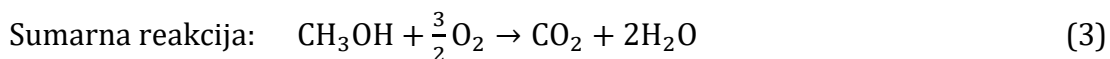
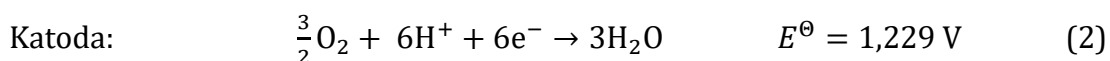
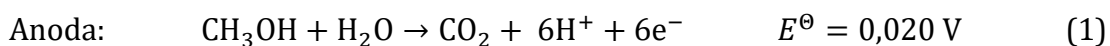
2.1. Oksidacija malih organskih molekula kao anodna reakcija u gorivnom spregu

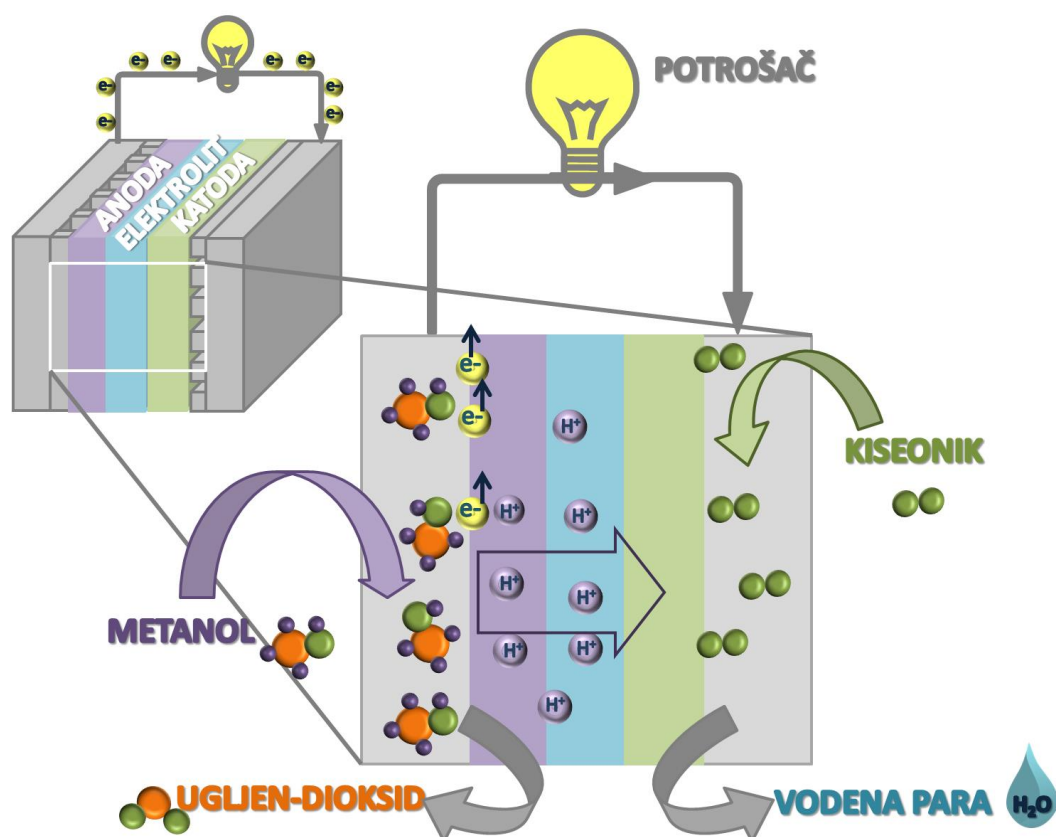
Prednost malih organskih molekula u odnosu na vodonik je svakako u bezbednom skladištenju i transportu, i jeftinijoj proizvodnji. Metanol i mravlja kiselina čija je oksidacija ispitivana u ovoj disertaciji, mogu se koristiti u niskotemperaturnim gorivnim spregovima sa polimernim elektrolitom koji imaju veliki potencijal za komercijalnu upotrebu kao prenosivi izvori energije. Osnovna prepreka upotrebi ovih sistema je visoka cena postojećih katalizatora, za koje se koriste plemeniti metali, kao i njihova još uvek nedovoljna aktivnost i stabilnost u radnim uslovima GGS.

2.1.1. Reakcija elektrooksidacije metanola

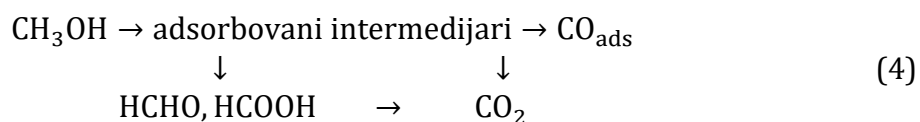
Metanol se može koristiti kao izvor vodonika, ali se može koristiti i direktno kao gorivo u spregu. Na Sl. 5. prikazana je shema procesa koji se odigravaju u direktnom metanolskom gorivnom spregu (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC). Jasno je da na anodi dolazi do oksidacije metanola do H^+ jona i ugljen-dioksida, pri čemu H^+ joni prolaze kroz polupropustljivu membranu u katodni deo, gde učestvuju u reakciji redukcije kiseonika (oksidansa), dok elektroni prolaze kroz spoljno kolo dovodeći do pojave struje.³

Dakle, ovaj proces može se opisati sledećim reakcijama⁶:



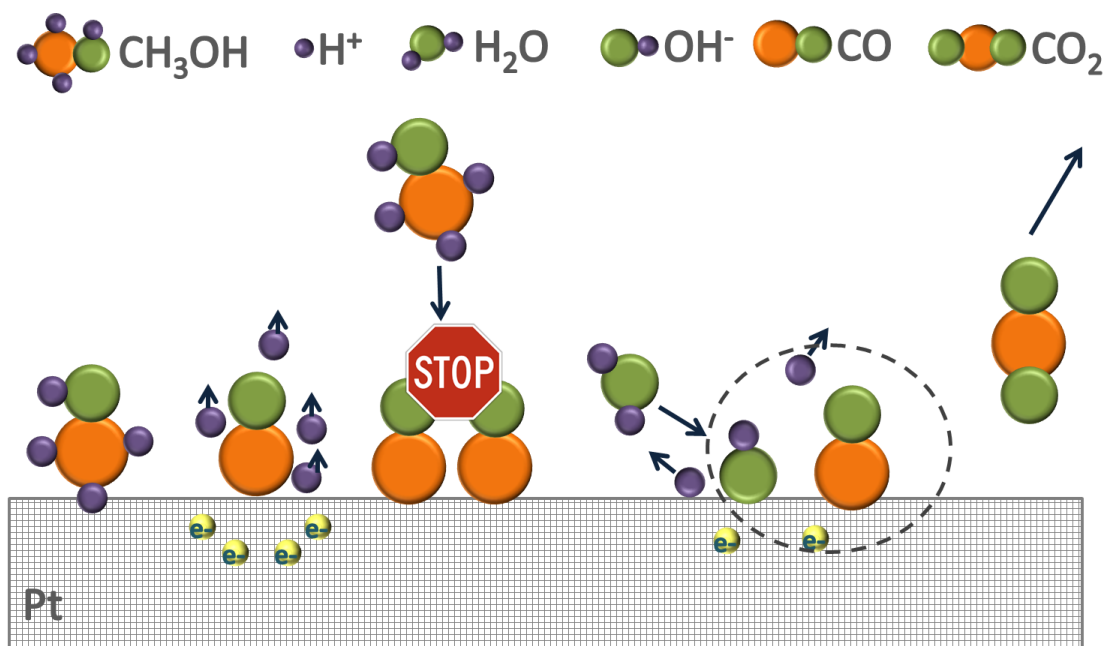
Sl. 5. Shema DMFC sprega⁷

Iako su standardni potencijali reakcija oksidacije vodonika i metanola bliski, prenapetost oksidacije metanola je veća. Tokom reakcije oksidacije metanola izmeni se veći broj elektrona, pa je mehanizam složeniji i uključuje veliki broj stupnjeva i intermedijara, od kojih se neki mogu ireverzibilno adsorbovati na površinu katalizatora i blokirati dalji tok reakcije. Najčešći takav slučaj je trovanje katalizatora ugljen-monoksidom. Oksidacija metanola se može odigravati po jednom od dva reakciona puta⁶:



Gornji reakcioni put pretpostavlja stvaranje CO_{ads} kao adsorbovanog intermedijara dok se donjim putem stvaraju formaldehid i mravlja kiselina kao intermedijari. Oba puta podrazumevaju upotrebu katalizatora koji može da raskine C-H vezu u

metanolu, i olakša oksidaciju reakcionog intermedijara. Raskidanje C-H veze zahteva višestruka slobodna aktivna mesta za adsorpciju metanola, a oksidacija intermedijara zahteva disocijaciju vode kao donora kiseoničnih vrsta⁸. Stupnjevi koji se odvijaju u reakcionom putu preko adsorbovanog ugljen-monoksida na Pt katalizatoru ilustrovani su na Sl.6.

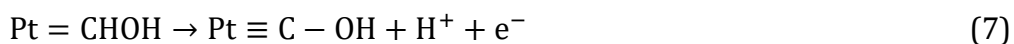
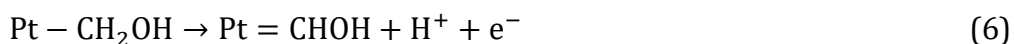
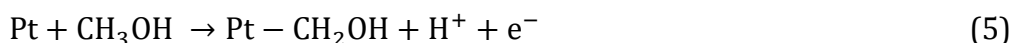


Sl.6. Prikaz reakcionih stupnjeva elektrohemijske oksidacije metanola na modelu Pt katalizatora⁹

Posmatrajući stupnjeve sa leva na desno, jasno je da reakcija započinje adsorpcijom metanola i njegovom dehidrogenacijom, sledi adsorpcija blokirajućih intermedijara (molekuli CO), zatim dolazi do disocijacije vode i formiranja OH_{ads} vrsta koje oksiduju CO_{ads} , dajući CO_2 koji odlazi sa površine i oslobađa aktivna mesta za dalji tok reakcije.

Jedan od prvih predloženih mehanizama oksidacije metanola na platini obuhvata sledeće stupnjeve¹⁰:

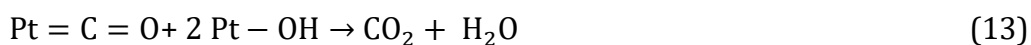
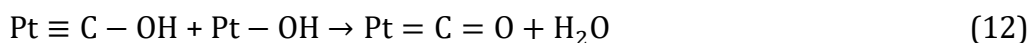
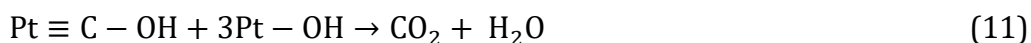
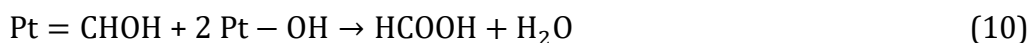
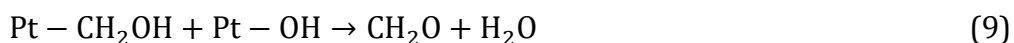
- 1) adsorpciju metanola na površini katalizatora praćenu dehidrogenacijom (disocijativna adsorpcija)



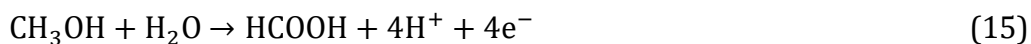
2) disocijativnu adsorpciju vode



3) površinske reakcije između proizvoda prethodnih stupnjeva



Prve četiri reakcije su elektrohemijske, a preostalih pet heterogene hemijske reakcije. U disocijativnoj adsorpciji metanol izmena prvog elektrona je ograničavajući, spor stupanj koji određuje brzinu reakcije, dok su izmene druga dva elektrona brzi stupnjevi, pa se kao jedini proizvod prvog stupnja javlja $\text{Pt} \equiv \text{C} - \text{OH}$. Po ovom mehanizmu moguće su tri sumarne anodne reakcije:



Na osnovu sumarnih reakcija vidi se da tokom oksidacije metanola na platini mogu biti razmenjena 6, 4 ili 2 elektrona, i kao proizvodi se mogu javiti ugljen-dioksid CO_2 , mravlja kiselina HCOOH ili formaldehid CH_2O , odakle se vidi složenost ove reakcije. Kako mehanizmi zavise od karakteristika površine samog katalizatora, izbor i dizajn katalizatora je od presudnog značaja za tok reakcije.

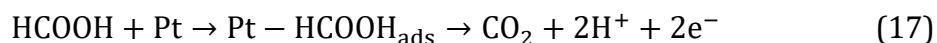
Dobar katalizator za oksidaciju metanola treba da obezbedi odigravanje reakcije pri niskoj prenapetosti, potpunu oksidaciju do ugljen-dioksida i što je moguće veću otpornost na trovanje reakcionim intermedijarima.

2.1.2. Reakcija elektrooksidacije mravlje kiseline

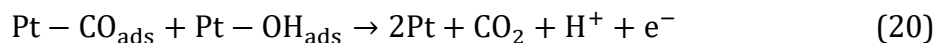
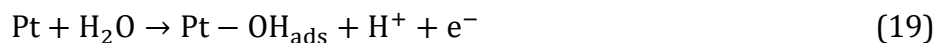
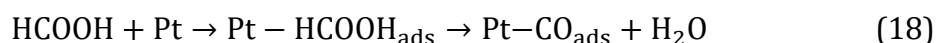
Mravlja kiselina je kao mali organski molekul takođe pogodna za direktnu oksidaciju u gorivnom spregu sa polimernim elektrolitom. U tom slučaju, u pitanju je direktni gorivni spreg sa mravljom kiselinom (Direct Formic Acid Fuel Cell - DFAFC). Na Sl. 7. prikazana je shema ovakvog sprega. Kao i u slučaju oksidacije metanola, mravlja kiselina se oksiduje na anodi do H^+ jona i ugljen-dioksida, H^+ joni kroz polupropustljivu membranu prelaze u katodni deo gde učestvuju u redukciji kiseonika, dok prolaz elektrona kroz spoljno kolo dovodi do pojave struje.

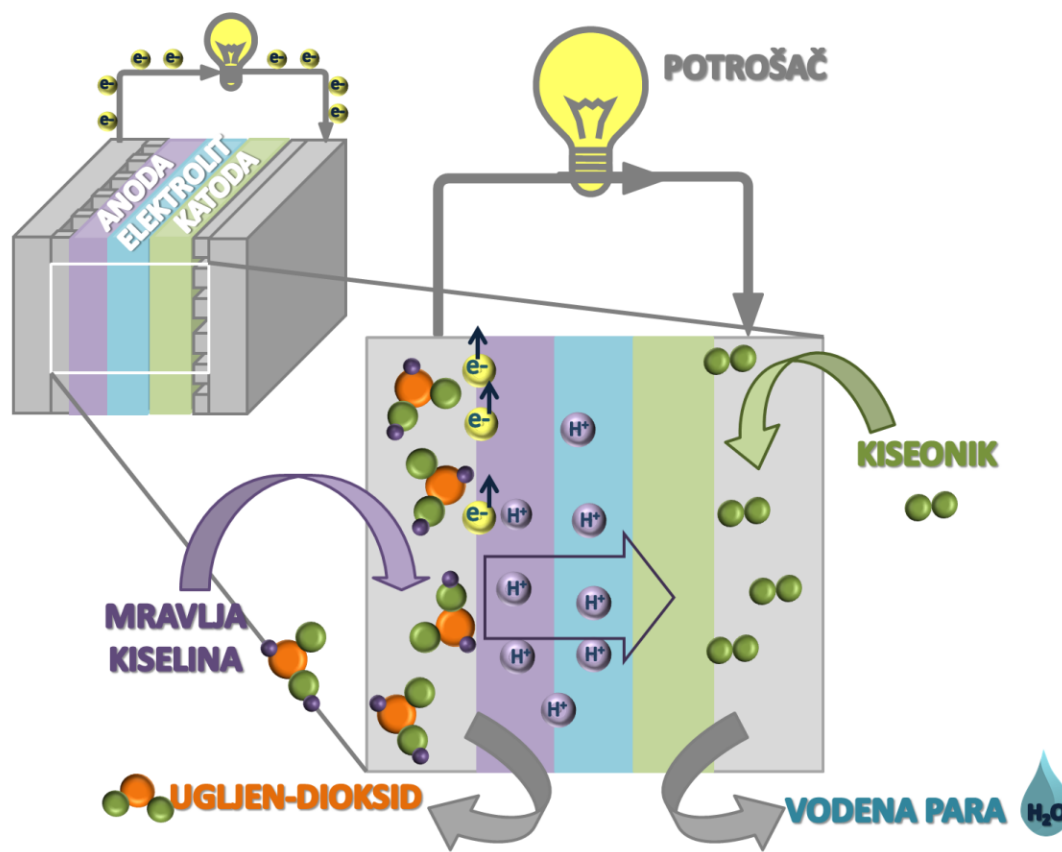
Za oksidaciju mravlje kiseline prihvaćeni su direktni i indirektni reakcioni put¹¹. Reakcija može slediti jedan od ta dva reakciona puta, ili se može odigravati preko oba, paralelno, takozvanim dualnim mehanizmom. Direktni put (dehidrogenacija) podrazumeva konverziju mravlje kiseline do ugljen-dioksida bez formiranja CO_{ads} kao intermedijara, dok indirektni put (koji započinje dehidratacijom) podrazumeva stvaranje CO_{ads} u nekom od stupnjeva reakcije. Mehanizam reakcije se može predstaviti sledećim jednačinama¹¹:

Direktni reakcioni put:



Indirektni reakcioni put:



Sl. 7. Shema DFAFC sprega¹²

Ukoliko se reakcija odvija indirektnim putem, ili paralelno sledeći oba puta, usled stvaranja reakcionog intermedijara CO_{ads} može doći do trovanja površine katalizatora, čime se sprečava dalji tok reakcije.

Dobar katalizator za oksidaciju mravlje kiseline treba da obezbedi odvijanje reakcije direktnim putem u što većoj meri, ili omogući brzo stvaranje OH_{ads} vrsta potrebnih da se CO_{ads} oksiduje i ukloni sa površine (na što nižem potencijalu).

2.2. Anodni katalizatori

Kao anodni katalizatori najčešće se koriste nanočestice platine na ugljениčnom nosaču. Karakteristike ovakvih katalizatora mogu se poboljšati na više načina: kombinovanjem platine sa drugim elementom (Ru, Sn, Rh, Sb...), to jeste upotrebom bimetalnih katalizatora, zamenom ugljениčnog nosača interaktivnim oksidnim nosačem, ili sintezom čestica katalizatora određenog oblika. Kako elektrohemijske osobine nanočestica zavise od površinske strukture, veličine, geometrije i sastava, formiranjem čestica određenog oblika postiže se preferencijalna orijentacija ravni kristalita za reakciju od interesa. Sintezom nanočestica koje nisu karakterističnog kub-oktaedarskog oblika koji se pojednostavljeno smatra sferom, već imaju oblik kocke, oktaedra, tetraedra ili sličnog, kombinuju se dobre osobine nanočestica kao katalizatora (velika specifična površina) i monokristala, jer prisustvo velikih platoa na površini čestice omogućava odigravanje reakcije na ravni pogodnoj za tu specifičnu reakciju. Takođe, dodatkom drugog elementa u ovakav sistem, može se dodatno uticati na poboljšanje katalitičkih osobina platine, i prilagoditi katalizator određenom sistemu. Drugi element može ispoljiti tri efekta u kombinaciji sa platinom: bifunkcionalni, elektronski ili geometrijski efekat (efekat trećeg tela, eng. - „ensemble“ efekat), o čemu će biti više reči u nastavku.

Na kinetiku složenih reakcija koje se odvijaju po mehanizmu koji podrazumeva formiranje većeg broja adsorbovanih intermedijara u nekoliko stupnjeva veliki uticaj ima priroda katalizatora. Kroz prethodno datu analizu reakcija malih organskih molekula jasno je da dalje unapređenje tehnologije gorivnih spregova podrazumeva razvoj anodnih katalizatora. Potrebno je sintetizovati katalizator koji će omogućiti da reakcija oksidacije malog organskog molekula neometano teče, dakle da bude otporan na trovanje ugljen-monoksidom, koji će biti izuzetno aktivan za željenu reakciju i stabilan u kiseloj sredini, kako bi njegova primena bila moguća u GGS.

Nanočestice platine su najpogodniji materijal za upotrebu u GGS, zahvaljujući svojim izuzetnim osobinama:

- Platina pokazuje visoku katalitičku aktivnost za reakcije u GGS i hemijsku stabilnost
- Mali prečnik zrna nanočestica (2-10 nm) obezbeđuje visoko razvijenu površinu, čime se potrebna količina platine svodi na minimum
- Nanočestice se disperguju na nosač katalizatora razvijene površine, čime se postiže visoko iskorišćenje elektrohemijski aktivne površine
- Ovakvi sistemi imaju jako dobru provodljivost
- Dostupan je veliki broj odgovarajućih nosača

Poboljšanje katalitičkih sposobnosti nanostrukturirane platine u cilju smanjenja uticaja katalitičkih otrova na elektrodu moguće je postići na sledeće načine:

- Primenom bimetalnih katalizatora, gde drugi element ima bifunkcionalni, geometrijski ili elektronski efekat na platinu
- Primenom interaktivnih nosača
- Primenom nanočestica platine kontrolisanog oblika sa favorzovanim ravnima orijentacije pogodne za reakciju od interesa
- Kombinacijom prethodna tri načina

Predmet ove disertacije je sinteza nanočestica platine kontrolisanog oblika na ugljeničnom nosaču, a zatim i kombinovanje sa drugim metalom, zlatom, korišćenjem istih uslova sinteze u cilju dobijanja katalizatora pogodnog za oksidaciju pre svega mravlje kiseline. Dakle, i u ovom poglavlju će najviše reči biti o sintezi nanočestica kontrolisanog oblika. Međutim, kako su elektrokatalitičke reakcije izuzetno strukturno osetljive što je najjednostavnije pokazati na dobro definisanim sistemima, pre razmatranja problematike oksidacija malih organskih molekula na nanočesticama, treba najpre razmotriti ove reakcije na monokristalima platine. U nekim slučajevima, reakcije se odvijaju slično na različitim monokristalima, ali su poznati i slučajevi gde se reakcije odigravaju isključivo na jednom tipu orijentacije ravni.

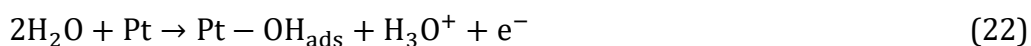
2.2.1. Monokristali platine

Niskoindeksni monokristali platine imaju uređene površinske strukture, i kao takvi su pogodni za ispitivanje elektrokatalitičkih reakcija. Na Sl. 8. prikazani su modeli niskoindeksnih orijentacija atoma platine u površinski centriranoj kubnoj (pck) kristalnoj rešetki, kao i odgovarajući ciklični voltamogrami snimljeni na monokristalima Pt.

Poredeći voltamograme prikazane za monokristale Pt sa niskoindeksnim orijentacijama atoma, uočavaju se razlike u obliku krivih, i različiti oblici vodonične, odnosno oksidne oblasti. Ove razlike su posledica drugačijeg vezivanja vodonika, odnosno kiseoničnih vrsta za atome u prikazanim ravnima¹³. Strujni vrhovi u vodoničnoj oblasti predstavljaju adsorpciju / desorpciju vodonika na potencijalima pozitivnijim od Nernstovog potencijala, odnosno vodonična oblast podrazumeva potpotencijalnu depoziciju (underpotential deposition - UPD) vodonika, što se može predstaviti jednačinom (21)¹³.

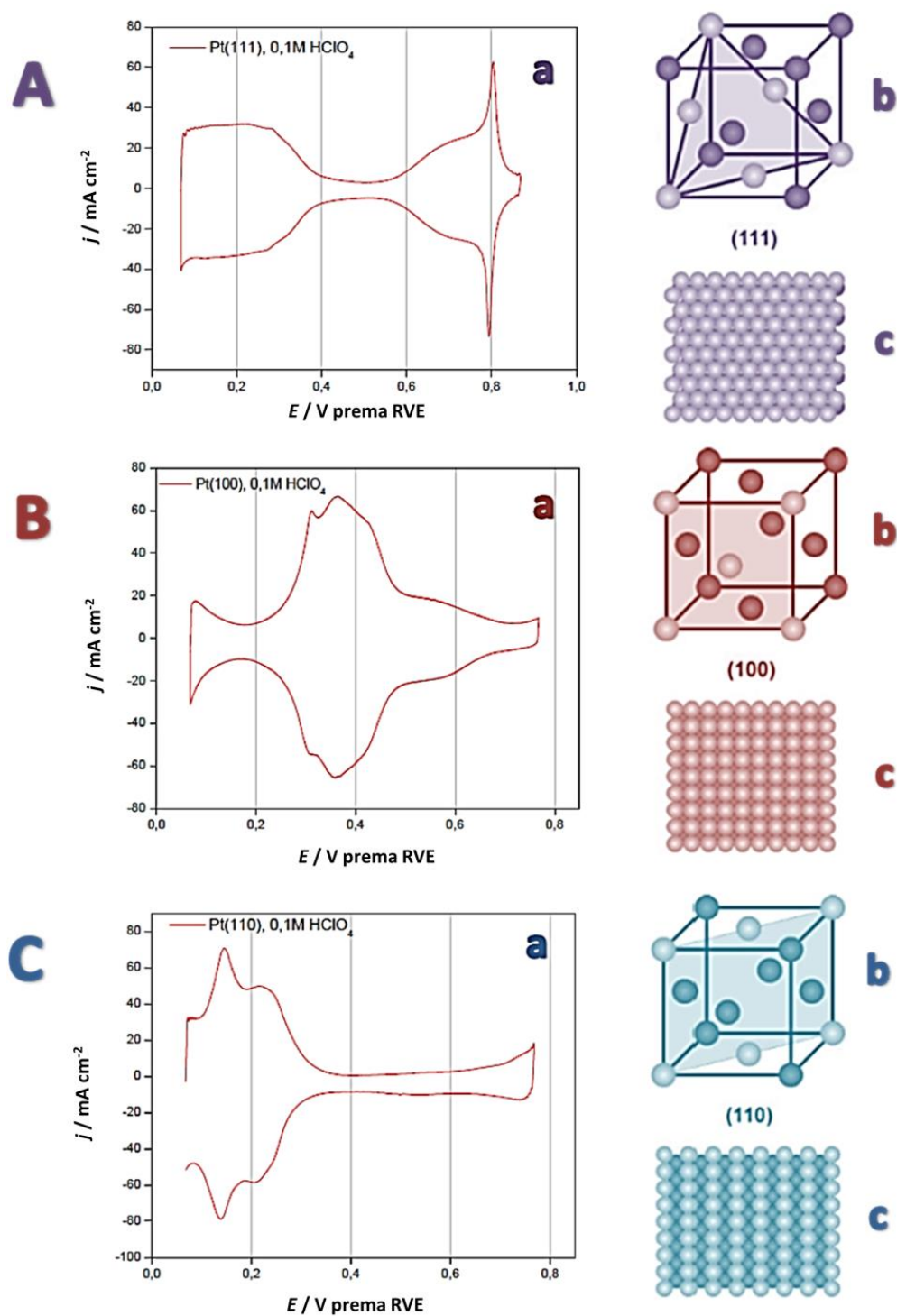


Oksidna oblast opisana je strujnim vrhovima koji pripadaju adsorpciji / desorpciji dominantno hidroksilnih jona. Ovaj proces dat je jednačinom (22)¹³.

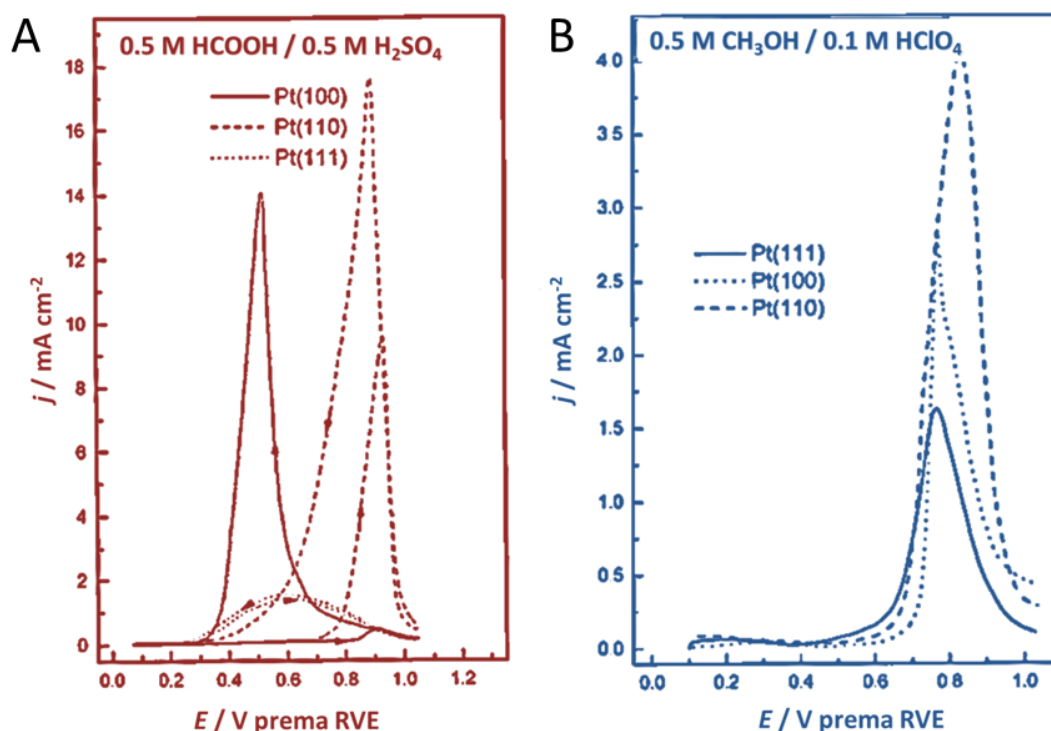


Poznavanje elektrohemijskog ponašanja monokristala platine u kiselj sredini pogodnoj gorivnom spregu, je od izuzetnog značaja i za tumačenje rezultata dobijenih na Pt nanočesticama kontrolisanog oblika dispergovanim na ugljeničnom nosaču, kako bi bilo moguće određene doprinose pripisati odgovarajućim ravnima.

Isto tako, potrebno je poznavati i mehanizme reakcija oksidacije metanola i mravlje kiseline na monokristalima platine orijentacije (100), (111) i (110). Ciklični voltamogrami ovih reakcija prikazani su na Sl. 9.



Sl. 8. a) Karakteristični ciklični voltamogrami snimljeni u kiseloj sredini¹³, b) jedinična pck ćelija sa označenim ravnima koje obuhvataju predstavljeni atomski raspored¹⁴ i c) model rasporeda atoma u predstavljenoj ravni¹⁴; dati za A – (111), B – (100) i C – (110) orijentaciju atoma platine

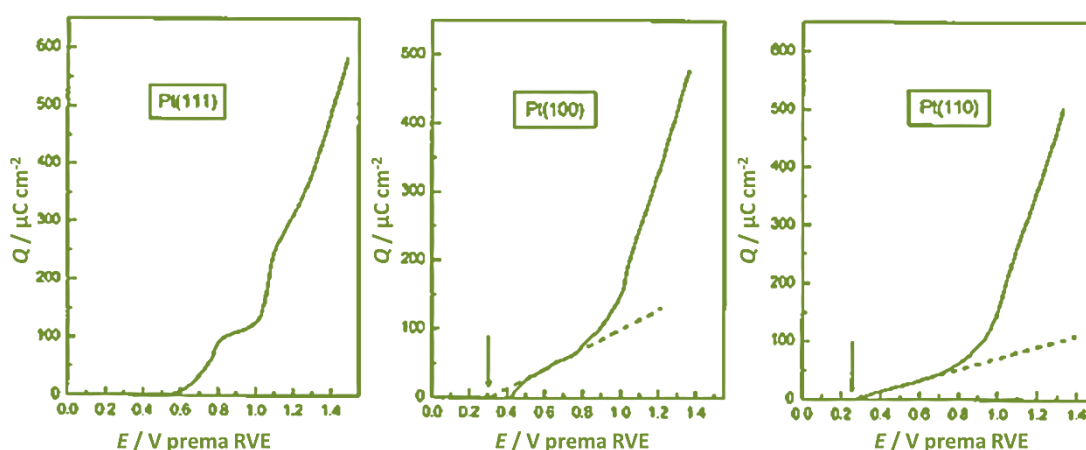


Sl. 9. Ciklični voltamogrami oksidacije A) mravlje kiseline¹⁵, B) metanola (anodni smer)¹⁶ na niskoindeksnim monokristalima platine u kiseljoj sredini

Interpretacija oksidacije mravlje kiseline na Pt(111), Pt(100) i Pt(110) (Sl. 9a) ukazuje na to da se reakcija na površinama (110) i (100) u pozitivnom, anodnom smeru voltamograma odigrava pri vrlo malim strujama usled blokiranosti površine katalitičkim otrovima, sve do pozitivnijih vrednosti potencijala na kojima dolazi do oksidacije adsorbovanih vrsta.¹⁵ Dakle, može se zaključiti da se reakcija odvija pretežno indirektnim reakcionim putem (jednačine (18-20), poglavlje 2.1.2, strana 13) koji podrazumeva formiranje katalitičkih otrova kao reakcionih intermedijara. U povratnom, katodnom smeru voltamograma postižu se znatno više gustine struje na obe ravni. Kada je u pitanju monokristal platine orijentacije (111), efekat trovanja katalizatora se može smatrati zanemarljivim, i to u celoj oblasti potencijala u kojoj se odigrava reakcija, čemu svedoči i katodni smer voltamograma u kome se kriva praktično poklapa sa anodnom.¹⁵ Odatle je jasno da se na ovoj ravni reakcija oksidacije mravlje kiseline odigrava direktnim reakcionim putem (jednačina (17), poglavlje 2.1.2, strana 13), bez formiranja blokirajućih reakcionih intermedijara.

Na Sl. 9B prikazane su anodne krive oksidacije metanola (inicijalni ciklus) na niskoindeksnim monokristalima platine. Posmatranjem strujnog talasa koji odgovara reakciji može se zaključiti da potencijal na kome počinje reakcija, oblast potencijala u kojoj se reakcija odigrava i gustina struje strujnog vrha zavise od orijentacije monokristala, što je dokaz da je ova reakcija strukturno osetljiva.¹⁶ Poredeći vrednosti potencijala na kojima dolazi do početka reakcije na ovim ravnima, može se uočiti da reakcija oksidacije metanola započinje najpre na monokristalu orijentacije (111), zatim na (110), i naposljetku na (100).¹⁶

U poglavlju 2.1.1 (strana 9), prilikom razmatranja mehanizma oksidacije metanola na platini bilo je reči o povezanosti ove reakcije sa adsorpcijom kiseoničnih vrsta potrebnih za oksidaciju formiranih intermedijara koji deluju kao katalitički otrovi. Poredeći vrednosti potencijala na kojima dolazi do adsorpcije OH vrsta na svakoj od ravni (Sl. 10), dolazi se do zaključka da ovi potencijali rastu u sledećem nizu: Pt(110) < Pt(100) < Pt(111).^{16,17} Vrednosti potencijala na kojima dolazi do adsorpcije OH vrsta određene su linearnom ekstrapolacijom dela krive $Q-E$ koji odgovara adsorpciji OH vrsta na $Q_{OHads} = 0$. Na (110) i (100) ravnima adsorpcija OH vrsta je uslovljena desorpcijom vodonika, dok se kod (111) ravni, na koju se metod linearne ekstrapolacije ne može primeniti, adsorpcija OH vrsta odigrava selektivno na mestima defekata na površini, u vodoničnoj oblasti.¹⁷



Sl. 10. Zavisnosti količine naelektrisanja adsorpcije kiseoničnih vrsta od potencijala na niskoindeksnim monokristalima platine, snimljene u 0.1 M HClO₄¹⁶

Takođe, važno je razmotriti i uticaj osnovnog elektrolita pri elektrohemijskim merenjima, jer oksidacija metanola zavisi i od prisustva anjona. Jačina interakcije platine sa anjonima raste u nizu $\text{ClO}_4^- < \text{HSO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.¹⁸ U slučaju bisulfatnih anjona, usled njihove simetrije i tetraedarske strukture jačina interakcije sa Pt površinama određene geometrije raste u nizu $\text{Pt}(100) \sim \text{Pt}(110) < \text{Pt}(111)$. Obrnuto, halidni anjoni najjače se adsorbuju na $\text{Pt}(100) \sim \text{Pt}(110)$.^{18,19}

2.2.2. Nanostruktuirani katalizatori

Nanočestice Pt nalaze široku primenu u elektrokatalizi, zahvaljujući velikoj specifičnoj površini. Velika površina dostupna za odigravanje reakcije je posledica male veličine Pt čestica (2 - 10 nm), i dispergovanosti čestica na nosaču, koji pruža poroznu strukturu katalitičkog materijala. Prednost ovakvog materijala je što se znatno smanjuje potrebna količina platine za odigravanje reakcije.

2.2.2.1 Nosači katalizatora

Nosač katalizatora treba da bude provodan, porozan, visoke specifične površine i vremenski stabilan u radnim uslovima sprega.²⁰ Kako bi se postigla dobra dispergovanost, visoka stabilnost i što veće iskorišćenje površine nanočestica, ispitani su brojni materijali kao nosači katalizatora. Najčešće se kao nosači katalizatora za gorivne spregove koriste ugljenični materijali, zbog relativno dobre stabilnosti u kiselim i alkalnim sredinama, dobre električne provodnosti i velike specifične površine. Ugljenični materijal ima veliki uticaj na karakteristike platinskog katalizatora, kao što su prosečna veličina i raspodela veličine čestica, morfologija, stabilnost i stepen disperzije. Takođe, nosač utiče i na performanse katalizatora u gorivnom spregu, kao što su elektrohemijski aktivna površina katalizatora, električna provodnost elektrode, transport reaktanata i produkata reakcije, stabilnost nanočestica katalizatora tokom rada.²⁰ Neki od do sada korišćenih ugljeničnih nosača su aktivirani ugalj²⁰, ugljenične nanocevi^{21,22},

ugljenična nanovlakna,^{21,23,24} grafen,²⁵ mezoporozni ugljenik, nanodijamanti i dopovani dijamanti²¹. Pored ugljeničnih materijala koriste se i keramički nosači²², oksidi i karbidi metala, koji mogu biti stabilniji od ugljeničnih nosača tokom vremena, i takođe mogu biti i interaktivni, odnosno povećati aktivnost platine.

Aktivirani ugalj se uobičajeno koristi kao nosač za platinski katalizator u DMFC i DFAFC spregovima. Postoji veliki broj različitih vrsta aktivnog uglja, kao što su Vulcan XC-72, Acetylene Black, Black Pearls i drugi. Oni se međusobno razlikuju po fizičkim i hemijskim osobinama - specifičnoj površini, poroznosti, elektroprovodnosti i sličnom. Vulcan XC-72 je, kao aktivirani ugalj sa veoma velikom specifičnom površinom (oko 250 m² g⁻¹), vrlo pogodan kao nosač katalizatora za gorivni spreg.²⁰

Lako dostupna i značajno velika površina nosača za maksimalnu disperziju katalizatora je potreban, ali ne i dovoljan uslov za optimizaciju katalizatora na ugljeničnom nosaču. Na pripremu i karakteristike katalizatora utiču i veličina i raspodela pora nosača, kao i površinske funkcionalne grupe aktiviranog uglja. Ako bi čestica platine ušla u mikroporu aktiviranog uglja, bila bi elektrohemijski neaktivna jer bi bila teško dostupna za reaktant, i bio bi joj otežan kontakt sa elektrolitom. Ovaj problem može se prevazići održavanjem Pt čestica većim od mikropora²⁶. Zato je Vulcan XC-72 pogodan nosač za nanočestice platine jer ima veliku specifičnu površinu (250 m² g⁻¹) i veoma malu zapreminu pora (prečnika oko 2 nm).²⁷ Tokom rada sprega, na višim potencijalima može doći do oksidacije ovog nosača, što dovodi do degradacije karakteristika sprega. Oksidacijom nosača formiraju se funkcionalne kiseonične grupe na nosaču, koje mogu doprineti poboljšanju aktivnosti Pt katalizatora, ali i doprinose slabljenju veze između čestica katalizatora i ugljeničnog nosača, usled čega se povećava pokretljivost čestica katalizatora i površinskom difuzijom dolazi do njihove aglomeracije i smanjenja elektrohemijski aktivne površine.

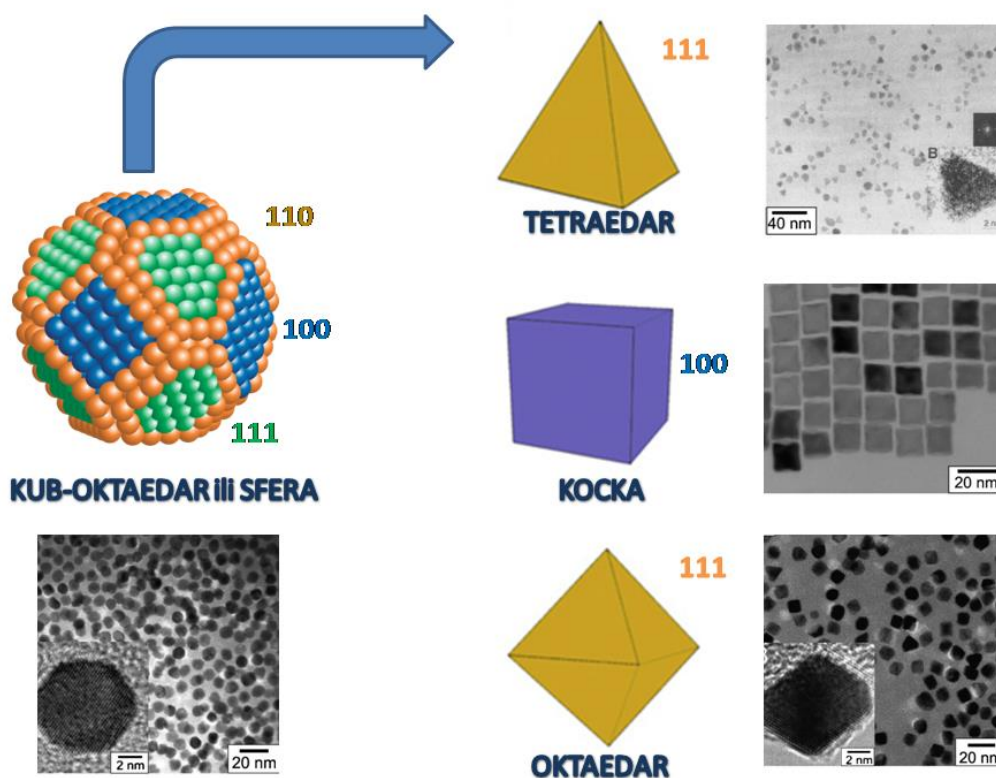
2.2.2.2. Nanočestice platine kontrolisanog oblika

Nanočestice određenog oblika, ili kako se još mogu nazvati i nanokristali, pokazuju značajno drugačije osobine u odnosu na materijale makroskopskih dimenzija, zahvaljujući velikom udelu površinskih atoma, maloj veličini čestica, ali i efektu oblika, što ih takođe razlikuje od konvencionalnih nanočestica.

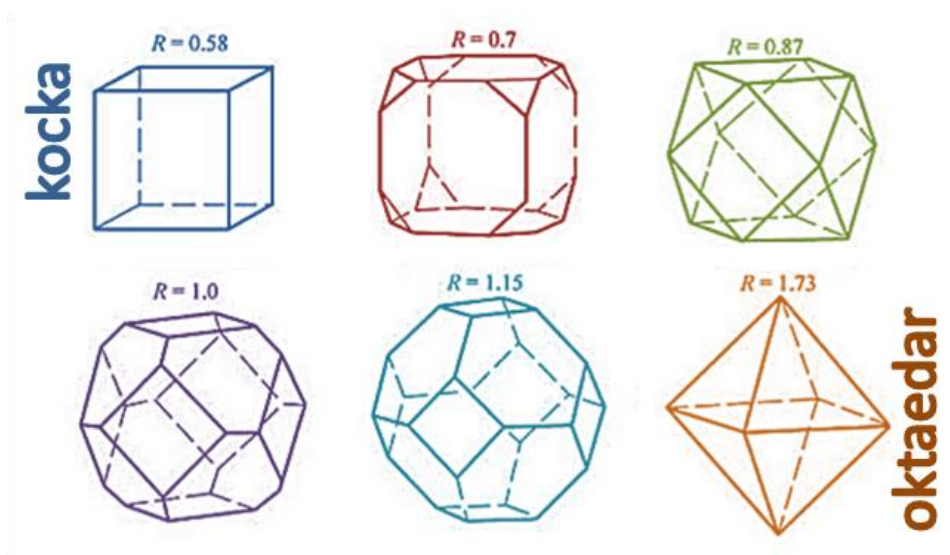
Platina ima površinski centriranu kubnu (pck) rešetku, i obično sadrži tri niskoindeksne ravni. Tipična nanočestica platine ima oblik kub-oktaedra, koji se pojednostavljeno uzima za sferu. Izgled tipične Pt čestice dat je na Sl. 11. Ukoliko bi se tokom faze rasta kristala, koja sledi fazu nukleacije, blokirao rast određene ravni i time forsirao rast druge, moguće je formirati strukturu zadatog oblika, koja poseduje veći udeo preferencijalno orijentisanih ravni.²⁸ U slučaju monokristala je poznato da se različiti procesi na različit način odvijaju na svakoj od tri niskoindeksne ravni platine. Preferencijalnom orijentacijom atomskih ravni kod nanočestica moguće je formirati strukturu koja će najviše odgovarati određenoj reakciji. Tako, na primer, u slučaju potrebe za (100) orijentacijom poželjni oblik čestice je kocka, dok su za (111) ravan to tetraedar ili oktaedar. Ove strukture su takođe prikazane na Sl. 11.

Nanočestice kontrolisanog oblika zapravo kombinuju dobre karakteristike monokristala i nanočestica: i dalje su jako male veličine, mada nešto veće nego kad su u pitanju sfere, mogu se staviti na nosač čime se smanjuje potrebna količina Pt i pruža razvijena površina katalizatora; ali kao i monokristali omogućavaju odabir ravni na kojoj će se odigravati reakcija.

Čestica koja je izgrađena od konačnog broja atoma teorijski može imati određen geometrijski oblik. Oblik čestice zavisi od brzine rasta u određenim pravcima. Na Sl. 12 prikazana je grupa kub-oktaedarskih geometrijskih oblika zavisno od odnosa brzine rasta (R) u $\langle 100 \rangle$ smeru u odnosu na $\langle 111 \rangle$. Tako je smer najbržeg rasta u slučaju kocke $\langle 111 \rangle$, a u slučaju oktaedra $\langle 100 \rangle$.



Sl. 11. Modeli i TEM snimci karakteristične nanočestice Pt (levo)²⁹, i nanočestica kontrolisanog oblika (desno)²⁸



Sl. 12. Geometrijski oblici kub-oktaedarskih nanokristala u funkciji odnosa brzine rasta čestice u pravcu $\langle 100 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$ (R)³⁰

Generalno, oblik trodimenzionih pck čestica opisuje se parametrom rasta, α , opisanim jednačinom (23),³¹ gde su V brzine rasta određenih ravni:

$$\alpha_{3D} = \frac{V_{100}}{V_{111}} \sqrt{3} \quad (23)$$

pa je za kuboidalni oblik čestice $\alpha \leq 1$, za oktaedarski $\alpha = 3$, dok je za kub-oktaedarske forme $1 < \alpha < 3$.

Oblik nanočestica platine može biti kontrolisan termodinamičkim i kinetičkim faktorima, koji su određeni strukturnim karakteristikama platine, kao i činionicima samog reakcionog sistema, kao što su prekursor, rastvarač, surfaktant, neki aditiv ili redukciono sredstvo.²⁸ Kao prekursori u hemijskim sintezama platine mogu se koristiti heksahloroplatinasta kiselina (H_2PtCl_6), kalijum-heksahloroplatinat (K_2PtCl_6), kalijum-tetrahaloroplatinat (K_2PtCl_4) ili platina-acetilacetonat ($Pt(acac)_2$), zavisno od izbora rastvarača (na vodenoj bazi, ili organska tečnost). Redukciona sredstva uključuju borhidrid, hidrazin, vodonik, askorbinsku kiselinu za vodene sredine, dok se u organskim tečnostima koriste polioli, dioli i amini. Surfaktanti su od velike važnosti za sintezu nanočestica kontrolisanog oblika, i u brojnim postupcima sinteza do sada su ispitani natrijum-poliakrilat ($Na[PA]$), akrilna kiselina, poli(N-vinil-2-pirolidon) (PVP), tetradeciltrimetilamonijum-bromid (TTAB), poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPA), poli(N-etilakrilamid) (PNEA), natrijum-citrat ($Na_3[Cit]$), polietilenglikol-dodeciletar (BRIJ® 30) i drugi. U nekim sintezama je potrebno, pored surfaktanta, na oblik uticati i nekim dodatnim aditivom ili uslovom (NaOH, HCl, pH...). Tabela 3 daje pregled reakcionih sistema na vodenoj bazi za sintezu čestica kontrolisanog oblika, dok

Tabela 4 prikazuje sisteme u nevodenoj sredini.

Poslednji sistem koji prikazuje Tabela 3, a koji omogućava sintezu čestica kubnog oblika, predstavlja uslove mikroemulzione metode³². U poređenju sa drugim sistemima, ovaj je odabran kao najpogoniji za primenu, zbog jednostavnosti redukcije prekursora, i mogućnosti formiranja čestica kontrolisanog oblika veoma malih dimenzija. Naime, mikroemulziona metoda pretpostavlja dispergovanje

vodene faze koja sadrži prekursor i u kojoj se odigrava reakcija, u nepolarnoj fazi, tako da veličina reversnih micela takođe omogućava kontrolu veličine čestica. O ovoj metodi biće više reči u poglavlju 2.3, na strani 32.

Tabela 3. Reakcioni sistemi za sitezu čestica Pt određenog oblika na vodenoj bazi²⁸

Prekursor	Redukciono sredstvo	Surfaktant	Aditiv	Oblik čestica	Literatura
K ₂ PtCl ₄	H ₂	Na[PA]	pH	kubni, tetraedarski	33, 34, 35
		Akrilna kiselina	pH	kubni, tetraedarski	36
		PNIPA	/	kubni	37
		PNEA		trougaoni	38
		PVP		tetraedarski	39
K ₂ PtCl ₆	Na ₃ [Cit]	Na[PA]	HCl	tetraedarski	35
	NaBH ₄	CTAB		sferni	40
		Askorbinska kiselina	TTAB	/	dendritni
	kubni, kuboktaedarski				42
H ₂ PtCl ₆	H ₂	PVP	/	tetraedarski	39
	NaBH ₄ , hidrazin	BRIJ30	HCl	kubni	32

Tabela 4. Reakcioni sistemi za sitezu čestica Pt određenog oblika, u nevodenoj sredini²⁸

Prekursor	Surfaktant	Rastvarač	Redukciono sredstvo	Aditiv	Oblik čestica	Literatura
K ₂ PtCl ₄ , Pt(acac) ₂	Oleilamin	Toluen	H ₂	/	kubni	44, 45
H ₂ PtCl ₆	PVP	Etilen glikol	Etilen glikol	AgNO ₃	kubni kuboktaedarski oktaedarski	46

2.2.2.3. Bimetalni katalizatori

Platina je redak i skup metal, čije su rezerve u prirodi nedovoljne da zadovolje potrebe samo u automobilske industriji⁴⁷. Takođe, iako je platina odličan katalizator za dehidrogenaciju malih organskih molekula, podložna je trovanju ugljen-monoksidom koji se stvara tokom oksidacije ovih molekula, usled čega aktivnost katalizatora opada. Upravo zbog potrebe da se količina platine smanji i poboljšaju njene katalitičke osobine, platini se kao katalizatoru dodaje drugi metal, ili ko-katalizator. Različiti metali su korišćeni u kombinaciji sa platinom, kao ad-atomi^{48,49}, „core-shell“ strukture^{50,51} gde jedan metal predstavlja jezgro oko koga je sloj drugog metala u vidu ljuske, legure i intermetalna jedinjenja platine sa drugim elementom^{52,53}.

Poznata su tri načina na koji drugi element može poboljšati katalitičke osobine platine:

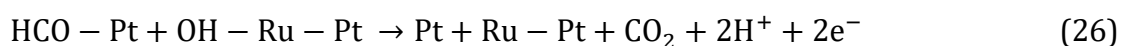
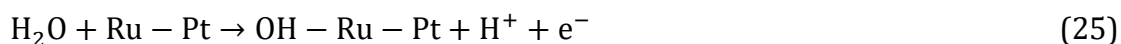
- a) Bifunkcionalni efekat – oksidacija jako adsorbovanih kiseoničnih vrsta je olakšana u prisustvu drugog elementa na kome se kiseonične vrste formiraju na nižim potencijalima nego platina (Ru, Sn, Mo). Tada ranije dolazi do interakcije OH_{ads} vrsta sa CO_{ads} intermedijarom, i ovaj katalitički otrov se lakše uklanja sa aktivnih mesta platine (videti mehanizam oksidacije CO_{ads}, poglavlje 2.4.1, strana 36).
- b) Elektronski efekat – dejstvo drugog elementa na elektronsku strukturu platine, usled čega dolazi do promene jačine veza između platine i adsorbovanih vrsta. Ugradnja drugog elementa u kristalnu rešetku platine može dovesti do promene konstante rešetke, zavisno od odnosa atomskih prečnika dva metala. Takođe, razmena elektrona u energetskim nivoima može dovesti do većeg ili manjeg afiniteta Pt ka adsorpciji CO ili OH vrsta.
- c) Geometrijski efekat – poznat i kao efekat trećeg tela, primećen je pri oksidaciji mravlje kiseline, koja se može odvijati direktnim ili indirektnim mehanizmom (poglavlje 2.1.2, strana 13). Dok bifunkcionalni efekat doprinosi bržem uklanjanju katalitičkog otrova sa površine, geometrijski efekat favorizuje direktan reakcioni put pri kome ne dolazi do formiranja

CO_{ads} (poglavlje 2.1.2, strana 13). Cuesta i saradnici⁵⁴ su pokazali da, prilikom oksidacije HCOOH na $\text{Pt}(111)$ monokristalu, modifikovanom adsorbovanim CN, dehidrogenacija HCOOH do CO na platini zahteva barem 3 susedna atoma (aktivna mesta) platine, dok se direktan put oksidacije HCOOH može odigrati na manjem broju susednih atoma. Iz tog razloga, ukoliko je površina katalizatora takva da su grupe susednih atoma platine razdvojene atomom drugog metala, odnosno da je smanjen broj dostupnih aktivnih mesta sa 3 i više susednih atoma platine, direktan put mehanizma oksidacije HCOOH će biti favorizovan.

Između brojnih ispitanih elemenata kao ko-katalizatora platine za oksidaciju malih organskih molekula ($\text{Ru}^{55,56}$, $\text{Rh}^{57,58}$, $\text{Sn}^{59,60,61}$, Co^{62} , Ti^{63} , Au^{64} , Pb^{65} , Bi^{66}), kao najperspektivniji izdvojili su se PtRu i PtSn sistemi za oksidaciju metanola, odnosno PtAu za oksidaciju mravlje kiseline.

Poboljšana aktivnost legure PtRu legure u odnosu na čistu platinu u reakciji oksidacije metanola objašnjava se pre svega bifunkcionalnim efektom. Dakle, manje plemenit metal (Ru) po bifunkcionalnom mehanizmu na nižem potencijalu od Pt obezbeđuje adsorbuje/desorbuje OH , dok se na aktivnim mestima Pt odigrava adsorpcija i dehidrogenacija metanola.

Jedan od predloženih mehanizama oksidacije metanola na leguri platine i rutenijuma podrazumeva sledeće stupnjeve⁶⁷:



Kao intermedijar u predstavljenom mehanizmu javlja se HCO^- koji se vezuje za platinu preko C atoma, i zahteva samo jedno aktivno mesto za adsorpciju. Katalitička aktivnost katalizatora PtRu jako zavisi od sastava, strukture, morfologije, veličine nanočestica i stepena legiranja.²⁰ Reakcija oksidacije metanola na PtRu katalizatoru počinje na potencijalu oko 0.2 V do 0.25 V prema RVE^{68,69}, što

odgovara vrednosti potencijala na kojoj PtRu formira hemisorbovane kiseonične vrste⁷⁰, pa se smatra da je postignut minimum prenapetosti ove reakcije na tom katalizatoru. Sa druge strane, i dalje je neophodno raditi na povećanju aktivne površine katalizatora.

Pored legure PtRu, pokazano je i da elektrosorbovan Sn na platini ima sličan efekat^{71,72,73}, dok se legura PtSn takođe pokazala kao bifunkcionalan katalizator, ali sa većim doprinosom elektronskog efekta⁷⁴ koji povećava otpornost katalizatora na trovanje ugljen-monoksidom kao nastalim intermedijarom. Naime, dodatkom kalaja koji ima veći atomski prečnik od platine (145 pm, odnosno 135 pm) dolazi do povećanja konstante rešetke, što može imati uticaj na katalitičku aktivnost katalizatora. Na primer, na osnovu izvedenih DFT (Density functional theory) kalkulacija⁷⁵ povećana konstanta rešetke omogućava lakše kidanje C-C veze, pa je ovaj katalizator razmatran i u oksidaciji etanola.⁶⁰ Međutim, najveći efekat Sn na Pt pripisuje se razmeni naelektrisanja između dva metala. Atom Sn ima četiri valentna elektrona koji prelaskom u d orbitale Pt modifikuju njenu elektronsku strukturu, što se registruje pomeranjem difrakcionih maksimuma ka manjim 2θ vrednostima na difraktogramu X-zraka.⁶⁰ Ova promena dovodi do slabijeg vezivanja Pt i atoma ugljenika, što doprinosi boljoj otpornosti katalizatora na katalitičke otrove.⁷⁶

Pored ovih metala, kao ko-katalizatori ispitivani su i metalni oksidi kao dobri katalizatori za oksidaciju vode. Ovakvi sistemi sa dobrom aktivnošću su i platina – kalaj – oksid⁷⁷, i platina – volfram-oksidi^{78,79}, međutim, oksidi (i karbidi) metala su se najbolje pokazali kao interaktivni nosači katalizatora⁸⁰.

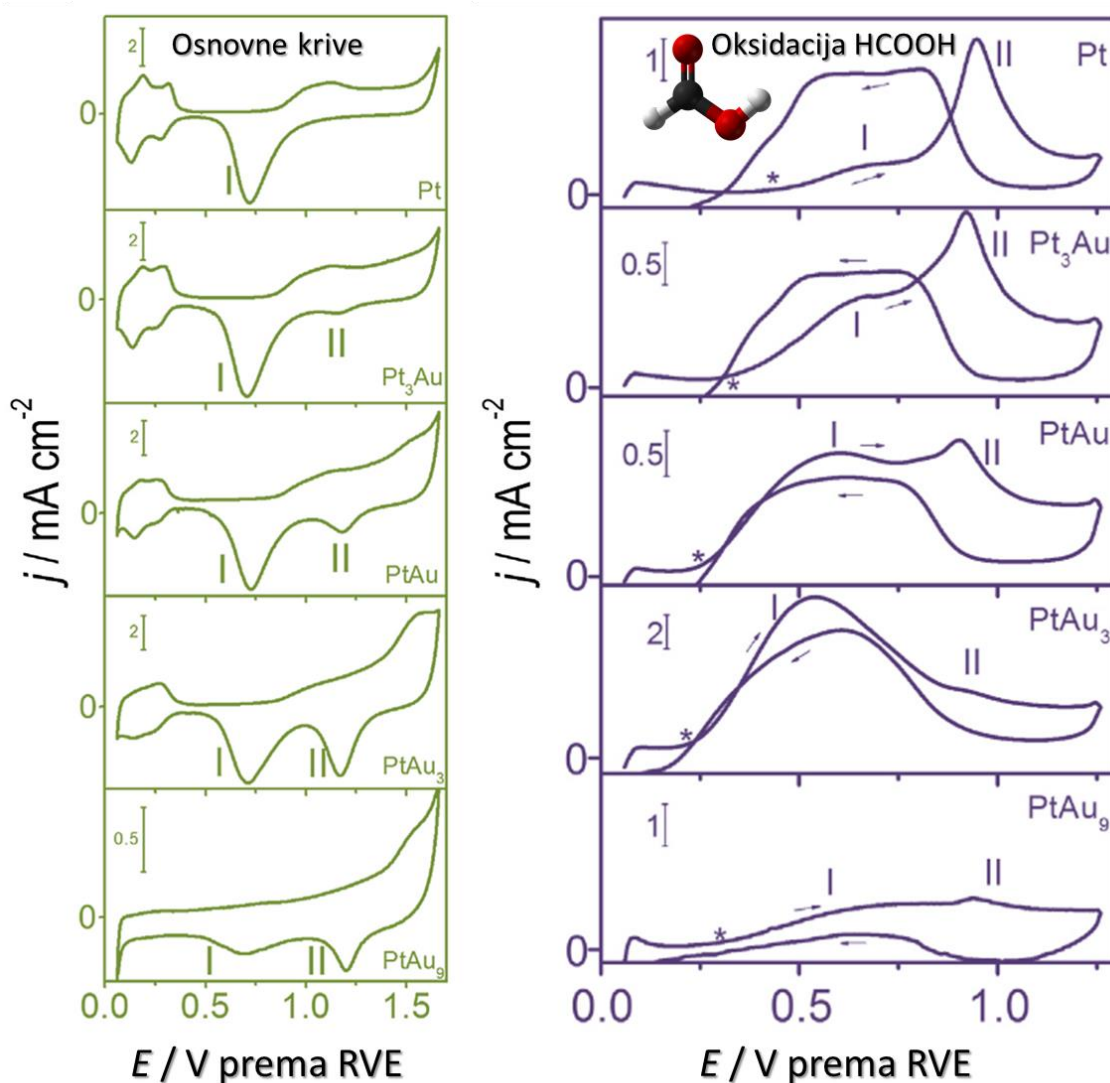
Dok se poboljšanje aktivnosti platinskog katalizatora za oksidaciju metanola postiže upotrebom drugog elementa sposobnog da adsorbuje OH vrste na nižim potencijalima od Pt, u slučaju oksidacije mravlje kiseline efikasnije poboljšanje aktivnosti katalizatora se postiže izbegavanjem indirektnog puta dualnog mehanizma, odnosno preferencijalnim odigravanjem ove reakcije direktnim putem. Ovo se takođe može postići kombinacijom platine i drugog elementa koji će na nju imati elektronski ili geometrijski efekat (ili oba). U slučaju PtPb legure

utvrđeno je da do poboljšane aktivnosti dolazi zahvaljujući elektronskom efektu⁸¹, dok kod PtBi katalizatora dolazi i do elektronskog i do geometrijskog efekta⁶⁶, ali je razmatran i bifunkcionalni mehanizam⁸². Takođe, pokazano je i da adsorbovani As⁸³ i Se⁸⁴ na platini zahvaljujući geometrijskom efektu smanjuju trovanje platine.

Kada su Sachtler i saradnici⁸⁵ objavili istraživanje po kome je brzina dehidrogenacije cikloheksana veća na Pt(100) pokrivenoj zlatom, kao i na Au (100) pokrivenom platinom nego na čistoj Pt(100) počelo je ispitivanje Pt-Au površina kao mogućih katalizatora. Za reakciju oksidacije mravlje kiseline ispitani su različiti Pt-Au sistemi⁸⁶: spontano taložena Pt na Au(111)⁸⁷, elektrohemijski taložena Pt na Au⁸⁸, Pt dekorisana nanočesticama Au^{89,90,91,92,93}, kao i PtAu nanočestice^{89,64,94}. U svakom od istraživanja PtAu sistemi su pokazali poboljšane katalitičke osobine u odnosu na čistu Pt, a posebno oni sa manjim udelom Pt na površini.⁸⁶ Kako se bifunkcionalni efekat može isključiti jer zlato adsorbuje kiseonične vrste na potencijalima višim od platine, različiti autori pripisuju ovo poboljšanje geometrijskom efektu⁹⁰, ali i elektronskom efektu⁹² koji donekle može povećati reaktivnost Pt aktivnih mesta na Au supstratu (Kristian i saradnici)⁹⁰. Da je teško razdvojiti doprinos geometrijskog i elektronskog efekta, koji su prisutni i u PtAu legurama i Au površinama dekorisanim platinom, potvrđuju i Park i saradnici⁸⁹, koji takođe priznaju značaj elektronskog efekta, ali povećanje gustine struje na nižim potencijalima (ispod 0,2 V prema RVE) pripisuju elektronskom efektu zahvaljujući kome dolazi do jače interakcije HCOOH sa Pt⁸⁶.

Obradović i saradnici⁸⁶ ispitali su oksidaciju mravlje kiseline na polikristalnoj platini dekorisanoj zlatom, gde ne bi trebalo da bude prisutan elektronski efekat, i na polikristalnom zlatu dekorisanom platinom, kako bi ispitali uticaj geometrijskog i elektronskog efekta. Slično ponašanje ovih površina u oksidaciji mravlje kiseline ukazalo je na dominantnost geometrijskog efekta.

Sintezom PtAu nanočestica različitog sastava ispitan je optimalni odnos platine i zlata u katalizatoru. Rezultati jednog od ovakvih istraživanja prikazani su na Sl. 13.



Sl. 13. Ciklični voltamogrami Pt i PtAu nanokatalizatora na grafitnom nosaču snimljeni brzinom promene potencijala od 50 mV s^{-1} u $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (levo) i $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M HCOOH}$ (desno) ⁹⁵

Na Sl. 13 dati su ciklični voltamogrami u osnovnom elektrolitu (levo) i voltamogrami oksidacije mravlje kiseline (desno) snimljeni na: Pt, Pt₃Au, PtAu, PtAu₃ i PtAu₉ nanokatalizatorima na grafitnom nosaču, sintetizovanim hidrotermalnom sintezom uz upotrebu mikrotalasa.⁹⁵

Pokazano je da se sa povećanjem sadržaja zlata u uzorku strujni vrh redukcije oksida platine ($\sim 0,7 \text{ V}$, katodni smer) pomera ka nešto negativnijim potencijalima.

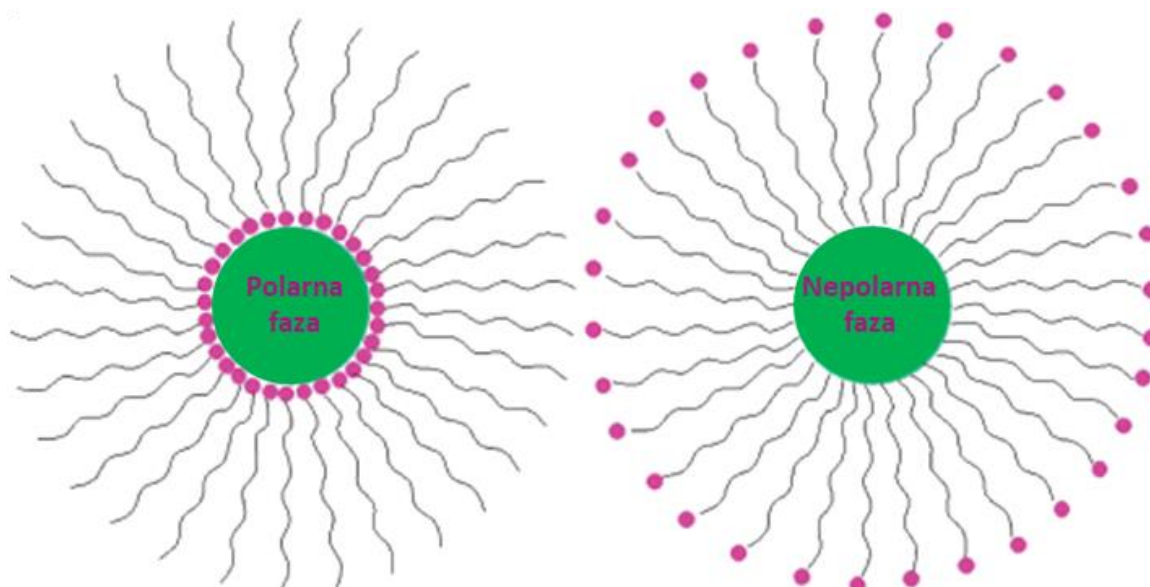
Pri manjem sadržaju zlata (Pt_3Au), strujni vrh redukcije oksida Au ($\sim 1,2$ V, katodni smer) je jedva vidljiv, što je slučaj i sa strujnim vrhom redukcije oksida Pt ($\sim 0,7$ V, katodni smer) pri manjem sadržaju Pt (PtAu_9). Strujni vrhovi u vodoničnoj oblasti karakteristični za adsorpciju/desorpciju vodonika na platini, su manje izraženi sa povećanjem sadržaja Au.

Što se tiče oksidacije mravlje kiseline na ovim katalizatorima (Sl. 13-desno), jasno je da na čistoj Pt ova reakcija sledi paralelni mehanizam, pri čemu se prvi anodni vrh na 0,65 V pripisuje direktnoj oksidaciji HCOOH, dok drugi, na 0,95 V pripada oksidaciji CO_{ads} formiranog indirektnim putem paralelnog mehanizma. U slučaju PtAu nanočestica favorizovana je direktna oksidacija HCOOH, a sa povećanjem udela Au do PtAu_3 odnos (Pt:Au=1:3) dolazi do: pomeranja početka reakcije oksidacije mravlje kiseline ka negativnijim potencijalima, i povećanja intenziteta anodnog vrha direktne oksidacije HCOOH, što ukazuje na suzbijanje indirektnog puta dualnog mehanizma. Međutim, čestice sa većim sadržajem zlata pokazuju nešto manju stabilnost u radnim uslovima gorivnog sprega.⁹⁵

2.3. Mikroemulziona metoda sinteze nanočestica

Mikroemulzije su optički transparentne, izotropne i termodinamički stabilne disperzije dve nemešljive tečnosti, stabilizovane surfaktantom.^{96,97,98}

Mikroemulziona metoda podrazumeva odigravanje reakcije unutar mikroreaktora, koje zapravo čine reversne micelle. Izgled micelle i reversne micelle dat je na Sl. 14.



Sl. 14. Ilustracija strukture reversne micelle (levo) i micelle (desno)

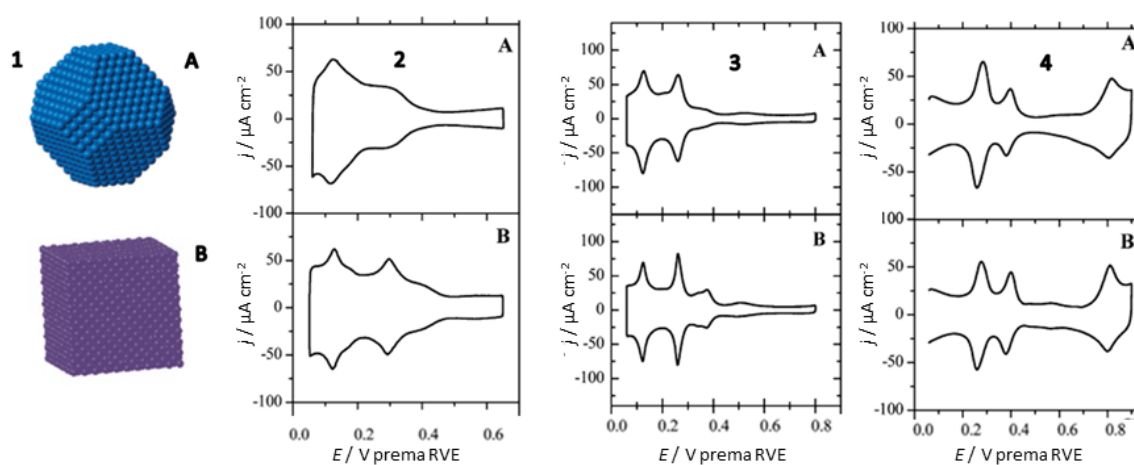
Formiranje mikroemulzije koja sadrži reversne micelle podrazumeva dispergovanje vodene faze u uljanoj, pri čemu granicu faza čini surfaktant. Kao surfaktant koristi se polietilenglikol-dodeciletar (BRIJ® 30). Molski odnos vodene faze i surfaktanta određuje veličinu micelle, i ranije je pokazano da je optimalan molski odnos $\omega_0 = 3,8$.⁹⁹

Takođe, radi formiranja stabilne mikroemulzije važan je i zapremisni udeo surfaktanta u mikroemulziji. Optimalan sadržaj je 16,5 %, i na osnovu njega se određuje potrebna zapremina uljane faze.⁹⁹ Potrebno je da koncentracija surfaktanta dostigne kritičnu micelarnu koncentraciju pri kojoj dolazi do formiranja micela, ali i da ne bude znatno veća od nje kako bi formirane micelle zadržale sferni oblik, na osnovu čega su određeni korišćeni udeli vodene, nepolarne faze i surfaktanta. Vodenu fazu čini vodeni rastvor prekursora (H_2PtCl_6 , K_2PtCl_4), u kome može biti i aditiv (HCl). Kako je vodena faza “zarobljena” unutar micelle, i u njoj se odigravaju svi procesi, ovakva mikroemulzija se može posmatrati kao mnoštvo mikroreaktora unutar rastvarača.

Kao redukciono sredstvo u ovoj sintezi mogu se koristiti hidrazin i $NaBH_4$. N-heptan je uobičajen izbor uljane (nepolarne) faze, jer ne sadrži polarne grupe, i

dužina nepolarnog lanca od 7 C atoma obezbeđuje formiranje stabilne mikroemulzije. Nakon redukcije, i formiranja čestica Pt, predlažu se različiti načini čišćenja čestica od surfaktanta BRIJ® 30, koji inhibira njihovu elektrohemijsku aktivnost. Čestice treba ispirati acetonom, ultra-čistom vodom ili etanolom, uz pomoć ultrazvučnog kupatila ili centrifuge.⁹⁹

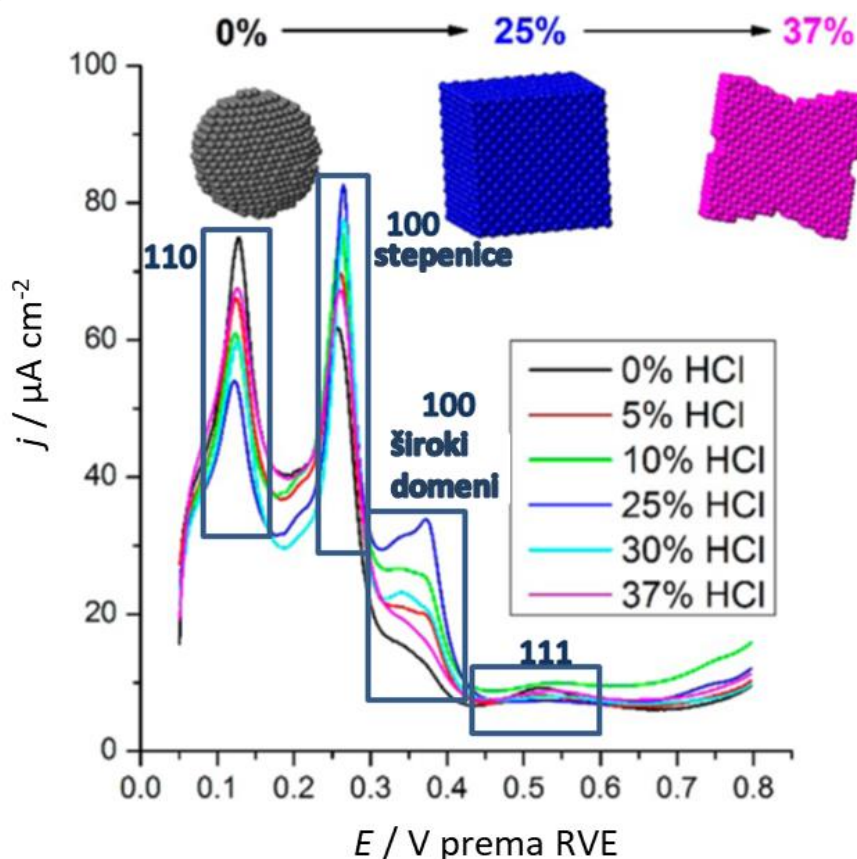
Ukoliko vodenu fazu čini samo rastvor prekursora, ovom metodom se dobijaju standardne nanočestice platine kub-oktaedarskog, ili sfernog oblika. Veličina ovih čestica je u opsegu od 3 do 7 nm. Ako se u vodenu fazu doda HCl kao aditiv, moguće je očekivati pravilne oblike nanočestica, kao što je kubni, zavisno od koncentracije korišćenog HCl. Elektrohemijski je moguće razlikovati sferne i kubne čestice, što dokazuje uticaj aditiva na fazu rasta čestica, pospešujući rast (100) ili (111) domena. Elektrohemijsko ponašanje čestica sintetizovanih bez aditiva (A) i sa aditivom (B) u različitim sredinama prikazano je na Sl. 15.



Sl. 15. 1) Model čestica sfernog (A) i kubnog (B) oblika, i njihovi ciklični voltamogrami snimljeni u različitim osnovnim elektrolitima: 2) 0,1 M HClO₄, 3) 0,5 M H₂SO₄, 4) 0,1 M NaOH; brzinom promene potencijala $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$.¹⁰⁰

Uticaj različitog sadržaja aditiva na oblik čestica može se registrovati elektrohemijski, što su ispitali Feliu i saradnici.³² Na Sl. 16. prikazan je anodni pravac voltamograma u vodoničnoj oblasti, sa kog se može videti da je optimalan sadržaj HCl za dobijanje kubne strukture 25 %, i u ovom slučaju je prisustvo (100)

stepenica i širokih domena najviše izraženo. Takođe se uočava i prisustvo (111) domena.



Sl. 16. Voltametrijski profili Pt nanočestica sintetizovanih mikroemulzionom metodom u prisustvu različitih količina HCl, snimljeni u 0,5 M H₂SO₄, pri brzini promene potencijala od 50 mV s⁻¹.³²

Mikroemulzionim postupkom moguće je sintetisati i druge metale platinske grupe,¹⁰¹ ¹⁰² legure metala,^{102, 103} ¹⁰⁴ boride,¹⁰⁵ okside i hidrokside metala.^{106,107,108,109,110,111} Iako je metoda prilično jednostavna i vrlo reproduktivna, retko je korišćena za sintezu elektrokatalizatora zbog pitanja čišćenja površine od organskih supstanci. Međutim, Solla-Gullon i saradnici, upravo su mikroemulzionim postupkom sintetizovali bimetalne nanočestice kao katalizatore za oksidacije malih organskih molekula, pre svega PtRu¹¹² i PtPd¹¹³ sisteme. U ovim radovima pretežno je korišćena simultana redukcija prekursora dva metala, gde se reakcija odvija u jednoj mikroemulziji. Međutim, metoda pruža i mogućnost

sukcesivne redukcije prekursora, odnosno dekoracije jednog metala drugim, zavisno od korišćenih odnosa platine i drugog metala.

Mikroemulziona metoda sa dodatkom HCl korišćena je u ovoj disertaciji za sintezu nanočestica Pt, u cilju postizanja kontrolisanog oblika čestica i ispitivanja uticaja oblika na njihove katalitičke osobine.^{114,115,116} Ovom metodom po prvi put su sintetizovane i bimetalne PtAu nanočestice,^{117,118} sa veoma niskim sadržajem Au, u cilju poboljšanja aktivnosti platine za oksidaciju mravlje kiseline i ispitivanja uticaja geometrijskog efekta. Ranije je pokazano da je, kada čestice nisu na nosaču, obavezan elektrohemijski tretman katalizatora u cilju čišćenja od ostataka surfaktanta, i u tom slučaju katalizator ne može biti korišćen bez prethodnog tretmana. Dodatkom nosača i izmenom postupaka čišćenja, što je prikazano u eksperimentalnom delu disertacije, ovaj problem je prevaziđen.

2.4. Strukturno osetljive reakcije za karakterizaciju površine katalizatora

2.4.1. Oksidacija adsorbovanog ugljen-monoksida

Elektrohemijska adsorpcija i oksidacija ugljen-monoksida predstavlja jedan od najčešće ispitivanih procesa u elektrohemiji, upravo zbog njegovog formiranja kao intermedijara u reakcijama oksidacije malih organskih molekula u niskotemperaturnim GGS. Ovako formiran CO se jako adsorbuje za površinu platine i blokira aktivna mesta za dalji tok reakcije, kao što je već predočeno u razmatranju mehanizama oksidacija metanola i mravlje kiseline (poglavlja 2.1.1, 2.1.2). Jedan od osnovnih ciljeva u razvoju gorivnih spregova je razviti anodni katalizator koji će ili imati izraženu aktivnost za oksidaciju CO_{ads}, ili imati veliki afinitet ka odigravanju reakcije reakcionim putem koji ne uključuje formiranje CO

kao reakcionog intermedijara. Kako su platina i njene legure najbolji katalizatori za oksidaciju malih organskih molekula pogodnih kao goriva za gorivne galvanske spregove, kao model za ispitivanje elektrooksidacije CO_{ads} uzimaju se monokristali platine. Kao sistemi sa jasno definisanom površinskom strukturom, monokristali platine su idealni za ispitivanje strukturnih efekata na reakciju koja je strukturno osetljiva kao oksidacija CO_{ads} .

Pored važnosti ove reakcije za primenu tehnologije gorivnih spregova, takođe je izuzetno važan i njen fundamentalni značaj. Naime, oksidacija CO_{ads} se smatra takozvanim „otiskom prsta“ površine Pt elektrode, jer je kinetika ove reakcije direktno uslovljena površinskom strukturom platine. Dakle, na osnovu elektrohemijskih ispitivanja ove reakcije moguće je analizirati strukturu površine katalizatora.

Ispitivanjem kinetike oksidacije CO na monokristalima platine u kiseloj sredini (Sl. 17), uočene su dve oblasti potencijala u kojima dolazi do oksidacije CO:

- predoksidaciona oblast – oksidacija slabo vezanog CO
- glavna oksidaciona oblast – oksidacija jako vezanog CO

Smatra se da oksidacija CO_{ads} prati Lengmir-Hinšelvudov mehanizam. Mehanizam je predstavljen za uslove kiselog elektrolita, što je najčešći slučaj u GGS (polimerna membrana je kisele prirode).

1) Formiranje kiseoničnih vrsta na površini elektrode:

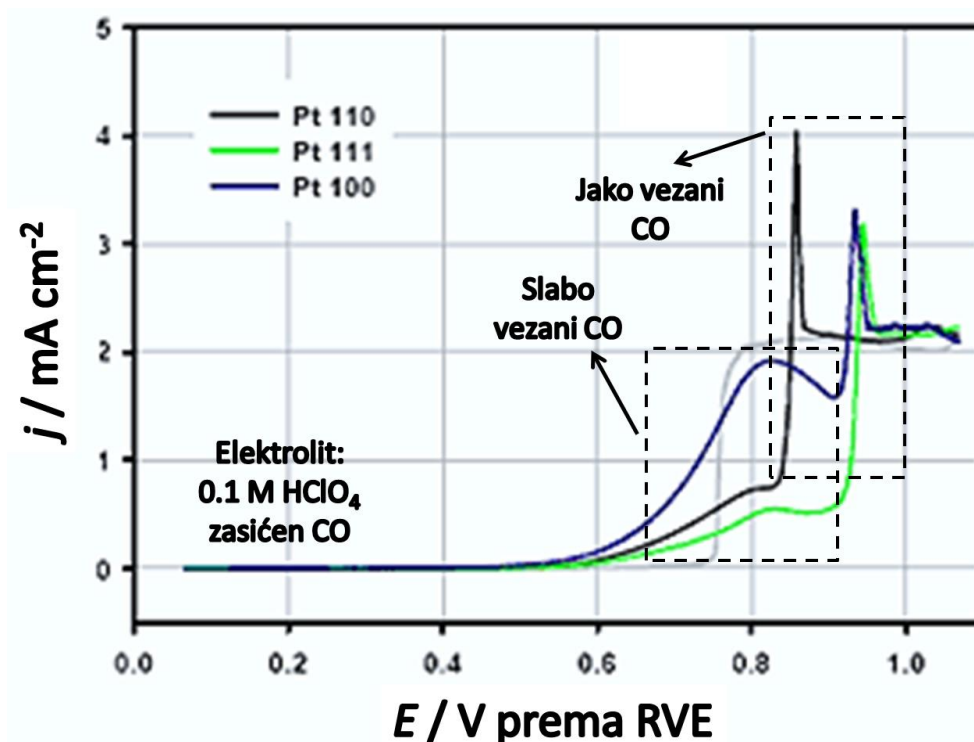


2) Hemijska reakcija između adsorbovanih vrsta:



3) Drugi stupanj razmene naelektrisanja:

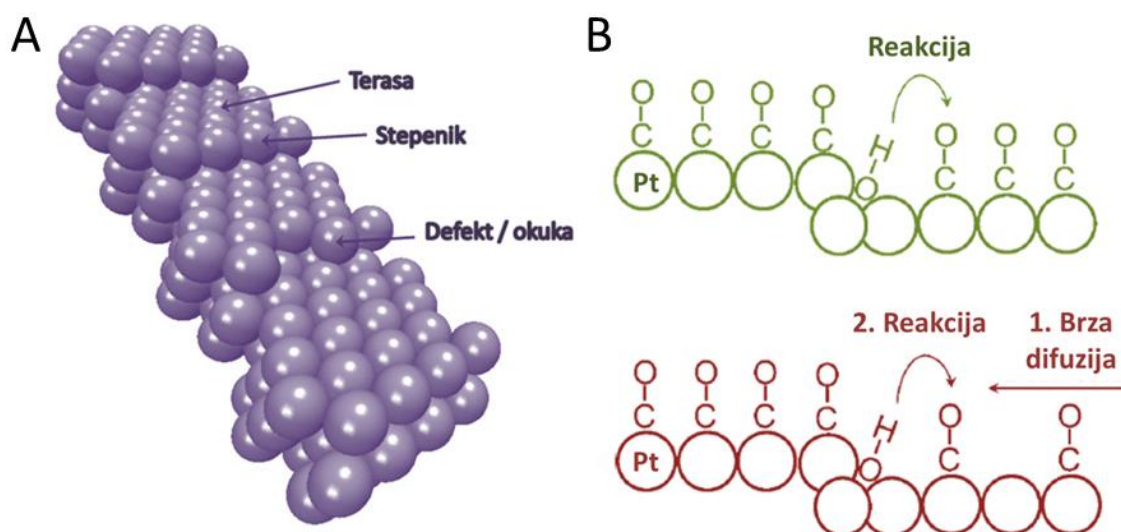




Sl. 17. Oksidacija CO iz rastvora na Pt monokristalima – anodni smer inicijalnog ciklusa¹³

U predoksidacionoj oblasti dolazi do nekompetitivne adsorpcije CO i OH vrsta, dok je u glavnoj oksidacionoj oblasti njihova adsorpcija kompetitivna, pa se stepen pokrivenosti CO_{ads} i OH_{ads} menja sa promenom potencijala – obrnuto je proporcionalan potencijalu. CO se adsorbuje pretežno na terasama monokristalnih ravni, a OH vrste na defektima i stepenicama (Sl. 18).^{119,120}

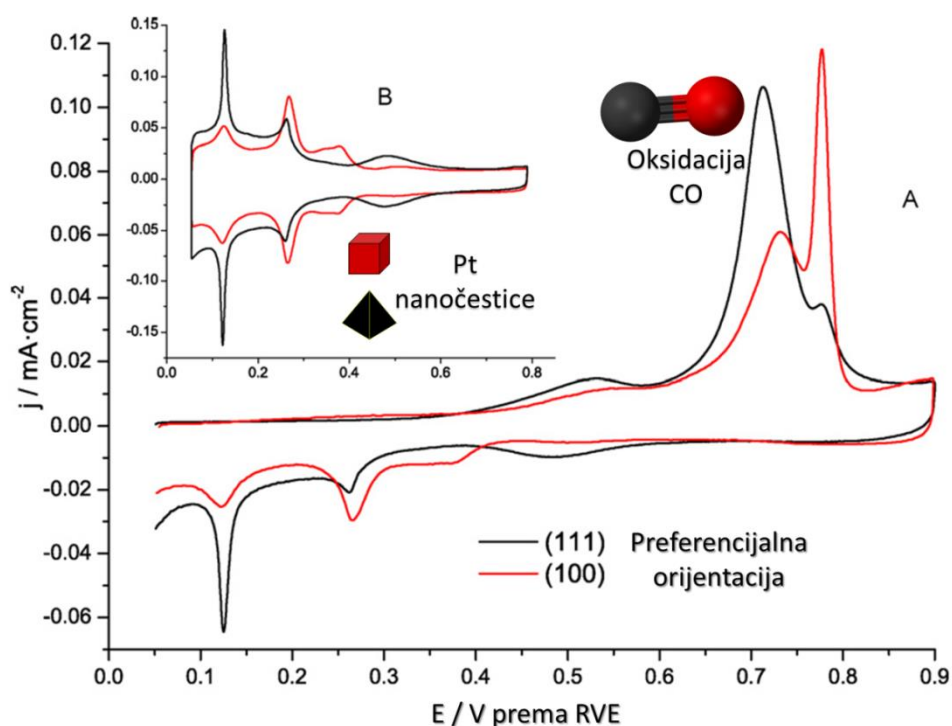
Iz tog razloga, do oksidacije CO_{ads} dolazi upravo na stepenicama i defektima, dok je na terasama orijentacije (111) gotovo zanemarljiva, pa je za oksidaciju CO_{ads} u ovom slučaju neophodna difuzija CO do ivice ili defekta kako bi se tu odigrala reakcija oksidacije i uklanjanje katalitičkog otrova sa površine (Sl. 18). Disocijacija vode na visoko uređenim površinama platine je moguća samo na veoma pozitivnim vrednostima potencijala (0,85 prema RVE), što je razlog bržeg uklanjanja CO_{ads} u blizini stepenica i defekata na kojima se nalaze OH_{ads} vrste.



Sl. 18. A - Katalitički različita mesta na stepenastoj površini, B – Elektrooksidacija CO_{ads} na površini platine stepenaste strukture u kiseljoj sredini¹¹⁹

Nanočestice sa preferencijalnom orijentacijom određenih ravni takođe se mogu karakterisati pomoću oksidacije CO, i poređenjem rezultata sa gore opisanim mehanizmom. Na Sl. 19 se jasno uočavaju razlike u strujnim vrhovima oksidacije CO na nanočesticama različitog oblika.^{121,122}

Oksidacija CO na nanočesticama platine preferencijalne orijentacije (111) pomerena je ka negativnijim potencijalima, u odnosu na Pt (100), i strujni vrh je drugačijeg oblika, što ukazuje da je različito pakovanje atoma na površini nanočestica moguće detektovati ovom metodom. Oblik krive je često složeniji nego u slučaju monokristala, jer na ovu reakciju pored površinske strukture utiču i veličina nanočestica, kao i njihova aglomeracija. Međutim, strujni vrh koji se javlja u predoksidacionoj oblasti i pripisuje se slabo vezanom CO, je jasno vidljiv i na česticama sa preferencijalnom (100) orijentacijom atoma (analogno monokristalima).



Sl. 19. Elektrooksidacija CO_{ads} na Pt nanočesticama preferencijalne orijentacije (111) – crna linija, i (100) – crvena linija (A), sa osnovnim voltamogramima (B) snimljenim u 0,5 M H_2SO_4 brzinom promene potencijala od 50 mV s^{-1} .^{121,122}

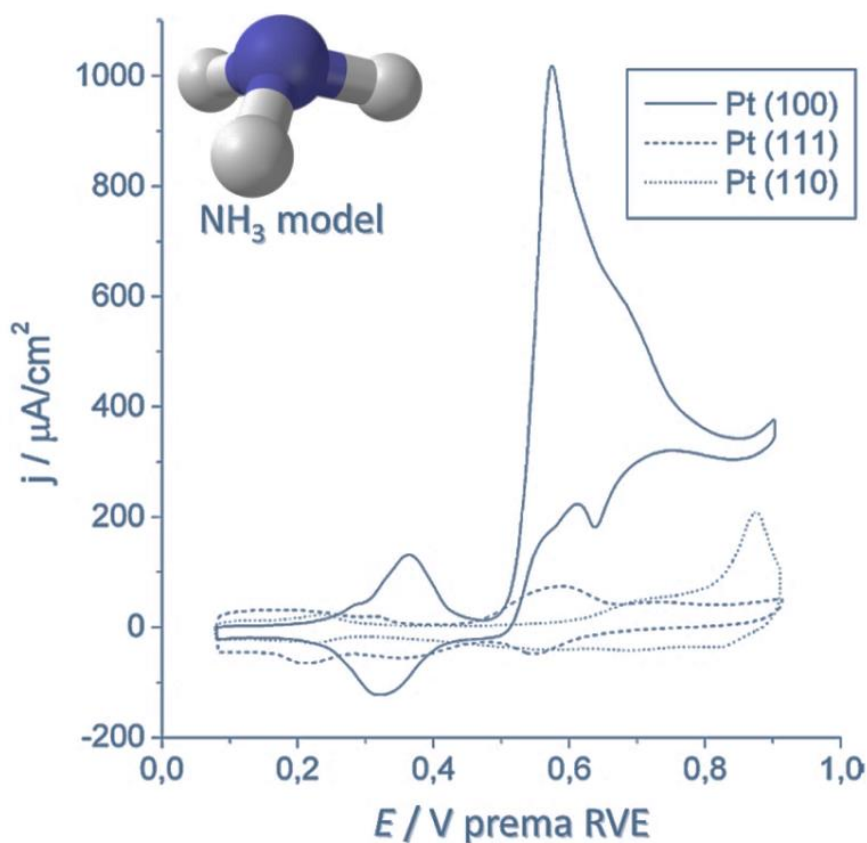
Reakcija elektrooksidacije adsorbovanog CO (CO stripping voltometrija) koristi se i za izračunavanje elektrohemijski aktivne površine platine. Naime, kako je poznata količina naelektrisanja potrebna za oksidaciju monosloja CO, i iznosi $420 \mu\text{C cm}^{-2}$, moguće je izračunati realnu površinu katalizatora koja je u kontaktu sa elektrolitom.

2.4.2. Oksidacija amonijaka

Amonijak se često nalazi u otpadnim vodama kao zagađujuća materija, pa je njegovo elektrohemijsko ponašanje od velike važnosti za zaštitu životne sredine. Oksidacija amonijaka na platini, u baznoj sredini, je samim tim često proučavana

reakcija.^{123,124,125,126, 127, 128} Prilikom proučavanja mehanizma ove reakcije na niskoindeksnim monokristalima platine¹²⁷, kao i različitim stepenastim površinama platine¹²⁸ pokazano je da se oksidacija amonijaka odvija skoro isključivo na Pt (100) površinama, dok je na Pt (111) i Pt (110) inhibirana¹²⁷.

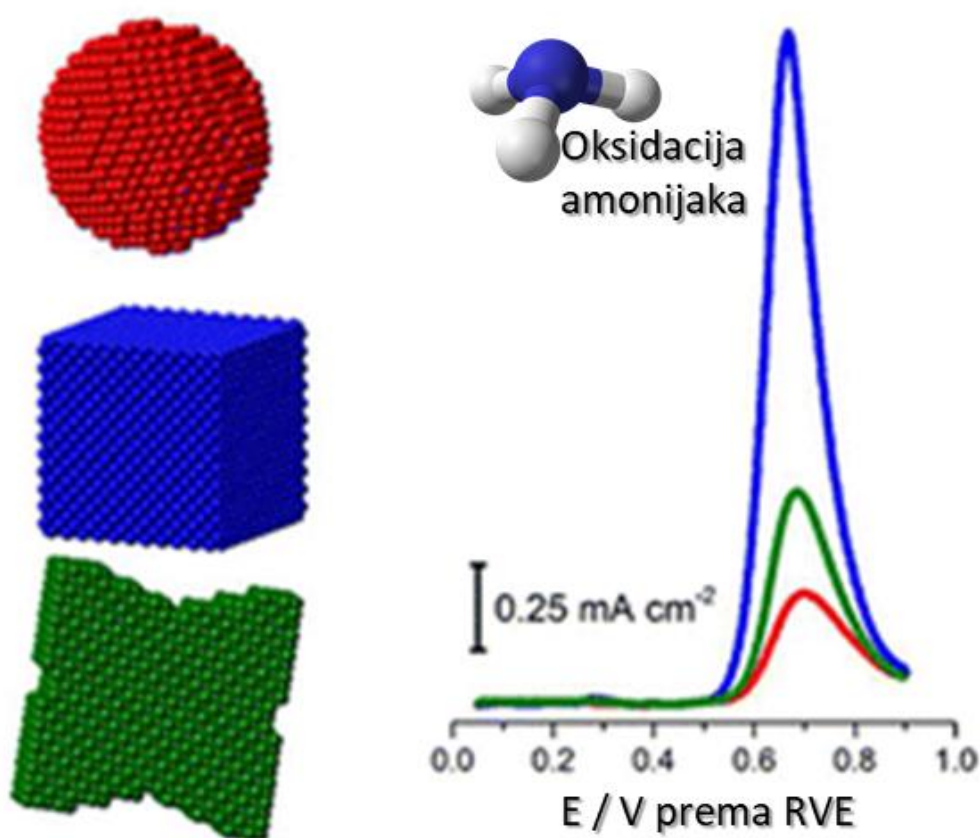
Na Sl. 20 prikazana je oksidacija amonijaka na niskoindeksnim monokristalima platine. Sa slike se jasno uočava različita aktivnost ispitanih elektroda (Pt (100), Pt (111) i Pt (110)) za ovu reakciju, kao posledica različite strukture površine. Na Pt (100) elektrodi jasno je definisan strujni vrh oksidacije amonijaka, na oko 0,57 V prema reverzibilnoj vodoničnoj elektrodi, dok se u istoj oblasti potencijala na preostale dve elektrode primećuje gotovo zanemarljiv proces oksidacije.



Sl. 20. Ciklični voltamogrami oksidacije amonijaka na Pt (100), Pt (111) i Pt (110) monokristalima u 0.1 M NaOH + 10^{-3} M NH_3 , snimljeni brzinom promene potencijala od 50 mV s^{-1} .¹²⁷

Kao očigledno izuzetno strukturno osetljiva reakcija, ona se može koristiti u karakterizaciji površine nanostrukturiranih katalizatora, u cilju detekcije i potvrde prisustva Pt (100) ravni.¹²⁹

Na Sl. 21 upoređeni su ciklični voltamogrami oksidacije amonijaka na česticama kontrolisanog oblika, pri čemu je oksidacioni strujni vrh najizraženiji u slučaju čestica kubnog oblika, koje imaju najveći udeo (100) ravni.³²



Sl. 21. Oksidacija amonijaka na nanočesticama platine različitog oblika: crvena – sferne čestice, plava - kubne čestice, zelena – čestice oblika koske, u 0,2 M NaOH + 0,1 M NH₃³²

2.5. Teorijske osnove eksperimentalnih metoda za karakterizaciju katalizatora

Karakterizaciju nanočestica moguće je vršiti brojnim instrumentalnim metodama u cilju definisanja strukture, morfologije i sastava materijala. Takođe, elektrohemijskim metodama ispituju se karakteristike njihove površine, i izučavaju njihove katalitičke osobine za reakcije od interesa. U nastavku su date teorijske osnove elektrohemijskih i fizičko-hemijskih metoda koje su primenjene u karakterizaciji nanokatalizatora koji su predmet ove disertacije.

2.5.1. Elektrohemijske metode

Elektrohemijske metode su neophodne za proučavanje elektrohemijskih reakcija na katalizatorima, ali i za ispitivanje površine samog katalizatora merenjima u osnovnom elektrolitu. Najčešća elektrohemijska metoda koja se koristi za karakterizaciju površine je ciklična voltometrija, koja u kombinaciji sa hronoamperometrijskom metodom može dati i detaljan opis ponašanja katalizatora tokom reakcija koje se na njima odigravaju.

2.5.1.1. Ciklična voltometrija

Metoda ciklične voltetrije (CV) je najčešće primenjivana prelazna metoda za ispitivanje elektrohemijskih procesa. Osnova ciklične voltetrije je promena potencijala elektrode konstantnom brzinom v , između vrednosti potencijala E_1 i E_2 , i ponovo do početne vrednosti E_1 . Rezultati merenja se obično prikazuju kao zavisnost gustine struje od potencijala, tj. kao ciklični voltamogram. Ova metoda je izuzetno korisna jer pruža informacije o termodinamici redoks procesa, kinetici heterogenog elektronskog transfera i ukupnoj hemijskoj reakciji adsorpcionog procesa. Obično se koristi kao početna metoda ispitivanja u elektrohemiji.

Zahvaljujući načinu prikazivanja rezultata u vidu cikličnog voltamograma moguće je jednostavno uočiti lokaciju redoks potencijala elektroaktivnih vrsta, stepen reverzibilnosti reakcije, prisustvo konsektivnih elektrohemijskih stupnjeva u mehanizmu reakcije, prisustvo hemijskih stupnjeva i njihov redosled. Analizom voltamograma može se utvrditi i da li su učesnici u reakciji rastvorni u elektrolitu ili su adsorbovani na elektrodi, kao i koji je tip adsorpcije prisutan. Kao dijagnostički kriterijumi koriste se gustine struje i vrednosti potencijala anodnih i katodnih pikova.¹³⁰

U ovom radu CV je korišćena za karakterizaciju katalizatora u osnovnom elektrolitu, karakterizaciju oksidacijom adsorbovanog CO, oksidacijom amonijaka i u ispitivanju reakcija oksidacija metanola i mravljekiseline.

2.5.1.2. Hronoamperometrija

Metoda hronoamperetrije podrazumeva da se elektrodi nametne puls konstantnog potencijala i prati promena gustine struje tokom vremena. Rezultati merenja prikazuju se kao $j - t$ kriva. Početni potencijal E_1 se obično bira tako da se na njemu ne odigrava nikakva elektrohemijska reakcija na elektrodi. Početak eksperimenta označava zadavanje pulsa potencijala sa vrednosti E_1 na neku novu vrednost E_2 na kojoj se odigrava ispitivana elektrohemijska reakcija. Od vrednosti E_2 i kinetike ispitivane reakcije zavisice odgovor sistema tj. kriva $j-t$. Ako se potencijal E_2 nalazi u oblasti aktivacione kontrole reakcije, ubrzo po zadavanju pulsa potencijala uspostaviće se stacionarna vrednost struje. Na taj način se određuje stacionarna polarizaciona kriva. Ako potencijal E_2 odgovara oblasti mešovite aktivaciono-difuzione kontrole reakcije, koncentracija reaktanta uz elektrodu će se tokom vremena smanjivati dok ne padne na nulu. Rezultat toga je da će sve vreme trajanja pulsa kriva $j - t$ opadati do dostizanja granične difuzione struje. Ukoliko je potencijal E_2 u oblasti difuzione kontrole reakcije, koncentracija reaktanta uz elektrodu će gotovo trenutno pasti na nulu. I u ovom slučaju će gustina struje koja se beleži monotono opadati tokom vremena.¹³⁰

Hronoamperometrija je u ovom radu korišćena kao jedna od metoda za ispitivanje reakcija oksidacije metanola i mravlje kiseline, i to u svrhu donošenja zaključaka o stabilnosti katalizatora. Posmatranjem promene vrednosti gustine struje sa vremenom može se zaključiti koji deo početne aktivnosti katalizator zadržava posle zadanog vremena.

2.5.2. Fizičko-hemijske metode karakterizacije

Fizičko-hemijske metode korišćene za karakterizaciju katalizatora platine na ugljeničnom nosaču uključuju termogravimetrijsku analizu (TGA), rendgensku difrakcionu analizu (XRD), transmisiju elektronsku mikroskopiju (TEM), dok su za bimetalne katalizatore korišćene i energetska disperziona spektroskopija X-zraka (EDXS) i fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS).

2.5.2.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza predstavlja metodu termijske analize u kojoj se posmatra masa uzorka u zavisnosti od temperature, pri čemu je temperatura unapred zadata, obično kao linearno rastuća funkcija vremena. Termogravimetrija je važna analitička metoda koja omogućava praćenje različitih vidova transformacije uzorka vezanih za promenu mase, kao što su gubitak adsorbovane ili strukturne (kristalne) vode, termička razlaganja uz oslobađanje gasovitih ili tečnih isparljivih produkata, sagorevanje u vazdušnoj atmosferi ili vezivanje gasova iz atmosphere u neisparljive produkte.¹³¹ Za svaku jednostepenu neizotermnu reakciju mogu se konstatovati dve karakteristične temperature: temperatura početka T_1 i temperatura završetka reakcije T_2 . Temperatura početka reakcije predstavlja temperaturu na kojoj gubitak mase dostiže osetljivost termovage, dok se temperaturom završetka smatra ona temperatura iznad koje se ne zapaža dalje smanjenje mase, tj. dolazi do potpune konverzije uzorka u

isparljive i neisparljive proizvode. Drugi bitan rezultat je i promena mase, koja se izražava u procentima polazne mase uzorka.

U ovom radu metoda TGA je korišćena za određivanje masenog udela metala u prahu katalizatora, nakon sinteze katalizatora i nanošenja na ugljeničnu podlogu. Dobijene vrednosti su zatim poređene sa nominalnim, čime je stečen uvid u uspešnost sinteze.

2.5.2.2. Rendgenska difrakciona analiza X-zraka

Rendgenska difrakcija X-zraka (X-ray diffraction - XRD) na polikristalnom materijalu je nedestruktivna metoda koja ima široku primenu u karakterizaciji kristalnih materijala. Koristi se za identifikaciju faza, kvantitativnu analizu i analizu strukturnih nesavršenosti, a njena primena je proširena i na nove oblasti kao što su određivanje kristalne strukture i analiza mikrostrukturnih parametara. Različite vrste mikro i nanokristalnih materijala kao što su neorganski i organski materijali, minerali, metali, keramika i kompoziti mogu se analizirati rendgenskom difrakcijom. Pored toga, mogu se analizirati i masivni materijali, tanki filmovi, polikristalni materijali i slično. Količina podataka koji se mogu dobiti ovakvom analizom nekog materijala zavisi od pripreme i karakteristika uzoraka, kompleksnosti njegove strukture, kao i performansi uređaja i uslova snimanja.¹³²

Rendgenski zraci (X-zranci) su elektromagnetni talasi velikih frekvencija i malih talasnih dužina (0,01 – 10 nm), čija energija fotona iznosi od 100 eV do 100 keV. Snop rendgenskog zračenja sa anode pada na kristal, pri čemu dolazi do difrakcije na kristalnim ravnima. Difraktovano zračenje se detektuje na fotografskom filmu ili pomoću detektora, pri čemu se dobijaju podaci o strukturi ispitivanog uzorka. Kako talasna dužina rendgenskog zračenja može biti bliska veličini atoma, ovo zračenje je pogodno za određivanje strukturnog uređenja atoma i molekula različitih materijala. Rendgenski zraci mogu biti proizvedeni pomoću rendgenske cevi ili sinhrotrona. U rendgenskoj cevi zraci nastaju kada usmereni snop elektrona ubrzan prolaskom kroz polje visokog napona, udari u stacionarnu ili rotirajuću anodu.

Tokom interakcije elektrona koji padaju na anodu sa atomima anode, emituje se kontinuirani spektar rendgenskog zračenja, takozvano belo zračenje. Kada napon na cevi dostigne kritičnu vrednost, karakterističnu za metal od koga je napravljena anoda (ekscitacioni potencijal), elektroni koji padaju na anodu imaju dovoljno energije da izbace elektron iz omotača atoma koji grade anodu. Upraznjeno mesto popunjava elektron sa višeg energetskog nivoa. Oslobođena energija predstavlja rendgensko zračenje. Kao anoda se najčešće koriste Cu i Mo. U novije vreme često se koristi i sinhrotron. Sinhrotronsko zračenje nastaje kruženjem elektrona ili pozitrona unutar prstena brzinom bliskoj brzini svetlosti.

Osnovni princip difrakcije definisan je Bragovom (eng. Bragg) jednačinom. Kristal se može posmatrati kao skup paralelnih atomskih ravni na podjednakim međusobnim rastojanjima, sa kojih se rasejanje X-zraka može posmatrati kao njihova refleksija. Snop monohromatskih X-zraka, talasne dužine λ , pada pod uglom θ na niz paralelnih ravni sa međusobnim rastojanjem d . Najveći deo zraka prolazi kroz kristal, a manji deo se odbija o kristalne ravni u kojima su raspoređeni atomi. Odbijeni zraci interferiraju međusobno usled čega dolazi do slabljenja ili pojačanja njihovog intenziteta. Do pojačanja intenziteta dolazi ako su talasi u fazi i ako je ispunjena Bragova jednačina¹³²:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (23)$$

Ako je upadni ugao snopa različit od Bragovog ugla dolazi do destruktivne interferencije i opadanja intenziteta.

Ritveldova (eng. Rietveld) analiza se može koristiti za analizu difraktograma, i omogućava ispitivanje strukture polikristalnih materijala.¹³³

XRD analiza je u ovom slučaju korišćena za određivanje prosečne veličine čestice, konstante rešetke, i strukture površine platine na ugljeničnom nosaču.

2.5.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je tehnika za karakterizaciju materijala na sub-atomskom nivou. Metoda se sastoji u tome da propušta snop

elektrona kroz ultra-tanak uzorak. Uvećana slika objekata se dobija difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Elektronski mikroskop omogućava posmatranje objekata koji su daleko ispod granice vidljivosti optičkim mikroskopom, zahvaljujući tome što se povećanjem energije elektrona njihove de Brojjevske talasne dužine mogu učiniti znatno manjim od talasnih dužina vidljive svetlosti. Red veličine uvećanja elektronskog mikroskopa je 10^6 puta. TEM omogućava ispitivanje topografija čvrstih, neisparljivih materijala, rezultata mehaničke ili neke druge obrade površina, disperznost praškastih materijala, raspored kristala i interkristalnih pukotina metala, legura i kompozitnih materijala, defekata kristalne rešetke, itd.¹³¹

Sam uzorak mora biti dovoljno tanak kako bi propuštao elektrone, ne smanjujući im znatno brzinu. Elektroni koji prođu kroz objekat nose sa sobom informaciju o objektu u obliku intenziteta i faznih razlika, na osnovu čega se posle rekonstruiše lik objekta. Tako se dobije "međulik" objekta koji predstavlja nešto uvećanu sliku objekta. Glavno povećanje se postiže pomoću projekcionog sočiva. U postolju elektronskog mikroskopa smešten je visoko vakuumski sistem kojim se u toku rada mikroskopa na čitavom putu elektronskog snopa održava visoki vakuum. On u ovom sistemu mora postojati kako bi se sprečilo rasipanje elektrona i jonizacija molekula vazduha.

Kada snop elektrona pogodi površinu uzorka dolazi do njihove interakcije sa atomima uzorka i te interakcije podrazumevaju elastične sudare i razne druge gubitke energije neelastičnim sudarima koji mogu da izazovu emisiju fotoelektrona, fluorescenciju X-zraka ili emisiju Ožeovih (eng. Auger) elektrona. Neki elektroni ne menjaju smer u odnosu na upadni snop i bivaju fokusirani u pravcu centralnog zraka upadnog snopa, dok neki elektroni bivaju raštrkani pod određenim uglovima dajući žiže u raznim položajima žižne ravni. Ako se za formiranje lika koriste neskrenuti elektroni radi se o mikroskopiji svetlog polja i tako formiran lik je najsvetliji, jer sadrži i sve elektrone koji nisu bili u interakciji sa uzorkom i ne nose nikakvu informaciju o njemu, čime nepotrebno umanjuju kontrastnost međulika. Zato se često koristi mikroskopija tamnog polja kod koje se

formira lik od elektrona raštrkanih pod određenim uglom koji se fokusiraju u određenoj tački žižne ravni i samo oni formiraju međulik. Slika tamnog polja koja se dobija difrakcijom zraka daje informacije o kristalografskoj strukturi uzorka, dok indukovani X-zraci daju informaciju o sastavu uzorka (EDXS metoda). Za konvencionalnu transmisionu elektronsku mikroskopiju (CTEM) od najvećeg značaja su elastični sudari, jer se na osnovu njih formiraju slike u mikroskopiji svetlog polja (eng. bright field), tamnog polja (eng. dark field) i transmisionoj elektronskoj mikroskopiji visoke rezolucije (High resolution transmission electron microscopy - HRTEM).¹³⁴

U katalizi se TEM najčešće koristi za proučavanje veličine oblika i raspodele veličine čestica sintetizovanih katalizatora. Iz dobijenih slika se može dobiti i procena o stepenu uređenosti i broju defekata na nanometarskoj skali. Skenirajući transmisioni elektronski mikroskop sa dvostruko ispravljenim odstupanjem (eng. double aberration corrected STEM) u ovom radu je omogućio i razmatranje oblika nanočestica i orijentacije atoma na njihovoj površini. Na osnovu toga bilo je moguće povezati elektrohemijske procese sa strukturnim pojavama na površini nanočestica.

2.5.2.4. Energetski disperziona elektronska mikroskopija X-zraka

Hemijsku analizu u skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji ili transmisionoj elektronskoj mikroskopiji moguće je vršiti merenjem energije i distribucije intenziteta signala X-zraka proizvedenih fokusiranim snopom elektrona (focused ion beam - FIB)¹³⁵. Na ovaj način može se vršiti kvalitativna i kvantitativna analiza sastava uzorka. U tom slučaju radi se o energetski disperzionoj spektroskopiji X-zraka (Energy dispersive X-ray spectroscopy - EDXS). X-zraci emitovani od strane atoma predstavljaju karakteristike elementa, a distribucija intenziteta X-zraka predstavlja EDXS spektar na osnovu koga se vrši kvalitativna i kvantitativna analiza sastava uzorka, jer se intenzitet svakog vrha u dobijenom spektru može povezati sa količinom određenog elementa u uzorku.³⁰ Kvalitativna analiza može se predstaviti EDXS mapama, na kojima se jasno razlikuju prisutni elementi.

Moderni TEM uređaji su u stanju da odrede čak i lokalni sastav pojedinačnog nanokristala.

2.5.2.5. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka

Najviše korišćena elektronska spektroskopija za ispitivanje elementarnog sastava površinskog sloja (1-10 nm) čvrstih uzoraka je fotoelektronska spektroskopija X zraka (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS), poznata i kao elektronska spektroskopija za hemijsku analizu (Electron spectroscopy for chemical analysis - ESCA). Sastav površine materijala je od izuzetne važnosti za elektrohemijske primene, s obzirom na to da se elektrohemijski procesi odigravaju na granici faza elektroda|elektrolit. Interakcija dve faze koje su u kontaktu zavisi od fizičkih karakteristika površina koje su u kontaktu. Na ove karakteristike utiče to koji su elementi prisutni kao i na koji način su međusobno vezani. Široka primena XPS metode zasnovana je na njenim sledećim odlikama¹³⁶: mogućnosti da kvantifikuje elementarni sastav površinskog sloja debljine do 10 nm bilo kog čvrstog uzorka, pri čemu je moguće detektovati bilo koji element osim H i He, iznad granice od 0,05 %; mogućnosti analize hemijskog okruženja detektovanih atoma, odnosno prisutnih veza; relativno jednostavnoj pripremi uzoraka i prikupljanja podataka. Osnovna prednost ove tehnike u odnosu, na primer, na transmisiju elektronsku mikroskopiju, je upravo u analizi hemijskog okruženja atoma. Kombinovanje tehnika TEM i EDS takođe daje mogućnost detaljnijeg ispitivanja sastava uzorka, međutim, to se ne smatra površinskom tehnikom u pravom smislu, s obzirom na to da je dubina sloja koji se analizira oko 1 μm ¹³⁶.

Do stvaranja fotoelektrona dolazi praktično u jednom stupnju, gde elektron iz omotača atoma/jona biva izbačen fotonom. Mogućnost XPS uređaja da kvantitativno oceni elementarni sastav i prisutne veze određuju dva parametra: površinska specifičnost – mogućnost razlikovanja signala površinskog sloja i podsloja; osetljivost – mogućnost detekcija signala od interesa uprkos ograničenju u vidu male zapremine. XPS prikuplja podatke zahvaljujući upućenom snopu fotona (X zraka) koji obezbeđuje emisiju elektrona iz sloja omotača bliskog jezg

atoma/jona. Kao rezultat se meri energija emisije elektrona, na osnovu čega se prepoznaje vrsta atoma/jona od kojih potiču ovi elektroni¹³⁶.

Ova tehnika je od izuzetnog značaja za karakterizaciju bimetalnih katalizatora jer je moguće odrediti elementarni sastav ali i međusobnu vezu elemenata u uzorku (da li formiraju leguru, intermetalno jedinjenje, i slično).

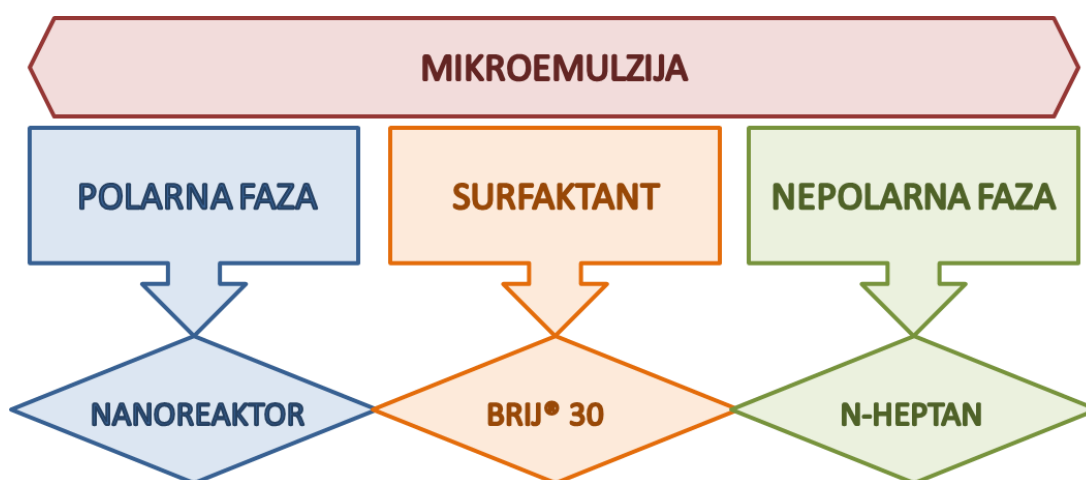
3. Eksperimentalni deo

Eksperimentalni deo disertacije je obuhvatio sintezu nanostruktuiranih katalizatora na ugljeničnom nosaču, njihovu karakterizaciju elektrohemijskim i fizičko-hemijskim metodama, a ispitivane su i njihove katalitičke osobine u reakcijama oksidacije mravlje kiseline i metanola. Sintetizovane su dve vrste katalizatora mikroemulzionim postupkom, sa određenim izmenama u samoj proceduri, i to nanočestice Pt različitog oblika, zavisno od upotrebljene količine aditiva, i PtAu nanočestice, gde je ispitivan uticaj uslova sinteze na strukturne i morfološke karakteristike bimetalnog katalizatora. Na ta dva načina (kontrolom oblika Pt nanočestica i dodatkom Au kao drugog elementa) uticano je na katalitičke osobine katalizatora u pomenutim reakcijama.

3.1. Sinteza katalizatora

Sinteza katalizatora vršena je mikroemulzionim postupkom, predloženim od strane Solla-Gullon i saradnika³² sa određenim izmenama u proceduri sinteze, pri

čemu vodenu fazu predstavlja vodeni rastvor prekursora metala koji može da sadrži aditiv (HCl), nepolarnu fazu predstavlja n-heptan, dok granicu faza čini surfaktant polietilenglikol-dodeciletar, odnosno BRIJ® 30. Sistem voda | polietilenglikol-dodeciletar (BRIJ® 30) | n-heptan (Sl. 22) predstavlja mikroemulziju u kojoj je vodena faza dispergovana u nepolarnoj (n-heptanu), pri čemu micela koje sadrže rastvor prekursora predstavljaju zapravo takozvane nanoreaktore, jer unutar samih micela dolazi do odigravanja redukcije metala, nakon dodatka redukcionog sredstva.



Sl. 22. Ilustracija faza mikroemulzije

Dakle, kako bi se formirala stabilna mikroemulzija, neophodno je da zapremina korišćenog surfaktanta čini 16,5% ukupne zapremine mikroemulzije, dok je veličina micela, odnosno nanoreaktora, određena molskim odnosom vodene faze i surfaktanta, koji iznosi $\omega_0 = 3,8$. Formiranje mikroemulzije započinje mešanjem vodene faze i surfaktanta u trajanju od 10 min, nakon čega se dodaje n-heptan, i mešanje nastavlja tokom još 20 min. Ceo postupak se sprovodi na magnetnoj mešalici, u pogodnom staklenom sudu. Nakon formiranja mikroemulzije, u sud se dodaje redukciono sredstvo u velikom višku. Kao redukciono sredstvo korišćen je natrijum-borhidrid (NaBH_4). Radi postizanja manje veličine čestica, redukciono sredstvo je dodato u većoj količini u odnosu na raniju praksu. Reakcija redukcije odigrava se uz mešanje tokom nekoliko minuta, i prati je izdavanje gasa H_2 kao i promena boje rastvora. Kada je reakcija završena, što se registruje potpunom promenom boje, i prestankom izdvajanja gasa, u mikroemulziju se dodaje

ugljenični nosač Vulcan XC-72R u prahu, u količini potrebnoj za sintezu katalizatora sa određenim udelom metala. Nakon višesatnog mešanja dodaje se aceton kako bi izazvao destabilizaciju micela u mikroemulziji, i precipitaciju katalizatora. Katalizator se ostavlja preko noći u reakcionom sudu, kako bi došlo do potpune precipitacije taloga na dno suda. Celokupan postupak sinteze odvija se na sobnoj temperaturi. Dodatak ugljeničnog nosača tokom sinteze predstavlja izmenu u proceduri. Naime, upotreba ugljeničnog nosača je poželjna u katalizi radi stabilizacije čestica i povećanja njihove elektrohemijski aktivne površine, zahvaljujući dispergovanosti čestica na nosač razvijene površine. Takođe, upotrebom nosača omogućava se čišćenje nanočestica na hidrofobnim membranskim filterima od politetrafluoroetilena (PTFE), veličine pora 0,05 μm , čime je moguće daleko uspešnije čišćenje od korišćenog surfaktanta, nego u slučaju samih nanočestica za koje je veličina pora filtera prevelika i koje se čiste ponavljanjem dodavanja acetona i dekantovanjem rastvora. Nakon što sva količina formiranog katalizatora pređe u talog, višak rastvora se dekantuje, i sledi nekoliko faza čišćenja taloga od korišćenog surfaktanta (BRIJ® 30):

- ispiranje acetonom, na membranskim filterima pomoću vakuum pumpe
- ispiranje vodom na membranskim filterima pomoću vakuuma, postupak se ponavlja sve do prestanka pojave pene koja je posledica prisustva surfaktanta u katalizatoru
- sušenje praha u peći na 160°C u atmosferi N_2

Postupak čišćenja je od izuzetne važnosti za katalizator, jer je ovaj način uklanjanja surfaktanta omogućio upotrebu katalizatora bez dodatnog elektrohemijskog tretmana (eng. as prepared), što odgovara uslovima pri eventualnoj upotrebi katalizatora u gorivnom spregu. Ovako dobijen prah katalizatora spreman je za dalju elektrohemijsku i fizičko-hemijsku karakterizaciju.

3.1.1. Sinteza Pt katalizatora kontrolisanog oblika

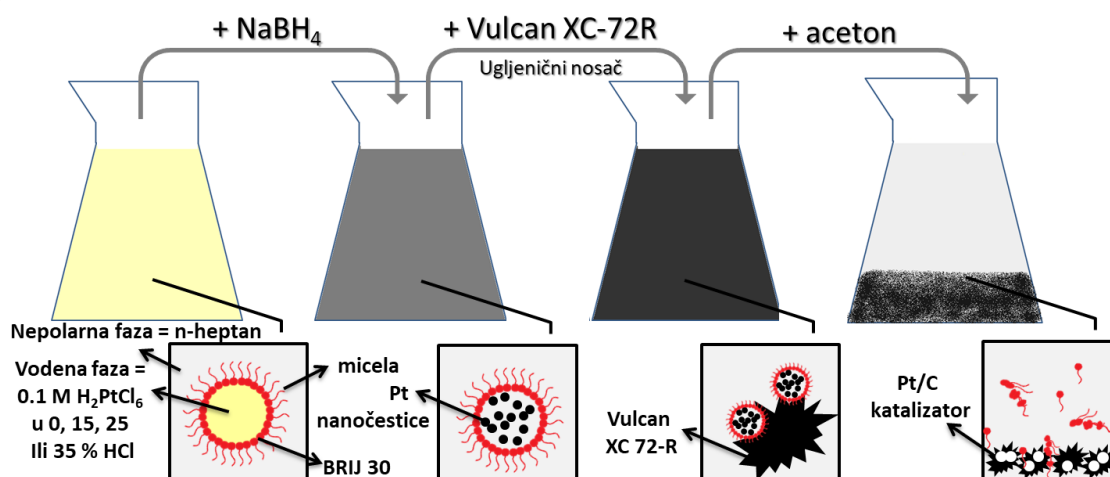
Za sintezu Pt nanočestica kontrolisanog oblika primenjen je gore opisani postupak. Kao prekursor korišćena je hloroplatinaasta kiselina H_2PtCl_6 , čiji vodeni rastvor uz dodatak aditiva HCl čini vodenu fazu mikroemulzije. Sastav vodene faze, odnosno sadržaj aditiva, je variran kako bi se proizvele promene u obliku nanočestica. Za vodenu fazu su korišćena četiri rastvora zapremine $1,0 \text{ cm}^3$ sa različitim sadržajem HCl:

- 0,1 M H_2PtCl_6 u ultra čistoj vodi (0% HCl)
- 0,1 M H_2PtCl_6 u 15 % HCl
- 0,1 M H_2PtCl_6 u 25 % HCl
- 0,1 M H_2PtCl_6 u 35 % HCl

Nanočestice Pt su dobijene redukcijom H_2PtCl_6 pomoću redukcionog sredstva NaBH_4 , u mikroemulzionom sistemu voda|polietilenglikol-dodeciletar (BRIJ® 30)|n-heptan. U mikroemulziju je dodato 0,1 g NaBH_4 , a nakon redukcije dodata je i količina ugljeničnog nosača Vulcan XC 72-R potrebna za formiranje katalizatora sa 20 % Pt na nosaču. Postupak sinteze završava se prethodno opisanom procedurom čišćenja praha katalizatora od organskih materija koje blokiraju njegovu površinu. Proces sinteze, sa predstavljenom promenom boje rastvora tokom sinteze ilustrovan je na Sl. 23.

Na ovaj način sintetizovana su četiri platinska nanokatalizatora na ugljeničnom nosaču, Pt/C, koji će zavisno od sadržaja aditiva u daljem tekstu biti označeni kao:

- Pt/C(0%HCl)
- Pt/C(15%HCl)
- Pt/C(25%HCl)
- Pt/C(35%HCl)



Sl. 23. Ilustracija postupka sinteze Pt/C katalizatora

Tabela 5 prikazuje sastave mikroemulzija korišćenih za sintezu svakog od navedenih katalizatora. Njihova svojstva, i pre svega uticaj prisustva HCl na strukturu i morfologiju ispitani su elektrohemijским i fizičko-hemijским metodama.

Tabela 5. Sastavi mikroemulzija za sintezu Pt/C katalizatora

Katalizator	Sastav vodene faze	Zapremina vodene faze / ml	Zapremina surfaktanta (BRIJ® 30) / ml	Zapremina nepolarne faze (n-heptan) / ml	Zapremina mikroemulzije / ml	Masa redukcionog sredstva NaBH ₄ / g	Masa ugljeničnog nosača (Vulcan XC-72R) / mg
Pt/C (0%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ u ultra čistoj vodi	1,0	11,4	55,6	67,0	0,2	80
Pt/C (15%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ u 15%HCl						
Pt/C (25%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ u 25% HCl						
Pt/C (35%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ u 35% HCl						

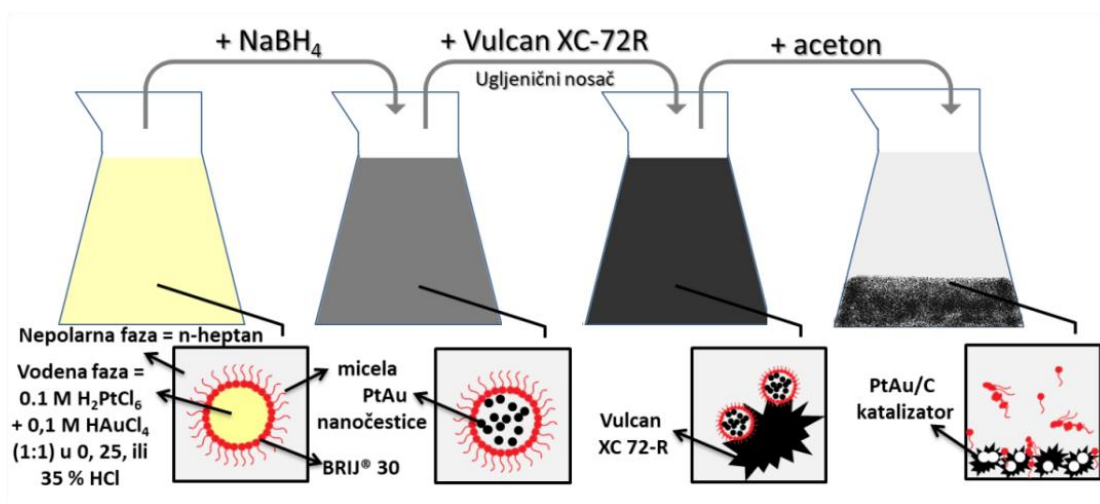
3.1.2. Sinteza bimetalnih PtAu katalizatora

Za sintezu bimetalnih PtAu/C katalizatora korišćene su dve procedure: simultana i sukcesivna redukcija.

Simultana redukcija

Pod simultanom redukcijom podrazumeva se da vodenu fazu mikroemulzije čini vodeni rastvor koji sadrži prekursore oba metala. Kao prekursor platine korišćena je hloroplatinasta kiselina, kao i kod Pt nanočestica kontrolisanog oblika, dok je kao prekursor zlata korišćena hloroaurinska kiselina HAuCl_4 . Dakle, procedura opisana za Pt katalizatore je u ovom slučaju nepromenjena, osim što vodenu fazu čini rastvor koji sadrži prekursore oba metala (u molskom odnosu 1:1). Postupak je ilustrovan na Sl. 24, dok Tabela 6 daje sastave mikroemulzija. Sintetizovana su tri katalizatora, koji će u nastavku disertacije biti obeleženi kao:

- PtAu/C_{SIM}(0%HCl)
- PtAu/C_{SIM}(25%HCl)
- PtAu/C_{SIM}(35%HCl)



Sl. 24. Ilustracija postupka sinteze PtAu/C katalizatora simultanom redukcijom prekursora

Tabela 6. Sastavi mikroemulzija za sintezu PtAu/C katalizatora simultanom redukcijom prekursora

Katalizator	Sastav vodene faze	Zapremina vodene faze / ml	Zapremina surfaktanta (BRIJ® 30) / ml	Zapremina nepolarne faze (n-heptan) / ml	Zapremina mikroemulzije / ml	Masa redukcionog sredstva NaBH ₄ / g	Masa ugljeničnog nosača (Vulcan XC-72R) / mg
PtAu/C _{SIM} (0%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ + 0,1M HAuCl ₄ (1:1) u ultra čistoj vodi	1,0	11,4	55,6	67,0	0,2	80
PtAu/C _{SIM} (25%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ + 0,1M HAuCl ₄ (1:1) u 25% HCl						
PtAu/C _{SIM} (35%HCl)	0,1 M H ₂ PtCl ₆ + 0,1M HAuCl ₄ (1:1) u 35% HCl						

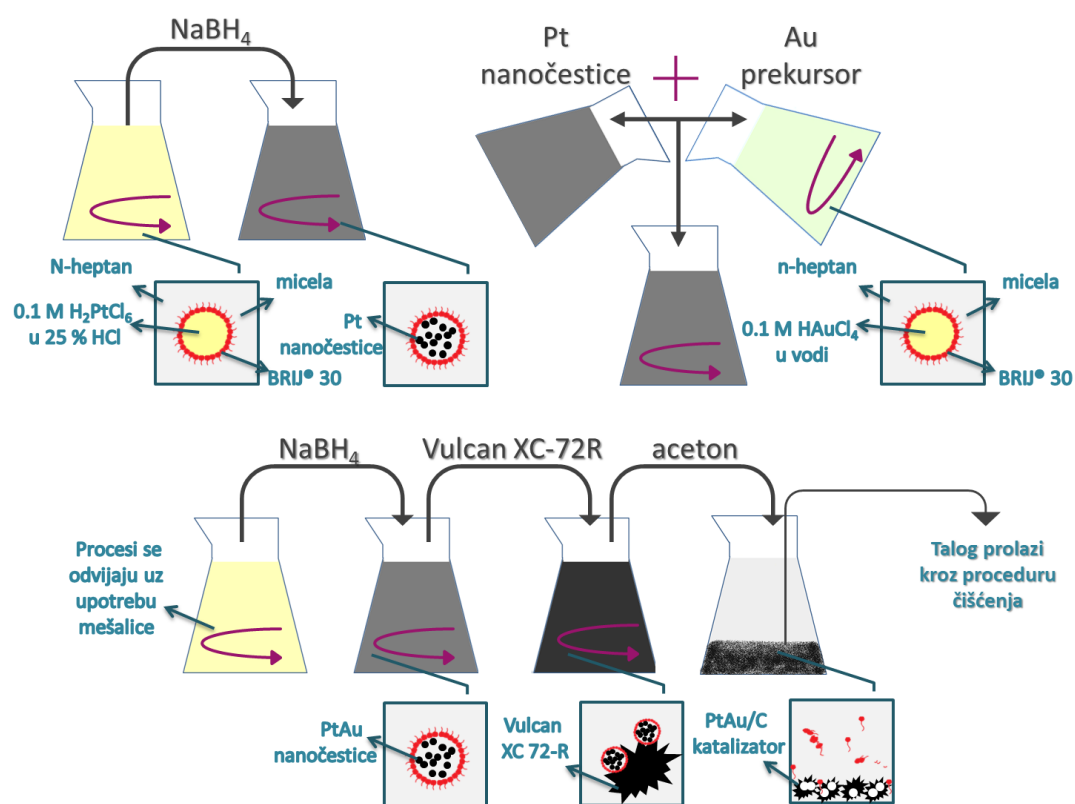
Dodatkom HCl oponašani su uslovi korišćeni za Pt/C uzorke, osim što nije sintetizovan katalizator sa 15% HCl, s obzirom na to da u slučaju Pt/C katalizatora nije uočena dovoljno značajna razlika između Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl).

Sukcesivna redukcija

Sukcesivna redukcija odigrava se po nešto izmenjenoj proceduri koja je prikazana na Sl. 25. Naime, formiraju se dve mikroemulzije, od kojih jedna sadrži prekursor platine, a druga prekursor zlata. Zatim se u mikroemulziju sa prekursorom platine doda redukciono sredstvo i formiraju nanočestice platine. Sledeći korak je mešanje dve mikroemulzije: jedne sa nanočesticama platine i druge sa prekursorom zlata. U sjedinjenu mikroemulziju se ponovo dodaje redukciono sredstvo radi redukcije zlata, a zatim nastavlja ostatak ranije ustanovljene procedure stavljanja katalizatora na nosač i čišćenja dobijenog praha.

Prekursor platine rastvoren je u 25% HCl, a prekursor zlata u ultračistoj vodi, Millipore 18 MΩ cm (Tabela 7), jer su primenjeni uslovi koji su se pokazali kao optimalni u prethodnim sintezama. Molski odnos prekursora je takođe 1:1. Na ovaj način dobijen je PtAu/C katalizator sukcesivnom redukcijom prekursora, koji će u daljem tekstu disertacije biti označen kao:

- PtAu/C_{SUK}(25%HCl)



Sl. 25. Ilustracija postupka sinteze PtAu/C katalizatora sukcesivnom redukcijom prekursora

Tabela 7. Sastavi mikroemulzija za sintezu PtAu/C katalizatora sukcesivnom redukcijom prekursora

Katalizator	Sastav vodene faze	Mikroemulzija	Zapremina vodene faze / ml	Zapremina surfaktanta (BRU® 30) / ml	Zapremina nepolarne faze (n-heptan) / ml	Zapremina mikroemulzije / ml	Masa redukcionog sredstva NaBH ₄ / g	Sjedinjena mikroemulzija	
								m (NaBH ₄) / g	m (Vulcan XC-72R) / mg
PtAu/C _{SUK}	0,1 M H ₂ PtCl ₆ u 25% HCl	MIK(Pt)	0,5	5,6	27,8	33,9	0,1		
	0,1M HAuCl ₄ u ultra čistoj vodi	MIK(Au)	0,5	5,6	27,8	33,9	/	0,1	80

Tokom sinteza korišćene su hemikalije isključivo visoke čistoće. Opisanih osam katalizatora (Pt/C(0%HCl), Pt/C(15%HCl), Pt/C(25%HCl), Pt/C(35%HCl), PtAu/C_{SIM}(0%HCl), PtAu/C_{SIM}(25%HCl), PtAu/C_{SIM}(35%HCl), PtAu/C_{SUK}(25%HCl) karakterisani su fizičko-hemijskim i elektrohemijjskim metodama, i ispitane su njihove katalitičke sposobnosti u reakciji oksidacije mravlje kiseline i metanola.

3.2. Fizičko-hemijska karakterizacija katalizatora

Sintetizovani Pt/C katalizatori karakterisani su sledećim fizičko-hemijskim metodama:

- termogravimetrijskom analizom (TGA) kojom je ispitivan ukupan sadržaj metala na nosaču
- difrakcijom X-zraka (XRD)
- transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i transmisionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM)

dok su PtAu/C katalizatori pored navedenih metoda ispitivani i sledećim tehnikama radi detekcije prisutnih elemenata i ispitivanja njihovog udela i prisutnih veza u uzorku:

- energetskom disperzionom mikroskopijom X-zraka (EDXS) i
- fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka (XPS)

čiji su osnovni principi izloženi u teorijskom delu disertacije.

3.2.1. TGA analiza

Termogravimetrijska analiza je za svaki od uzoraka izvedena u atmosferi vazduha, pri protoku $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, u opsegu temperature od 30 do 800°C . Korišćen je SDT Q600 TG DSC instrument (TA instruments). Uzorci, mase manje od 10 mg, zagrevani su brzinom od $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.2. XRD analiza

Struktura i veličina čestica sintetizovanih praškastih katalizatora na ugljeničnom nosaču dobijena je korišćenjem X-Pert difraktometra X-zraka (PANalytical, Netherlands) koji je opremljen sa $\text{CuK}\alpha$ izvorom koji radi u Bragg-Brentano geometriji na 40 kV i 30 mA. XRD spektri su određivani u 2θ opsegu sa korakom skeniranja od $0,05^\circ$ u vremenu od 30 s po koraku. Za dobijanje podataka korišćen je TOPAS V3 program koji za obradu dobijenih podataka koristi Rietveld analizu.¹³⁷ Analiza Pt/C katalizatora metodom XRD rađena je u CEST centru u Beču, Austrija (Center for Electrochemical Surface Technology), dok je analiza PtAu/C uzoraka rađena na istom instrumentu na AGH Univerzitetu u Krakovu, Poljska (AGH University of Science and Technology)

3.2.3. (HR)TEM / EDXS analiza

Sintetizovani uzorci ispitani su na FEI TITAN³ Themis 60-300 TEM mikroskopu sa dvostruko ispravljenim odstupanjem (double aberration corrected TEM) i Super-X sistemom za energetska disperzionu elektronsku mikroskopiju (EDXS) kontrolisanom pomoću Bruker Esprit softvera. Uzorci su naneti na Holey

ugljenične rešetke i ispitani CTEM (conventional transmission electron microscopy) i STEM (scanning transmission electron microscopy) modulima, na radnom naponu od 200 kV. Ovaj deo merenja izveden je u Centru za nanoanalizu i elektronsku mikroskopiju u Erlangenu, Nemačka (Center for Nanoanalysis and Electron Microscopy - CENEM), kao i na Univerzitetu u Kaliforniji (Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California).

3.2.4. XPS analiza

XPS analiza bimetalnih uzorka rađena je u sistemu sa ultravisokim vakuumom ($3 \cdot 10^{-10}$ mbar) i hemisferičnim analizatorom (SES R4000, GammaData Scienta). MgK α izvor incidentne energije od 1256,6 eV korišćen je da prouzrokuje eksitaciju jezgra. Spektrometar je kalibrisan po ISO 15472:2001 standardu. Rezolucija energije sistema, merena u punoj širini na polumaksimumu (FWHM) za Ag 3d $_{5/2}$ liniju ekscitacije iznosi 0,9 eV. Pre analize praškasti uzorak je utisnut u foliju od indijuma. Površina uzorka za analizu je oko 3 mm². Tokom merenja nije detektovano oslobađanje gasa niti promene u sastavu uzorka. CasaXPS 2.3.12 softver je korišćen za analizu XPS spektra. Pozadina spektra je aproksimirana Shirley profilom. Dekonvolucija spektra na minimalan broj komponenti izvršena je primenom krivih oblika tipa Voigt (70:30 Gaussian/Lorentzian). Analitička dubina XPS metode procenjena je na 10.2 nm. Računska analiza vršena je QUASES-IMFP-TPP2M Ver 2.2 softverom prema logaritmu preloženom od strane Tanuma i saradnika¹³⁸. Ovom procenom uzima se u obzir oko 95% fotoelektrona emitovanih sa površine uzorka. Eksperimentalna greška XPS analize procenjena je na $\pm 3\%$. XPS analiza uzoraka urađena je na AGH Univerzitetu u Krakovu, Poljska (AGH University of Science and Technology)

3.3. Elektrohemijaska merenja

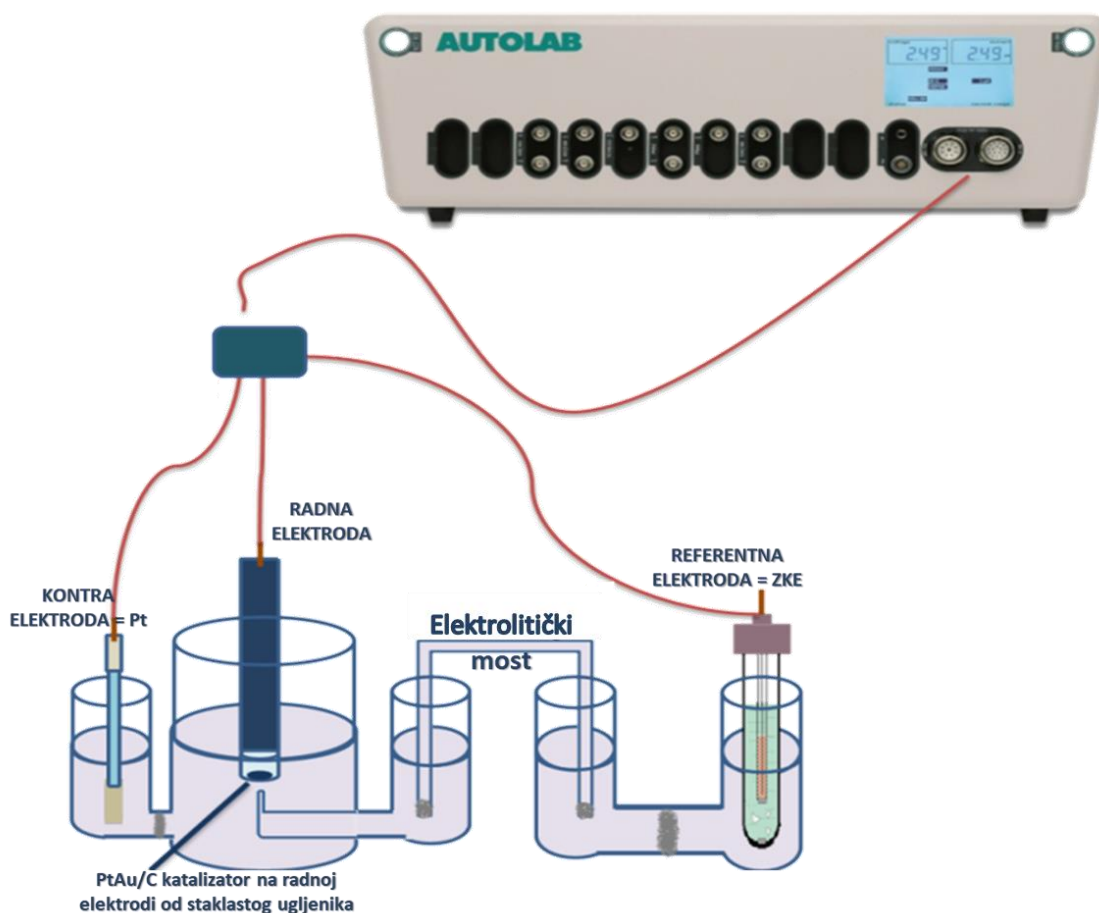
Svi elektrohemijaski eksperimenti rađeni su u trodelnoj elektrohemijaskoj ćeliji, pomoću AUTOLAB potencioštata. Ova aparatura prikazana je na Sl. 26. Kao osnovni elektrolit korišćena je 0,5 M H₂SO₄, radnu elektrodu predstavlja disk od staklastog ugljenika prečnika 5 mm sa tankim slojem katalizatora impregniranim Nafionom, dok je pomoćna elektroda Pt žica. Kao referentna elektroda u sistemu korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) i sve vrednosti potencijala prikazane u rezultatima i diskusiji izražene su u odnosu na ZKE. Potencijal ove elektrode u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu iznosi 0,244 V na 25°C.

Priprema suspenzije katalizatora

Suspenzija katalizatora sastoji se iz 2 mg praha katalizatora i 50 µl Nafiona po 1 ml ultračiste vode (Millipore, 18 MΩ cm). Priprema se vrši suspendovanjem u ultrazvučnom kupatilu tokom 1 h. Suspenzija se tretira u ultrazvučnom kupatilu i pre svakog eksperimenta 30min.

Priprema elektrode od staklastog ugljenika

Priprema radne elektrode uključuje mehaničko čišćenje površine staklastog ugljenika (površina iznosi 0,196 cm²) na brusnim papirima različite finoće, od 400 do 2000, zatim poliranje na pastama Al₂O₃ granulacije 1, 0,3, 0,05 µm nanetim na filc, čišćenje ostataka paste ultračistom vodom (Millipore 18 MΩ cm) u ultrazvučnom kupatilu, i nanošenje 10 µl suspenzije koja sadrži katalizator. Suspenzija se suši na elektrodi 90 min na vazduhu pod svetlom volframove sijalice, nakon čega su elektrode spremne za upotrebu u elektrohemijaskom sistemu.



Sl. 26. Ilustracija korišćenog elektrohemijskog sistema

3.3.1. Elektrohemijska karakterizacija

Ciklična votometrija u osnovnom elektrolitu

Na svakom od katalizatora najpre su snimani ciklični voltamogrami u osnovnom elektrolitu, brzinom promene potencijala od 50 mV s^{-1} . U slučaju Pt/C katalizatora voltamogrami su snimani u oblasti potencijala od $-0,2$ do $0,55 \text{ V}$ prema ZKE koja obuhvata takozvanu vodoničnu oblast i oblast dvojnog sloja. Anodna granica je postavljena tako da ne dođe formiranja oksida kako ne bi došlo do narušavanja strukture površine platine. Nakon tri ovako snimljena ciklusa elektroda se i dalje

može smatrati netretiranom elektrodom, pa je naredni korak oksidacija adsorbovanog CO u cilju određivanja površine elektrode. Na PtAu/C katalizatorima voltamogrami su snimani u oblasti potencijala od -0,2 do 1,0 V prema ZKE, obuhvatajući i oblast oksida, kako bi se ispitalo u kojoj meri je vidljiv doprinos zlata. Zbog toga je anodna granica produžavana i do 1,2 V, pa i do 1,4 V. Kao netretirani katalizatori uzimani su uzorci nakon snimanja 3 ciklusa u osnovnom elektrolitu do 1,0 V. Na osnovu oblika cikličnih voltamograma razmatrana je struktura površine čestica.

Oksidacija adsorbovanog CO

CO je adsorbovan u posebnoj ćeliji na potencijalu od -0,2 V prema ZKE tokom 5 min, nakon čega je snimljen voltamogram oksidacije adsorbovanog sloja u oblasti potencijala od -0,2 do 1,0 V prema ZKE. Naredni ciklus snimljen u istoj oblasti potencijala predstavlja kompletan voltamogram katalizatora. Sniman je i treći ciklus, kao dokaz da je sav CO sklonjen sa površine (poklapanje drugog i trećeg ciklusa ukazuje na čistu površinu). Voltamogrami snimljeni na svakom od Pt/C katalizatora su poređeni međusobno, kao i sa voltamogramima snimljenim na niskoindeksnim monokristalima Pt, dok su voltamogrami snimljeni na PtAu/C katalizatorima poređeni sa Pt/C katalizatorima sintetizovanim pod ekvivalentnim uslovima sinteze (istog sadržaja aditiva). Brzina promene potencijala tokom ovog eksperimenta iznosi takođe 50 mV s^{-1} .

Elektrohemijski tretman površine

Netretirane elektrode kojima je pomoću oksidacije CO_{ads} određena elektrohemijski aktivna površina su zatim ciklizirane u istom intervalu potencijala (-0,2 do 1,0 V) do postizanja stacionarnog voltamograma ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). Na kraju ovog eksperimenta ponovljena je adsorpcija i oksidacija CO kako bi se ispitaio uticaj cikliziranja na strukturu površine katalizatora.

Dakle, procedura elektrohemijske karakterizacije katalizatora obuhvata navedene korake u sledećem redosledu:

- Ciklični voltamogram u osnovnom elektrolitu (3 ciklusa)
- Oksidacija CO_{ads} (3 ciklusa)
- Cikliziranje potencijala (~30 ciklusa)
- Oksidacija CO_{ads} (3 ciklusa)

Oksidacija amonijaka

Oksidacija amonijaka korišćena je za karakterizaciju Pt/C katalizatora. Kako se ova reakcija odvija isključivo na (100) ravnima Pt (poglavlje 2.4.2), ovaj eksperiment je izvođen kako bi se utvrdila zavisnost udela (100) ravni od korišćene količine aditiva (HCl). Z razliku od ostalih elektrohemijskih merenja, oksidacija amonijaka je rađena u alkalnoj sredini, gde je kao elektrolit korišćen 0,1 M NaOH, sa dodatkom 0,3 M NH₄OH. Slično kao kod oksidacije CO, nakon voltamograma u osnovnom elektrolitu i dodatka amonijaka snimana su 3 voltamograma brzinom promene potencijala od 50 mV s⁻¹.

Određivanje elektrohemijski aktivne površine katalizatora

Elektrohemijski aktivna površina (EAP) Pt/C katalizatora dobijena je na osnovu izračunate količine naelektrisanja iz voltamograma oksidacije CO_{ads} snimljenih na netretiranim katalizatorima, uzimajući da je količina naelektrisanja potrebna za oksidaciju monosloja CO 420 μC cm⁻².¹¹⁴

U slučaju PtAu/C katalizatora, elektrohemijski aktivna površina dobijena je na osnovu strujnog vrha redukcije oksida Pt, zabeleženog na cikličnom voltamogramu snimljenom u osnovnom elektrolitu na netretiranom katalizatoru, podrazumevajući da razmenjena količina naelektrisanja po monosloju oksida Pt iznosi 440 μC cm⁻².⁸⁹

Ovako izračunate EAP korišćene su u proračunu gustina struja prikazanih u rezultatima.

3.3.2. Elektrohemijska oksidacija malih organskih molekula

Reakcije oksidacije mravlje kiseline i metanola ispitivane su na svim sintetizovanim katalizatorima u elektrohemijskoj ćeliji sa Sl. 26., u 0,5 M CH₃OH u 0,5 M H₂SO₄, odnosno 0,5 M HCOOH u 0,5 M H₂SO₄, metodama ciklične voltametrije i hronoamperometrije.

Metanol je prvo adsorbovan iz navedenog rastvora (0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M CH₃OH) tokom 5 min na - 0,2 V prema ZKE, a potom je svaka elektroda ciklizirana u intervalu potencijala od 0,2 do 0,9 V prema ZKE tokom 100 ciklusa kako bi se pored početne aktivnosti katalizatora ispitala i njegova stabilnost. Oksidacija mravlje kiseline takođe je ispitana u istom intervalu potencijala, tokom 100 ciklusa, bez prethodne adsorpcije.

Nakon 100 ciklusa oksidacije malih organskih molekula na elektrodama je adsorbovan CO kako bi se ispitaio uticaj reakcije na površinu elektrode. Ovi eksperimenti su izvedeni na netretiranim elektrodama, ali i na elektrodama na kojima je izveden ceo postupak elektrohemijske karakterizacije (poglavlje 3.3.1), dakle na elektrohemijski tretiranim površinama, po sledećim procedurama:

- Ciklična voltametrija u osnovnom elektrolitu (3 ciklusa)
- Oksidacija CH₃OH ili HCOOH (100 ciklusa)
- Oksidacija CO_{ads} (3 ciklusa)

Ili:

- Ciklična voltametrija u osnovnom elektrolitu (3 ciklusa)
- Oksidacija CO_{ads} (3 ciklusa)
- Cikliziranje potencijala (~30 ciklusa)
- Oksidacija CO_{ads} (3 ciklusa)
- Oksidacija CH₃OH ili HCOOH (100 ciklusa)
- Oksidacija CO_{ads} (3 ciklusa)

Na ovaj način ispitana je aktivnost i stabilnost katalizatora na netretiranim i elektrohemijski tretiranim elektrodama cikličnom voltametrijom.

Stabilnost katalizatora ispitana je hronoamperometrijom. *I-t* krive snimane su na potencijalu od interesa za gorivni spreg, $E = 0,2 \text{ V}$ prema ZKE, tokom 30 min u navedenim elektrolitima.

4. Rezultati i diskusija

U ovom poglavlju izloženi su, analizirani i objašnjeni svi relevantni rezultati dobijeni opisanim eksperimentalnim tehnikama. Kako su sintetizovane dve grupe katalizatora, Pt/C i PtAu/C, najpre su prikazani rezultati dobijeni za Pt/C katalizatore kontrolisanog oblika. Razmatran je uticaj aditiva na oblik čestica, kao i uticaj oblika na katalitičke osobine ovih katalizatora u reakcijama oksidacije mravlje kiseline i metanola. Zatim su dati rezultati dobijeni za PtAu/C katalizatore, gde je razmatran njihov sastav, veze između dva metala, struktura i morfologija čestica, kao i uticaj dodatka drugog elementa na katalitičke osobine katalizatora u pomenutim reakcijama.

4.1. Pt/C katalizatori kontrolisanog oblika

Cilj istraživanja vezanog za Pt/C katalizatore bio je da se sintetizuju katalizatori sa vrlo malim česticama, i to različitog oblika. Četiri Pt/C katalizatora sintetizovana su pod uslovima datim u eksperimentalnom delu disertacije (poglavlje 3.1.1). U nastavku je izložena njihova fizičko-hemijska karakterizacija i elektrohemijska karakterizacija, a zatim su pokazane i njihove katalitičke osobine za reakcije oksidacije malih organskih molekula.

4.1.1. Fizičko-hemijska karakterizacija

4.1.1.1. TGA analiza

Termogravimetrijskom analizom ispitan je udeo metala u prahu katalizatora. Nominalni udeo, naveden u eksperimentalnom delu je 20% Pt na ugljeničnom nosaču, dok

Tabela 8 prikazuje udeo platine u svakom od uzoraka dobijen TGA analizom.

U slučaju katalizatora bez aditiva, odnosno sa najvišim sadržajem aditiva, Pt/C(0%HCl) i Pt/C(35%HCl) udeo platine odgovara nominalnom. U slučaju Pt/C(15%HCl) prisutan je manji gubitak platine, dok je kod Pt/C(25%HCl) udeo platine veći od nominalnog, pretpostavlja se usled određenog gubitka ugljeničnog nosača tokom sinteze prouzrokovanog zaprljanošću surfaktantom.

Tabela 8. Udeo platine u prahu katalizatora dobijen TGA analizom¹¹⁶

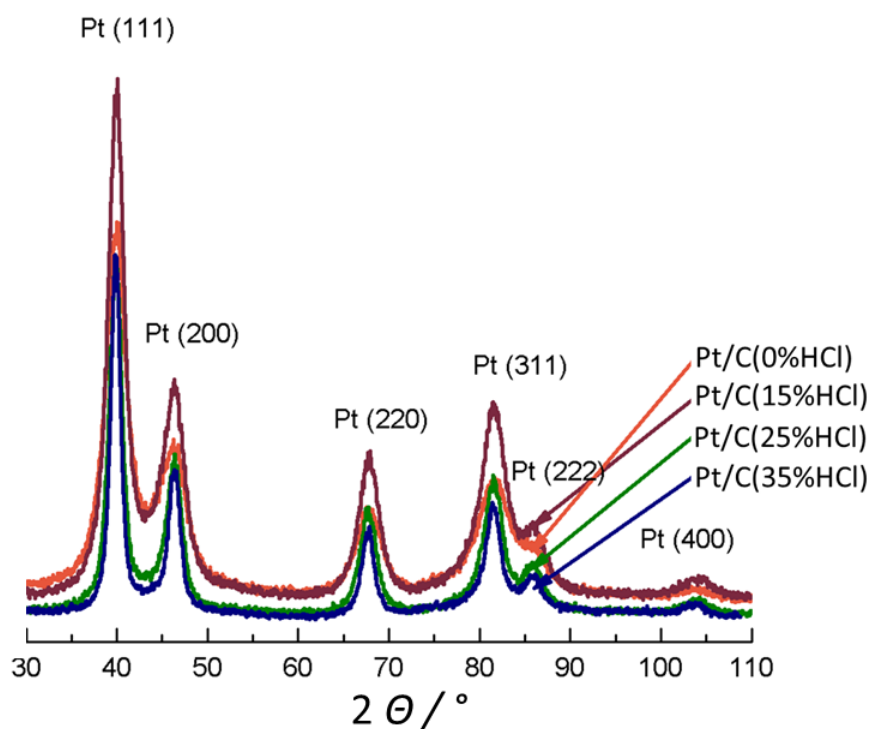
Katalizator	Pt/C(0%HCl)	Pt/C(15%HCl)	Pt/C(25%HCl)	Pt/C(35%HCl)
Udeo Pt / %	19,69	16,06	33,94	19,67

Rezultati TGA analize korišćeni su pri proračunu prisutne količine katalizatora na elektrodi i izračunavanju specifične elektrohemijski aktivne površine, odnosno površine Pt po jedinici mase.

4.1.1.2. XRD analiza

Difraktogrami ispitivanih uzoraka prikazani su na Sl. 27, dok Tabela 9 prikazuje rezultate Ritveldove analize. Tekstura površine, odnosno relativni doprinosi ravni određenih atomskih orijentacija, dobijeni su poređenjem intenziteta pikova za svaku od atomskih orijentacija na difraktogramima. Veličina čestica je izuzetno mala, i raste sa porastom udela HCl u sintezi. Difraktogrami potvrđuju dominantno prisustvo niskoindeksnih ravni, sa pretežnim udelom (110) ravni na površini.

Analizom prikazanih difraktograma uočava se razlika između katalizatora sa niskim i sa visokim sadržajem aditiva. Na svakom difraktogramu uočavaju se difrakcioni maksimum na $2\theta = 25^\circ$ koji odgovara ugljeničnom nosaču i maksimumi karakteristični za pck kristalnu strukturu platine.



Sl. 27. Difraktogrami sintetizovanih prahova katalizatora¹¹⁴

Tabela 9. Parametar rešetke, veličina čestica, i relativni doprinos ravni dobijeni XRD metodom¹¹⁴

Katalizator	Kristalna faza	Parametar rešetke / nm	Veličina kristala / nm	Relativni doprinos ravni / %		
				111	100	110
Pt/C(0%HCl)	Pt	0,3928	2 ± 1	12	25	63
Pt/C(15%HCl)	Pt	0,3913	3 ± 1	14	25	61
Pt/C(25%HCl)	Pt	0,3910	4 ± 1	20	23	57
Pt/C(35%HCl)	Pt	0,3910	6 ± 1	26	23	51

Ritveldovom analizom difraktograma utvrđena je veličina kristalita, pri čemu je njihov prečnik ispod 4 nm za uzorke sintetizovane sa manjom količinom aditiva, odnosno ispod 7 nm u slučaju Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl). Parametar rešetke se smanjuje sa povećanjem količine HCl, što ukazuje na promene u gustini pakovanja ravni. Iz podataka XRD analize (Tabela 9) vidi se da je najveći relativni doprinos ravni {110}. Kako se ove ravni, po prihvaćenom modelu kvazi-sfernih to jeste kub-oktaedarskih nanočestica, vezuju za uglove i ivice, za razliku od {100} i {111} faseta, smanjenje doprinosa ovih ravni sa porastom koncentracije aditiva, kao i porast veličine kristalita, ukazuje na veći stepen uređenja površine.

4.1.1.3. (HR)TEM analiza

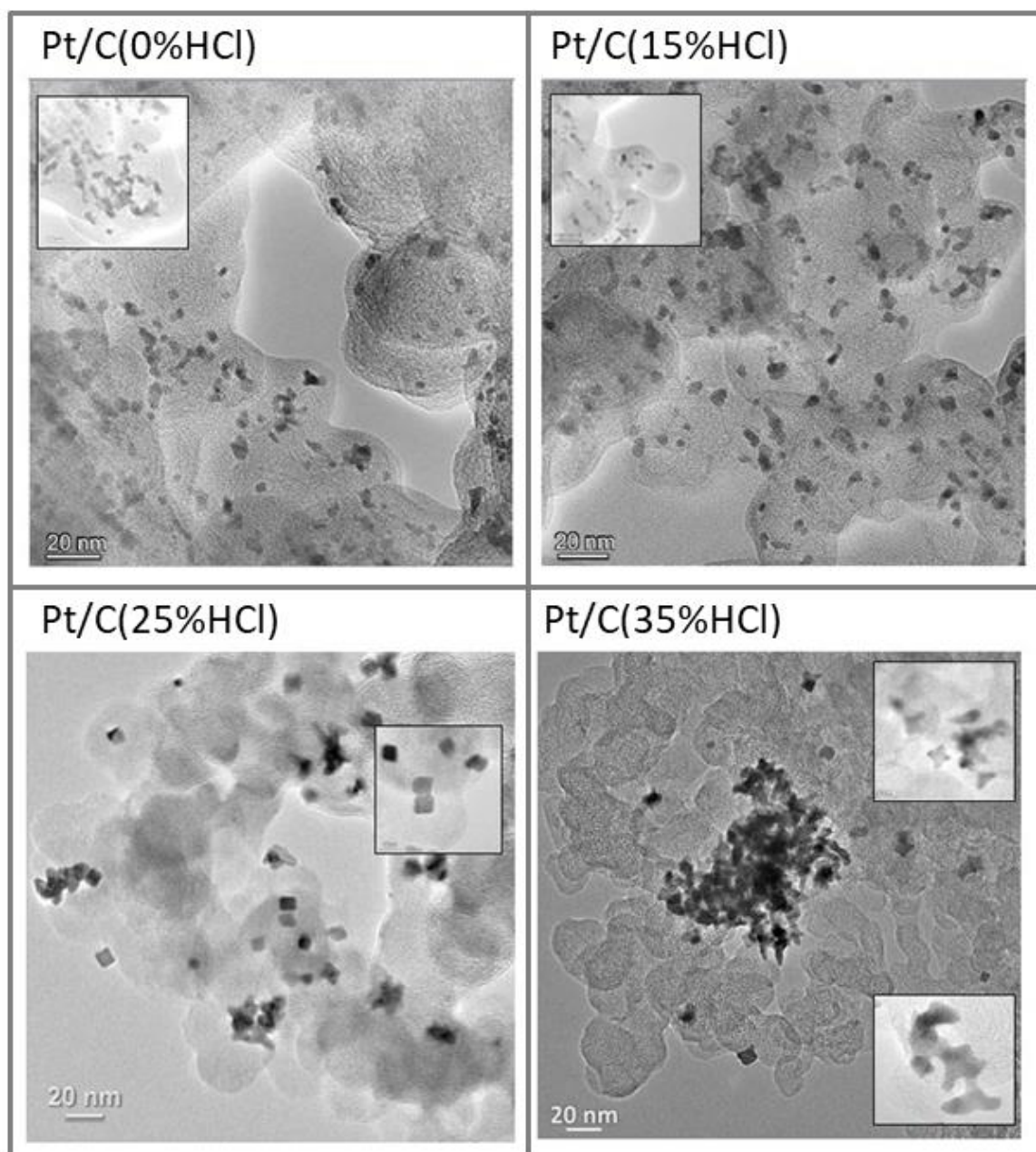
Transmisionom elektronskom mikroskopijom ispitan je oblik i veličina čestica. Na Sl. 28 prikazane su TEM mikrofotografije svakog od Pt/C katalizatora, koji se međusobno vidno razlikuju, a takođe je uočljiva i aglomeracija čestica. Najveći stepen aglomeracije prisutan je kod katalizatora sa najvećim udelom aditiva u sintezi, Pt/C(35%HCl). Razmatrajući oblik čestica, kubni oblik se opaža u velikoj meri kod Pt/C(25%HCl) katalizatora (Sl. 28). Kod Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl) katalizatora se ne može reći da su prisutne kubne čestice već je reč o sfernom, odnosno kub-oktaedarskom obliku. U slučaju Pt/C(35%HCl) kubne čestice su prisutne u određenoj meri ali se opaža i rast čestica u drugim pravcima, pri čemu je došlo do nastajanja čestica nepravilnih struktura, i veće aglomeracije. Na osnovu

analize ovih slika može se reći da dodatak aditiva tokom sinteze zaista utiče na oblika formiranih nanočestica, pri čemu je 15% HCl nedovoljna količina za formiranje čestica kubnog oblika, dok veće količine aditiva utiču na promenu oblika čestica, pa se tako dodavanjem 25% HCl u rastvor prekursora mogu dobiti nanočestice platine kubnog oblika, dok daljim dodatkom aditiva (35%) dolazi do formiranja struktura različitog oblika.

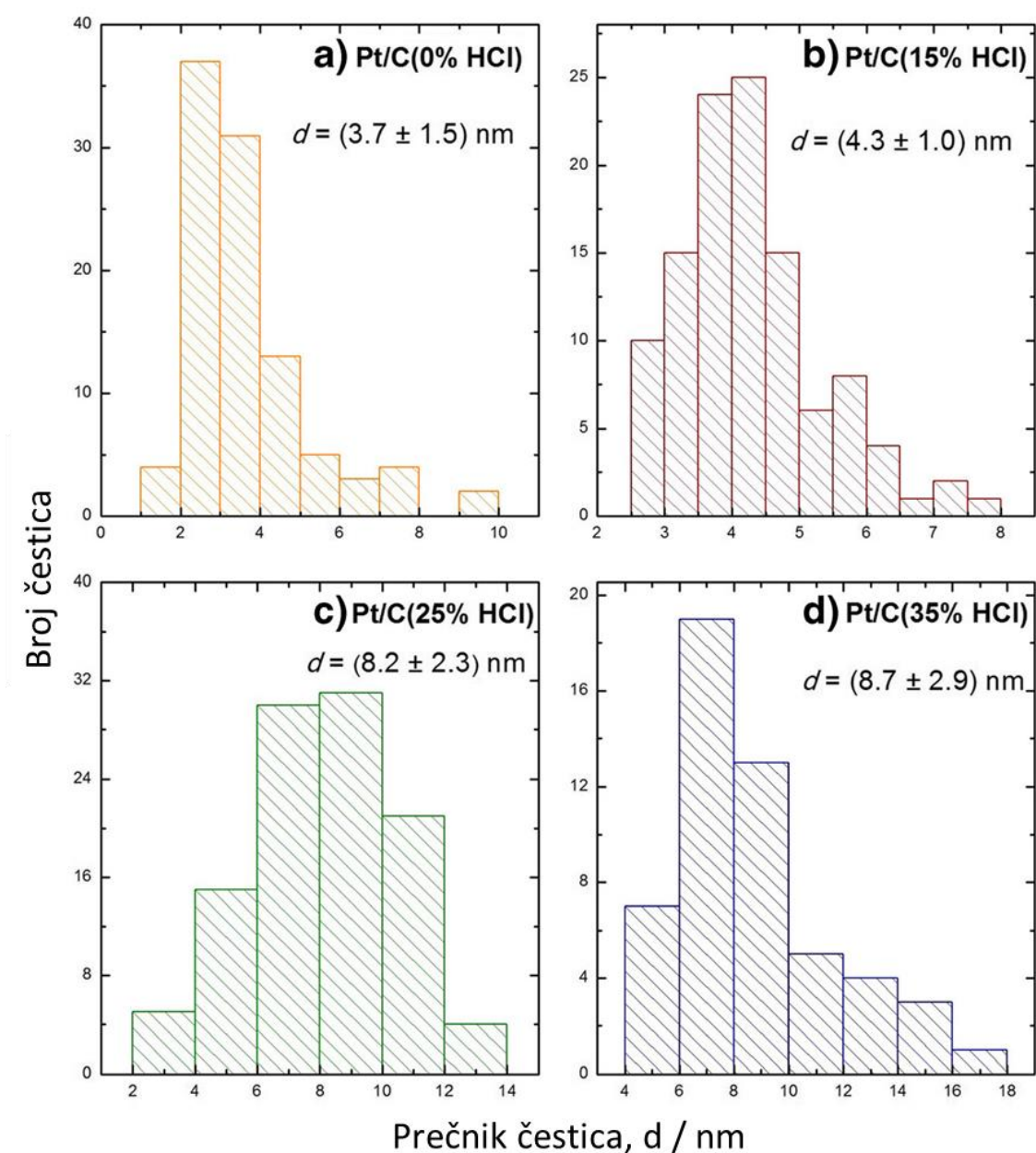
Na Sl. 29 dati su histogrami raspodele veličine čestica, formirani na osnovu nekoliko nasumično odabranih oblasti za svaki uzorak, i uzimajući 100 čestica u proračun. Srednji prečnik čestica raste sa porastom količine korišćenog aditiva, kub-oktaedarske čestice katalizatora Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl) su manje veličine (oko 4 nm) od čestica katalizatora promenjenog oblika Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl) koje su prečnika oko 8 nm.

Sudeći po slikama visoke rezolucije, priloženim u insetima na Sl. 28, najveći udeo kubnih čestica prisutan je u slučaju Pt/C(25%HCl) katalizatora. Međutim, i u uzorcima sa većom koncentracijom HCl - Pt/C(35%HCl) kub-oktaedarske čestice su takođe prisutne, a udeo čestica specifičnog oblika (kubnog, zarubljeno-kubnog, ili razgranate strukture) se može proceniti na oko 50%. Ovakva nepotpuna transformacija čestica iz kub-oktaedarskog u kubni oblik je verovatno posledica neuravnoteženog odnosa aditiva i redukcionog sredstva u sintezi.

Kako je objašnjeno u poglavlju 2.2.2.2, strana 23, oblik trodimenzionih pcc čestica opisuje se parametrom rasta, α , koji je određen odnosom relativnih brzina rasta $\{100\}$ odnosno $\{111\}$ faseta (opisano jednačinom 23). U slučaju čestica Pt/C(25%HCl) katalizatora pretpostavlja se da je $\alpha = 1$, odnosno da su brzine rasta $\{100\}$ i $\{111\}$ faseta približne, što rezultuje formiranjem čestica kubnog oblika.



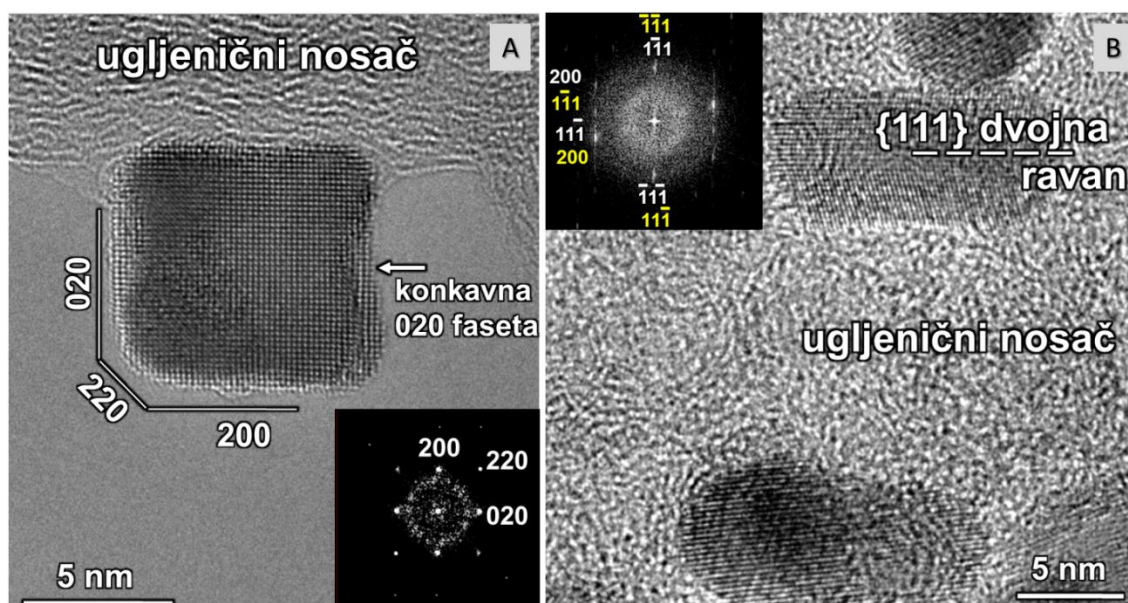
Sl. 28. TEM mikrofotografije sintetizovanih Pt/C katalizatora, sa slikama visoke rezolucije u insetima¹¹⁴



Sl. 29. Histogrami raspodele veličine čestica sintetizovanih Pt/C katalizatora, sa označenim srednjim prečnikom čestica, d ^{114,115}

Katalizatori kod kojih su uočene čestice specifičnog oblika analizirani su transmissionom elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HRTEM). U slučaju Pt/C(25%HCl) ova analiza pokazala je da su čestice zapravo konkavno-kubnog oblika (Sl. 30A). Uzrok uočene konkavnosti je najverovatnije redukciono sredstvo NaBH_4 koje je upotrebljeno u velikom višku. Usled toga, dolazi do veće brzine

redukcije, u odnosu na brzinu površinske difuzije atoma, pa atomi Pt brže prolaze kroz fazu nukleacije i rasta na ivicama i uglovima, nego što migriraju na površinu čestice.¹³⁹

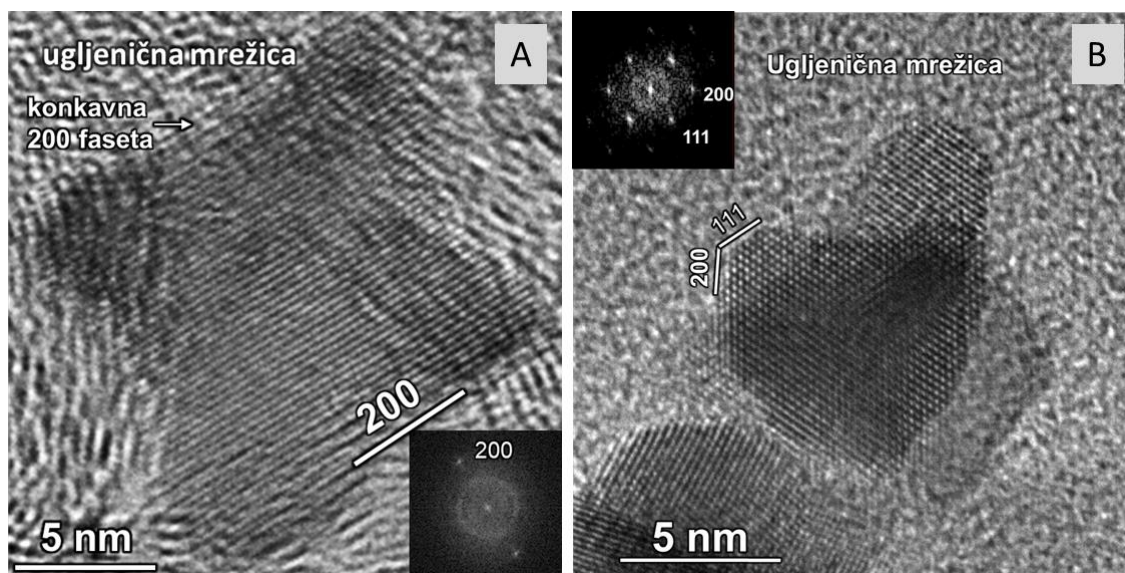


Sl. 30. HRTEM mikrofotografije nanočestica Pt konkavno kubnog oblika (A) i dvojne nanočestice Pt (B), sa odgovarajućom brzom Furijeovom transformacijom (fast Fourier transformation - FFT) u insetu¹¹⁴

Čestica prikazana na Sl. 30A ima fasete sa $\{020\}$, $\{220\}$ i $\{200\}$ atomskim orijentacijama, koje pripadaju $\{100\}$ familiji ravni. Fasete su ravne površine, a konkavnost je posledica manjih stepenica i okuka prisutnih na njima. Ove orijentacije potvrđene su prikazanim brzim Furijeovim transformacijama – FFT.

Na Sl. 30B prikazana je jedna od udvojenih čestica, koje su takođe detektovane u uzorku. Udvajanje je u ovom slučaju opaženo po $\{111\}$ dvojnoj ravni koja se pruža kroz sredinu čestice. Na prikazanom FFT modelu Milerovi indeksi obeleženi žutom bojom odnose se na česticu-dvojnika iznad dvojne ravni, a indeksi bele boje na dvojnika ispod dvojne ravni. Dvojna ravan, ili granica, razdvaja dva dela kristala Pt koji dele određena mesta kristalne rešetke, na simetričan način, praktično kao lik u ogledalu.

HRTEM mikrofotografije uzorka Pt/C(35%HCl) prikazane su na Sl. 31. Čestica na Sl. 31A je kuboidalnog oblika, sa prisutnim {200} konkavnim fasetama, dok je na Sl. 31B prikazan aglomerat čestica, gde se uočavaju fasete orijentacije {200} i {111}.



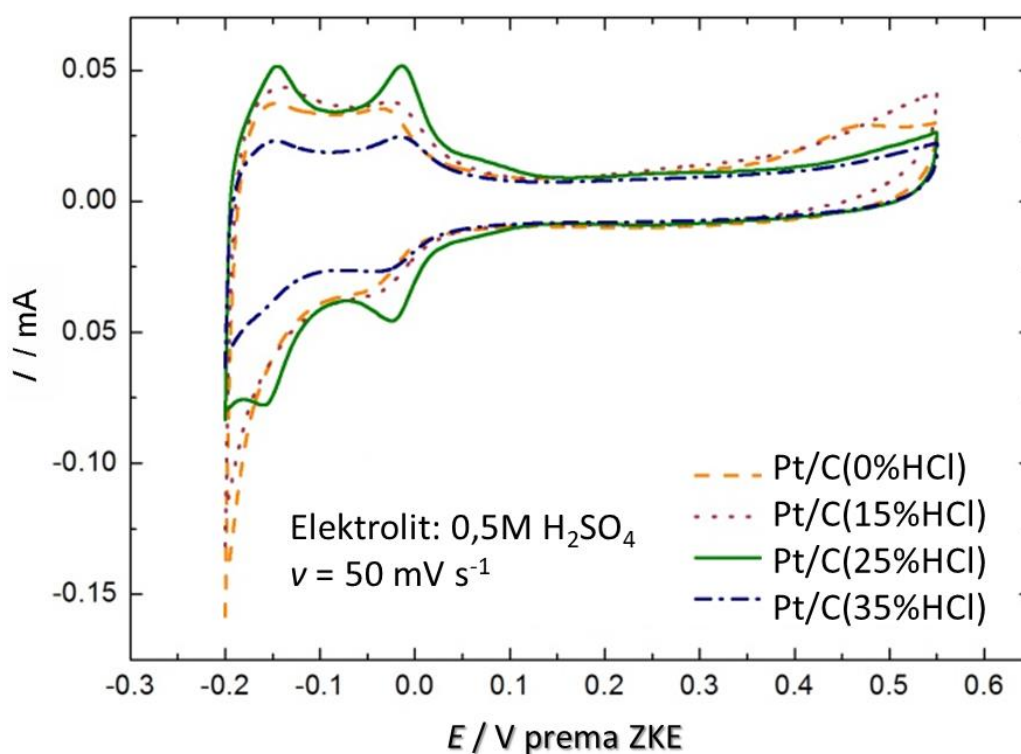
Sl. 31 HRTEM mikrofotografije Pt/C(35%HCl) katalizatora sa FFT insetima¹¹⁴

Dakle, dodatkom viška aditiva u sistem prilikom sinteze, gubi se pravilnost kubnog oblika, a rast kristala se nastavlja pretežno po ivicama i uglovima, dok je konkavnost faseta sve izraženija. Takođe, dolazi do većeg stepena aglomeracije nego u ostalim uzorcima sa manjom količinom aditiva.

4.1.2. Elektrohemijska karakterizacija

Elektrohemijska karakterizacija Pt/C katalizatora vršena je po procedurama datim u eksperimentalnom delu disertacije. Na Sl. 32 prikazani su ciklični voltamogrami netretiranih Pt/C katalizatora u granicama potencijala takvim da obuhvataju oblast adsorpcije/desorpcije vodonika i oblast dvojnog sloja. Gornja granica potencijala postavljena je tako da ne dođe do stvaranja oksida platine, kako bi nakon snimanja voltamograma u osnovnom elektrolitu, elektroda i dalje mogla da se smatra netretiranom za dalje eksperimente. Na voltamogramu svakog Pt/C katalizatora

prisutni su karakteristični strujni vrhovi koji pripadaju elektrohemijskoj adsorpciji vodonika na potpotencijalima, i to na {110} (prvi vrh u vodoničnoj oblasti, na oko -0.15 V prema ZKE), i {100} atomskim ravnima (drugi vrh u vodoničnoj oblasti, na oko -0.02 V prema ZKE). Dobro definisani strujni vrhovi vodonične oblasti su dokaz o čistoći površine katalizatora. Ukoliko bi organske materije zaostale prilikom sinteze, ovi vrhovi ne bi bili dobro definisani, što bi ukazivalo na adsorbovane nečistoće na površini katalizatora.

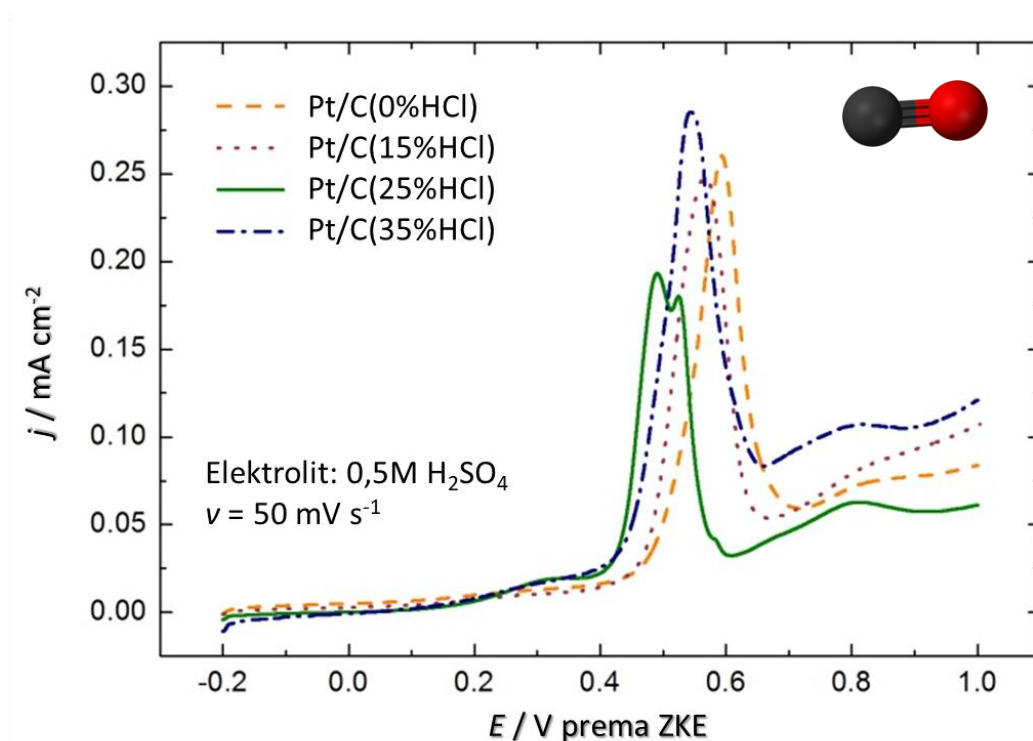


Sl. 32. Osnovni voltamogrami Pt/C katalizatora u užoj oblasti potencijala¹¹⁴

U slučaju zaostalih organskih supstanci bio bi neophodan dodatni elektrohemijski tretman površine. Takvi katalizatori ne bi bili pogodni za potencijalnu komercijalnu primenu, jer je za komercijalne potrebe neophodno proizvesti katalizator koji se može koristiti bez prethodnog elektrohemijskog tretmana. Uvođenjem dodatka ugljeničnog nosača u sintezu i odgovarajućom izmenom postupaka čišćenja katalizatora (opisano u eksperimentalnom delu disertacije) sintetizovani su Pt/C katalizatori očišćeni od surfaktanta korišćenog u sintezi. Ovakve katalizatore je moguće upotrebiti elektrohemijski u netretiranom stanju.

To se može smatrati značajnim napretkom u odnosu na prethodno objavljene rezultate Solla-Gullon i saradnika⁹⁹, čiji su katalizatori zahtevali dodatni elektrohemijski tretman površine.

Oksidacija adsorbovanog CO je korišćena za detaljnije ispitivanje površine netretiranih katalizatora, kao izuzetno strukturno osetljiva reakcija. Na Sl. 33 prikazane su krive oksidacije CO_{ads} snimljene na netretiranim Pt/C katalizatorima na čiju je površinu adsorbovan CO tokom 15 min na -0,2 V iz osnovnog elektrolita zasićenog ugljen-monoksidom.



Sl. 33. Krive oksidacije CO_{ads} snimljene na netretiranim Pt/C katalizatorima, anodni smer cikličnog voltamograma¹¹⁴

Na katalizatorima sintetizovanim sa većom količinom aditiva, Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl), za koje je pokazano da sadrže čestice specifičnog oblika, reakcija oksidacije CO_{ads} počinje na potencijalima znatno nižim od onih potrebnih za oksidaciju kvazi-sfernih Pt čestica (Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl)), a takođe je prisutan i pred-talas koji prethodi opisanom strujnom vrhu. Pred-talas označava oksidaciju slabo vezanog CO_{ads} usled odbojnih CO-CO interakcija, i on je

karakterističan na {100} i {111} ravnima koje mogu da sadrže defekte na površini.^{140,141,142} Dok se u slučaju katalizatora sa najvećim udelom aditiva Pt/C(35%HCl) uočava jedinstven strujni vrh kao i kod Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl), kod katalizatora sa najvećim udelom konkavno-kubnih čestica Pt/C(25%HCl) dolazi do udvajanja strujnog vrha. Kako je oksidacija adsorbovanog CO izuzetno strukturno osetljiva reakcija, udvajanje je povezano sa površinskom strukturom čestica, odnosno direktna je posledica konkavno-kubnog oblika. Do udvajanja strujnog vrha, i pojave drugog maksimuma na višim potencijalima dolazi usled izraženog prisustva {100} ravni, dok se strujni maksimum prisutan na nižim potencijalima pripisuje {111} domenima.^{141,142,122} Međutim, kako je HRTEM analizom pokazano da se radi pretežno o konkavno-kubnim čestima, gde je konkavnost na fasetama prisutna usled manjih stepenica i okuka, strujni vrh na nižim potencijalima (0,48 V) je najverovatnije posledica oksidacije adsorbovanog ugljen-monoksida OH_{ads} vrstama formiranim upravo na ovim mestima, dok je vrh na višem potencijalu (0,52 V) posledica oksidacije CO_{ads} na {100} fasetama.^{143,144} Udvajanje strujnog vrha kod Pt/C(25%HCl) je u saglasnosti sa HRTEM rezultatima.

Voltamogrami oksidacije CO_{ads} korišćeni su za određivanje elektrohemijski aktivne površine katalizatora, kao što je opisano u eksperimentalnom delu disertacije (poglavlje 3.3.1, strana 64). Dobijene vrednosti prikazuje Tabela 10 upoređene sa realnim površinama dobijenim na osnovu srednjih prečnika čestica dobijenih TEM analizom. Ovi parametri dobijeni su korišćenjem sledećih jednačina¹⁴⁵:

$$\bar{d}_s = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (30)$$

$$\text{RP} = \frac{6}{\bar{d}_s \cdot \rho(\text{Pt})} \quad (31)$$

u kojima \bar{d}_s predstavlja srednji prečnik računat na osnovu podataka TEM analize, dok RP predstavlja realnu površinu katalizatora. U oba slučaja, površine su izražene i po jedinici mase, kao specifične površine, za šta su korišćeni podaci iz TGA analize.

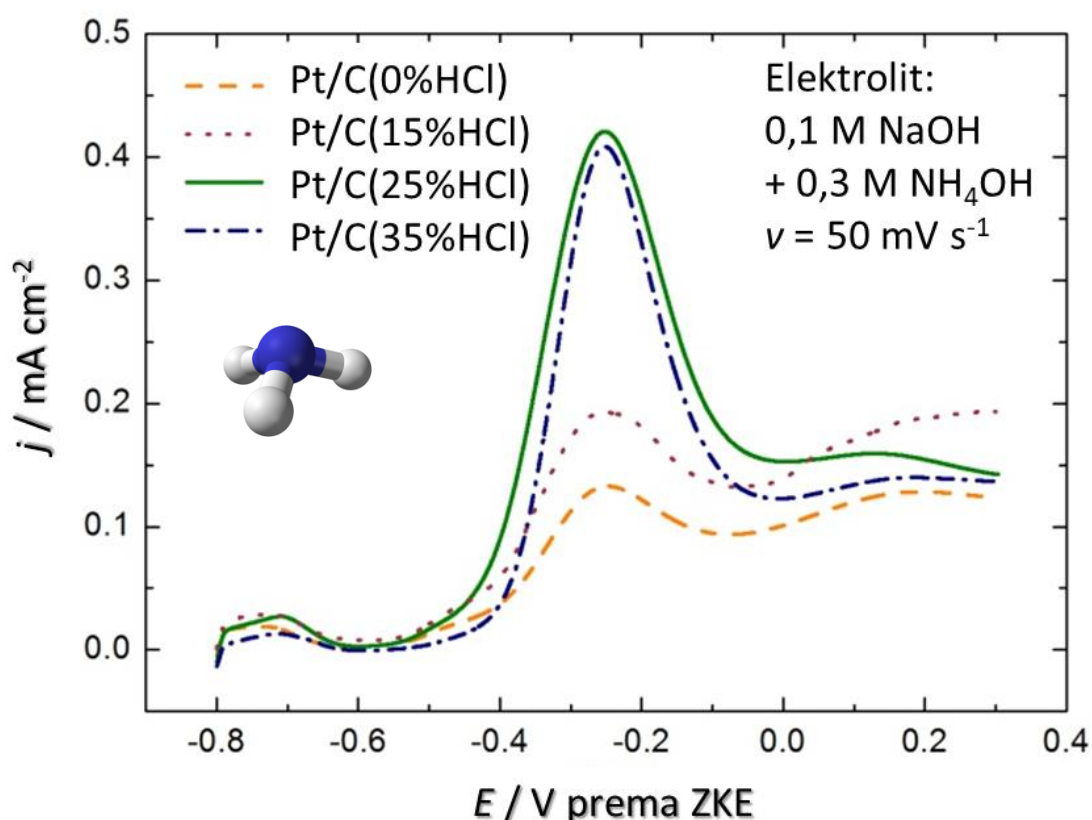
Tabela 10. Poređenje vrednosti elektrohemijski aktivnih i realnih površina katalizatora dobijenih na osnovu površine strujnih vrhova oksidacije CO_{ads} , odnosno na osnovu TEM analize¹¹⁵

Elektrohemijski aktivna površina katalizatora (EAP)					Realna površina katalizatora (RP) na osnovu TEM analize				
Katalizator	Pt/C(0%HCl)	Pt/C(15%HCl)	Pt/C(25%HCl)	Pt/C(35%HCl)	Katalizator	Pt/C(0%HCl)	Pt/C(15%HCl)	Pt/C(25%HCl)	Pt/C(35%HCl)
EAP / cm^2	1,40	1,30	1,35	0,70	RP / cm^2	2,18	1,88	2,06	1,06
Specifična EAP / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	35,0	40,6	19,8	17,5	Specifična RP / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	54,6	58,9	30,3	26,5

S obzirom na manju veličinu čestica kod katalizatora sa nižim udelom aditiva, Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl), specifična realna površina površina je veća, što je dobijeno i za elektrohemijski aktivnu specifičnu površinu, računatu iz površine strujnog vrha oksidacije CO_{ads} . Katalizatori Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl) imaju manje specifične površine od prva dva, usled većih prečnika čestica. Odstupanje vrednosti specifične EAP od specifične RP kod svakog katalizatora, ukazuje na smanjenu iskorišćenost površine platine kao posledicu najpre aglomeracije čestica (samo pojedinačne čestice su uzete u obzir pri računanju \bar{d}_s), nesavršenog električnog kontakta između Pt čestica i nosača, i blokiranosti dela površine katalizatora vezane za nosač.

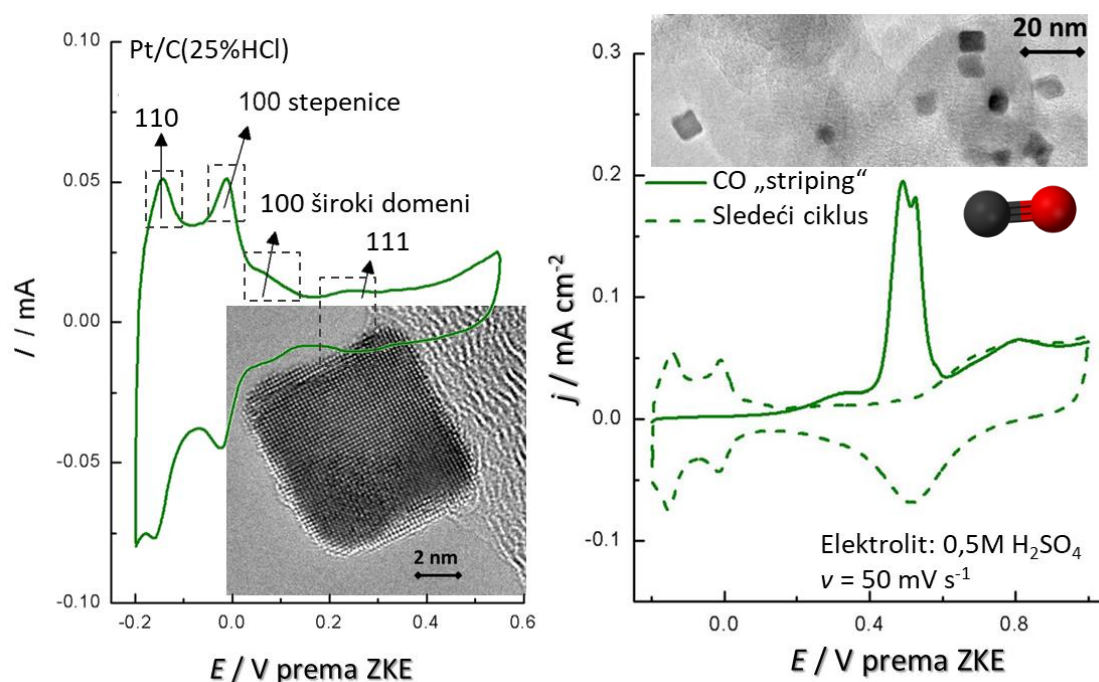
Još jedan od načina elektrohemijske karakterizacije površine netretiranog katalizatora je oksidacija amonijaka na Pt/C katalizatorima. Kako je pokazano da se ova reakcija odvija skoro isključivo na {100} ravnima platine, pri čemu je aktivnost elektrode određena širinom {100} terasa, moguće je na ovaj način

potvrditi prisustvo {100} širokih domena. Na Sl. 34 prikazane su krive oksidacije amonijaka na Pt/C katalizatorima u baznoj sredini. Na osnovu znatno viših gustina struje dobijenim na katalizatorima sa česticama definisanog oblika, Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl), njihova aktivnost za ovu reakciju je veća, i može se zaključiti da su u većoj meri zastupljene {100} ravni nego kod kvazi-sfernih čestica. Kako je pokazano da su kubne nanočestice najaktivnije za oksidaciju amonijaka,³² očekivano, katalizator sa konkavno-kubnim česticama Pt/C(25%HCl) koje imaju najveći udeo {100} faseta pokazao je najveću aktivnost. Iako su {100} fasete aktivne za oksidaciju amonijaka, pokazano je da kraće {100} terase koje sadrže {111} stepenice pokazuju veću aktivnost nego terase sa {110} stepenicama, iako je oksidacija amonijaka na {111} i {110} domenima inhibirana.¹²⁸ U skladu sa tim, i katalizator Pt/C(35%HCl), ima aktivnost blisku Pt/C(25%HCl), jer iako ima manji udeo {100} terasa, sadrži {100} domene u sprezi sa {111} atomskim ravnima Sl. 31.



Sl. 34. Oksidacija amonijaka iz 0,3 M NH_4OH u baznoj sredini na netretiranim Pt/C katalizatorima, anodni smer cikličnog voltamograma¹¹⁴

Na osnovu elektrohemijske i HRTEM karakterizacije netretiranih katalizatora, može se zaključiti da je 25%HCl u vodenoj fazi mikroemulzije optimalan sadržaj aditiva pri kome se dobijaju nanočestice kubnog, ili konkavno-kubnog oblika, sa najvećim udelom {100} ravni. Na Sl.36 izdvojeni su voltamogrami snimljeni u osnovnom elektrolitu na Pt/C(25%HCl) katalizatoru, i kriva oksidacije CO_{ads}, sa HRTEM/TEM mikrografijama u insetu.

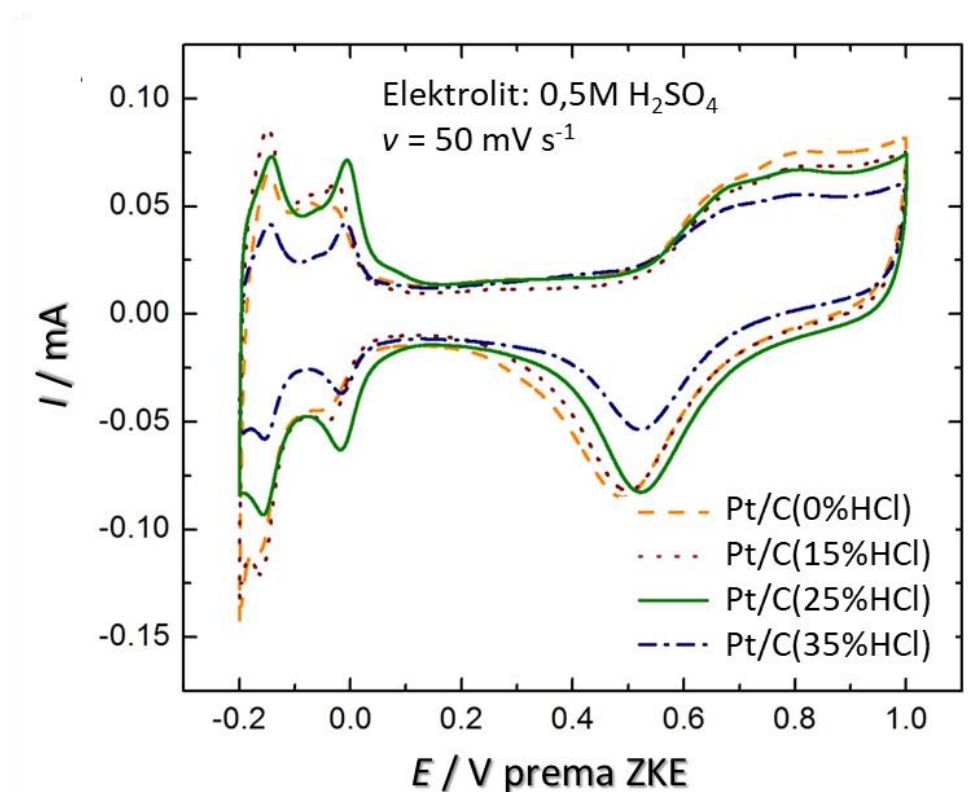


Sl. 35. Karakterizacija katalizatora Pt/C(25%HCl): Levo – inicijalni voltamogram u osnovnom elektrolitu – vodonična oblast i oblast dvojnog sloja, sa obeleženim doprinosima određenih atomskih orijentacija i HRTEM mikrografijom nanočestice kubnog oblika u insetu; desno – oksidacija CO_{ads} i naredni voltamogram u osnovnom elektrolitu sa TEM mikrografijom uzorka u insetu¹¹⁵

Na osnovnom voltamogramu prikazanom na Sl. 36-levo obeleženi su doprinosi niskoindeksnih atomskih orijentacija. Na osnovu karakterističnog „ramena“ koje se javlja u oblasti potencijala od 0,0 do 0,15 V prema ZKE, mogu se identifikovati široki domeni {100} koji predstavljaju fasete konkavne kocke registrovane HRTEM metodom. Takođe, posmatrajući strujne vrhove vodonične oblasti, vrh koji se javlja na pozitivnijim potencijalima, i povezuje se sa {100} stepenicama, je dominantniji

u odnosu na vrh prisutan na nižem potencijalu, koji je posledica prisutnih {110} domena. Ovo nije slučaj sa preostala tri katalizatora kod kojih je dominantan strujni vrh na nižem potencijalu. U oblasti dvojnog sloja uočava se „trbuh“ karakterističan za {111} domene. Udvajanje strujnog vrha oksidacije CO_{ads} takođe se može povezati sa izraženim udelom {100} ravni.

Nakon karakterizacije netretiranih elektroda, i određivanja elektrohemijjski aktivne površine oksidacijom CO_{ads} , katalizatori su podvrgnuti elektrohemijjskom tretmanu opisanom u eksperimentalnom delu disertacije. Cikliziranje u oblasti potencijala od -0,2 do 1,0 V prema ZKE primenjeno je radi ispitivanja čistoće površine, i stabilnosti čestica kontrolisanog oblika u kompletnoj oblasti potencijala (uključujući oblast formiranja oksida). Elektrode su ciklizirane do postizanja stacionarnog voltamograma, za šta je obično bilo potrebno 20 ciklusa. Na Sl. 37 prikazani su stacionarni voltamogrami snimljeni na Pt/C katalizatorima.



Sl. 36. Ciklični voltamogrami Pt/C katalizatora u osnovnom elektrolitu snimljeni na elektrohemijjski tretiranim površinama¹¹⁴

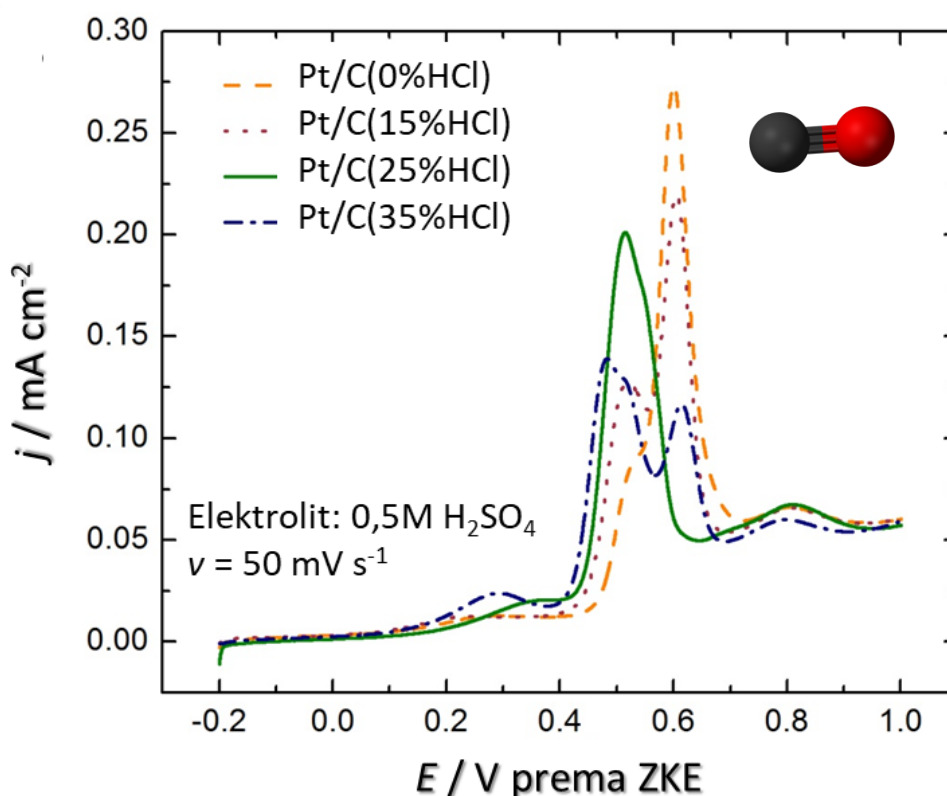
Na snimljenim krivama uočavaju se voltametrijski profili karakteristični za oblast adsorpcije/desorpcije vodonika (koji se pripisuju (110) ravnima i (100) stepenicama i ivicama), kao i dobro definisana oksidna oblast. Oksidna oblast podrazumeva pormiranje oksida na površini Pt, na potencijalima višim od oko 0,58 V prema ZKE, i redukciju oksida u povratnom, katodnom smeru. Strujni vrh redukcije oksida nalazi se u oblasti između 0,45 i 0,6 V prema ZKE na sva četiri katalizatora, u katodnom smeru. U slučaju Pt/C(25%HCl) katalizatora, voltametrijski profili karakteristični za {100} fasete i {111} ravni su i dalje prisutni, iako nešto manje izraženi nego u slučaju netretiranih elektroda. Vodonična oblast je bolje definisana na svim katalizatorima, zahvaljujući uklanjanju eventualnih nečistoća adsorbovanih iz vazduha i restrukturiranju površine nakon oksidacije CO i cikliziranja elektroda.

Nakon snimanja stacionarnog voltamograma ponovo je adsorbovan CO, a zatim oksidacijom uklonjen sa površine. Krive oksidacije CO_{ads} snimljene u osnovnom elektrolitu nakon cikliziranja potencijala su prikazane na Sl. 37. Na osnovu površina strujnih vrhova izračunate su elektrohemijski aktivne površine, i u poređenju sa površinama računatim iz krivih oksidacije CO_{ads} na netretiranim elektrodama, dobijene su 15±3% manje površine.

S obzirom na to da cikliziranje potencijala do 1,0 V i iznad može dovesti do migracije i srastanja čestica^{146,147,148}, kao i rastvaranja i ponovnog taloženja platine,¹⁴⁹ smanjenje površine od samo 15% (u poređenju sa višim vrednostima kod drugih katalizatora tretiranih na sličan način¹⁵⁰) ukazuje na to da katalizatori sintetizovani na ovaj način imaju prilično stabilnu površinu.

Razmatrajući morfologiju katalizatora pomoću voltamograma oksidacije CO_{ads} snimljenih na tretiranim katalizatorima, kod kvazi-sferih čestica (Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl)) do početka oksidacije dolazi na praktično nepromenjenim potencijalima u odnosu na netretirane površine. Sam strujni maksimum je pomeren za oko 20 mV pozitivnije, ali dolazi do pojave „ramena“ na početnom delu strujnog talasa. Ova podela strujnog talasa ukazuje na dva načina adsorbovanja CO, i dva tipa OH vrsta.^{151,152} Tokom cikliziranja dolazi do delimične aglomeracije

čestica, usled čega se stvaraju defekti, stepenice i granice zrna između aglomeriranih čestica. Ovakva mesta imaju povećanu aktivnost za oksidaciju CO. Manje izolovane čestice imaju manji broj defekata i veću energiju vezivanja CO i OH vrsta, pa se prisutno „rame“ na strujnom talasu može pripisati oksidaciji CO na aglomeratima, dok se strujni maksimum, na pozitivnijem potencijalu, pripisuje oksidaciji CO na izolovanim česticama.



Sl. 37. Voltmogrami oksidacije COads na elektrohemijski tretiranim površinama Pt/C katalizatora¹¹⁴

U slučaju katalizatora sa konkavno-kubnim česticama Pt/C(25%HCl) pred-talas i potencijal početka oksidacije CO ostaju nepromenjeni u odnosu na netretirane elektrode, ali je izmenjen sam strujni maksimum, koji nakon tretiranja elektroda više nije udvojen, već više asimetričan usled smanjenja udela {100} faseta cikliziranjem. Na katalizatoru sintetizovanom sa najvećim udelom aditiva, Pt/C(35%HCl), došlo je do pomeranja pred-talasa na niže potencijale, nakon koga se javljaju dva strujna vrha razdvojena za oko 130 mV. Pri tome, prvi strujni vrh na

0,48 V je takođe asimetričan, odnosno sadrži „rame“ i to nakon strujnog maksimuma, na 0,51 V, koje odgovara potencijalu oksidacije na {111} orijentisanim ravnima i {100} fasetama.^{141,142} Iz ove analize može se zaključiti da prvi, asimetrični, strujni vrh odgovara oksidaciji na aglomeratima i česticama „razgranate“ strukture, dok drugi strujni vrh na pozitivnijem potencijalu predstavlja oksidaciju CO_{ads} na izolovanim kvazi-sfernim česticama.

4.1.3. Oksidacija malih organskih molekula

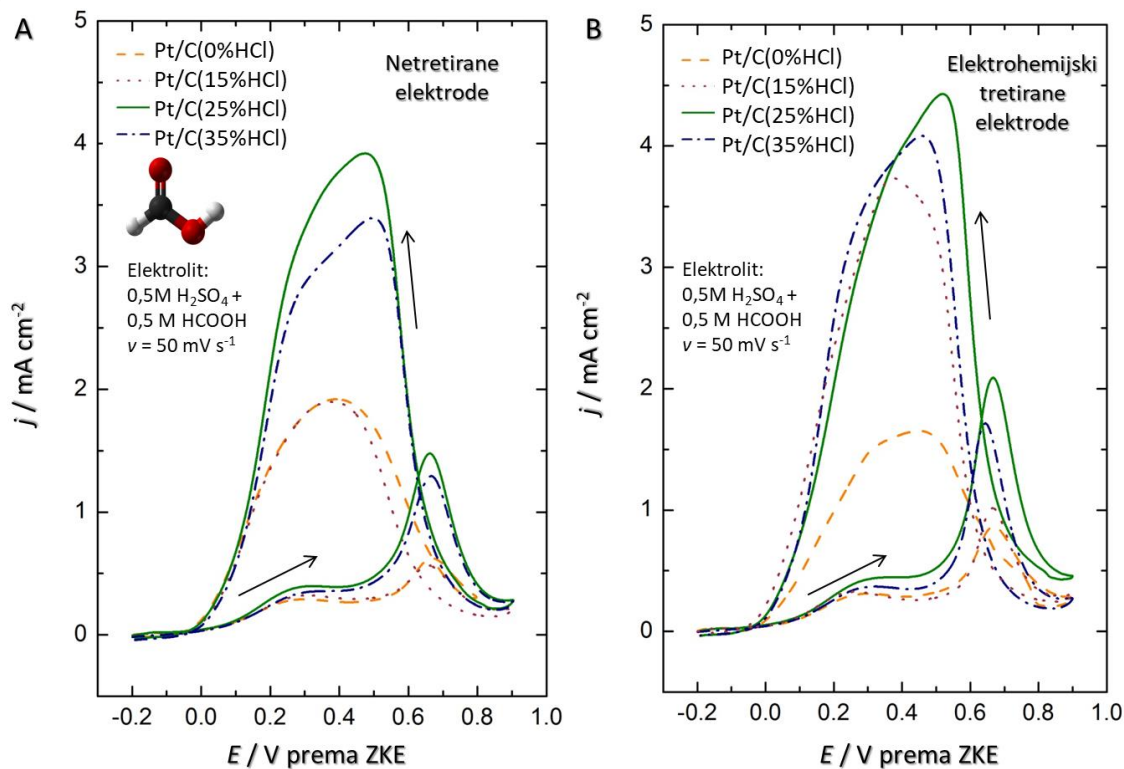
Na Pt/C katalizatorima sintetizovanim mikroemulzionim postupkom sa različitim sadržajem aditiva HCl ispitane su reakcije elektrooksidacije mravlje kiseline i metanola, kao potencijalnih goriva za gorivne spregove. Ispitana je aktivnost i stabilnost katalizatora za ove reakcije, a u nastavku su prikazani dobijeni rezultati.

4.1.3.1. Oksidacija mravlje kiseline

Oksidacija mravlje kiseline na Pt katalizatorima se odvija dualnim mehanizmom, sledeći paralelno direktan i indirektan reakcioni put.¹¹ Mehanizam je opisan u teorijskom delu disertacije, poglavlje 2.1.2, strana 13.). Ukoliko se reakcija odvija indirektnim putem, usled stvaranja reakcionog intermedijara CO_{ads} dolazi do „trovanja“ površine katalizatora, čime se sprečava dalji tok reakcije. Kako direktan put podrazumeva konverziju mravlje kiseline do ugljen-dioksida bez formiranja CO_{ads} kao intermedijara poželjno je da katalizator obezbedi odigravanje reakcije direktnim putem u što većoj meri ili omogući brzo stvaranje OH_{ads} vrsta potrebnih da se CO_{ads} oksiduje i ukloni sa površine (na što nižem potencijalu).

Reakcija je ispitana na netretiranim i elektrohemijski tretiranim površinama Pt/C katalizatora, a na Sl. 38 prikazani su prvi od sto ciklusa snimljenih na ovakvim elektrodama. Sudeći po obliku krivih, oksidacija prati dualni mehanizam, paralelno sledeći direktan i indirektan put. Ovo se može zaključiti iz dva voltometrijska profila prisutna na anodnom delu krive, pri čemu plato na nižim potencijalima

predstavlja odigravanje reakcije direktnim putem, dok je strujni vrh koji ga sledi posledica indirektnog puta.



Sl. 38. Potenciodinamičke krive oksidacije mravlje kiseline iz 0,5 M HCOOH u osnovnom elektrolitu snimljene na : A - netretiranim i B - elektrohemijски tretiranim Pt/C katalizatorima¹¹⁴

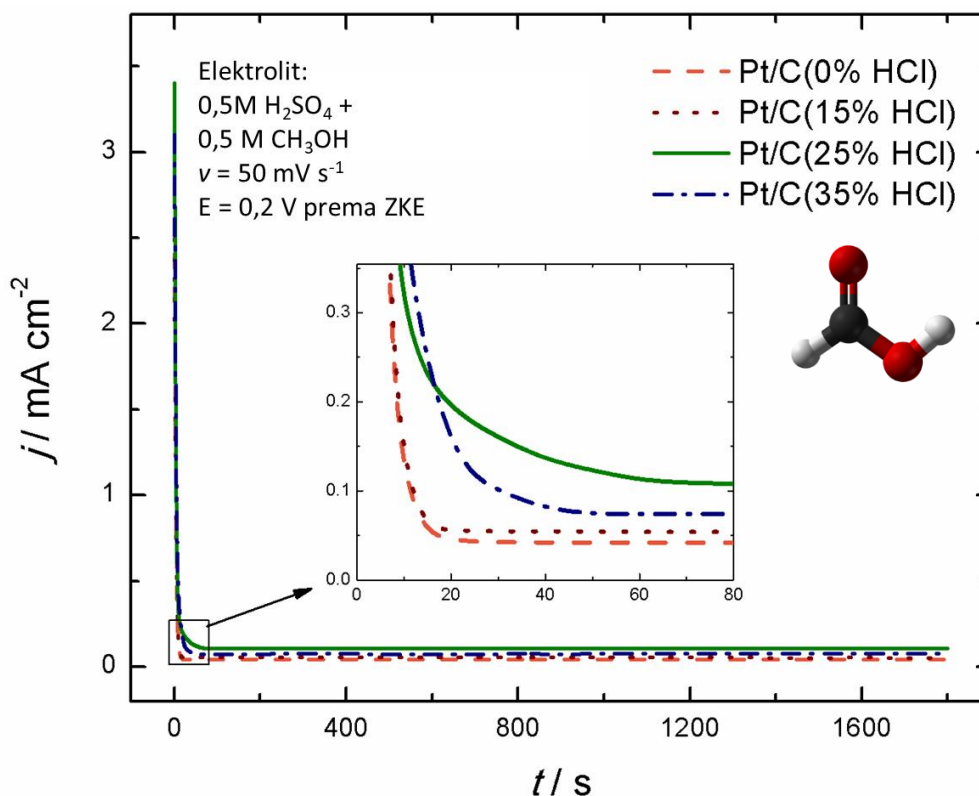
Po pitanju aktivnosti može se konstatovati da se katalizatori Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl) izdvajaju od preostala dva većom aktivnošću i u direktnom i u povratnom smeru voltamograma, kako na netretiranim tako i na tretiranim poršinama. Potenciodinamičke krive snimljene na ova dva katalizatora slične su krivama dobijenim na kvazi-sfernim Pt nanočesticama sintetizovanim bez dodatka HCl i bez nosača katalizatora, što je objavljeno u radu grupe Solla-Gullon i saradnika.¹⁵³ Ranije je ispitan i uticaj veličine čestica na aktivnost, gde je pokazano da čestice veličine ispod 4 nm pokazuju veću aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline u odnosu na veće čestice.¹⁵⁴ Međutim, Pt/C(25%HCl) pokazuje dva puta veću aktivnost u odnosu na poliorijentisane Pt/C nanočestice bez nosača. Naime,

na netretiranim elektrodama, u oblasti nižeg potencijala maksimalna gustina struje iznosi $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, u odnosu na $0,18 \text{ mA cm}^{-2}$, iako su čestice određenog oblika značajno većeg prečnika ($8,2 \pm 2,3 \text{ nm}$ u odnosu na $4,5 \pm 0,8 \text{ nm}$).¹⁵³ Takođe, čak i na katalizatorima Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl) sa česticama kvazi-sfernog oblika registrovana je povećana aktivnost u odnosu na pomenute rezultate grupe Solla-Gullon i saradnika¹⁵³ koji su po pregledu literature pokazali najveću aktivnost za ovu reakciju ($0,3 \text{ mA cm}^{-2}$ u odnosu na $0,18 \text{ mA cm}^{-2}$).

Povećana aktivnost, s obzirom na sličnu veličinu čestica (i veću u ovom slučaju) potiče od različite površinske strukture. Ovo je posebno izraženo u slučaju Pt/C(25%HCl) katalizatora sa konkavno-kubnim česticama, koji pokazuje najveću aktivnost. Prisustvo stepenica i okuka na fasetama usled kojih dolazi do konkavnosti faseta, doprinosi boljoj aktivnosti katalizatora, analogno prisustvu stepenica na niskoindeksnim monokristalima platine.¹⁵⁵ Poredeći slike Sl. 38A i Sl. 38B, odnosno aktivnosti netretiranih i tretiranih površina katalizatora, može se zaključiti da je razlika u aktivnosti vrlo mala, što potkrepljuje već iznesene dokaze o čistoći površine čestica, bez prisustva organskih molekula, kao i dobroj stabilnosti površinske strukture.

Stabilnost Pt/C katalizatora tokom oksidacije mravlje kiseline ispitana je hronoamperometrijom na $0,2 \text{ V}$ prema ZKE, tokom 30 min (Sl. 39), kao i cikličnom voltametrijom, snimanjem 100 ciklusa u $0,5 \text{ M HCOOH}$ u osnovnom elektrolitu u oblasti potencijala od $0,2$ do $0,9 \text{ V}$ prema ZKE (Sl. 40).

Hronoamperometrijske krive prikazane na Sl. 39 ukazuju na to da Pt/C(25%HCl) katalizator sa nanočesticama kubnog oblika na potencijalu $0,2 \text{ V}$ tokom 30 min zadržava veću aktivnost od preostalih katalizatora. Dok kod manje aktivnih katalizatora dolazi to naglog pada gustine struje i dostizanja stacionarne vrednosti, u slučaju Pt/C(25%HCl) gustina struje opada sporije i stabilizuje se na višim vrednostima.

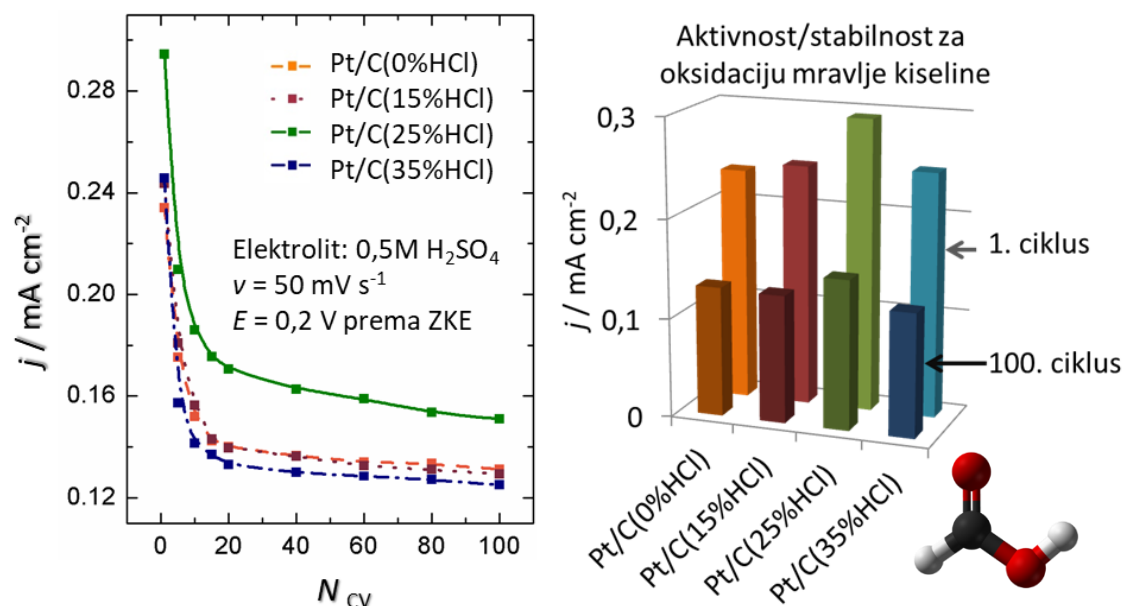


Sl. 39. Ispitivanje stabilnosti Pt/C katalizatora tokom oksidacije mravlje kiseline: Hronoamperometrijske krive snimane na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE) tokom 30 min

Kako je 0,2 V vrednost potencijala bitna za primenu u gorivnom spregu, sa anodnih delova cikličnih voltamograma uzete su vrednosti gustine struje na 0,2 V, od prvog do stotog ciklusa (snimano na netretiranim površinama). Ovakva zavisnost gustine struje od broja ciklusa prikazana je na Sl. 40, pri čemu su uz grafik izdvojene i aktivnosti (gustine struja) svakog od Pt/C katalizatora u prvom i poslednjem ciklusu radi ilustracije odnosa aktivnosti.

Tokom 100 ciklusa, kao što se i može očekivati, aktivnost katalizatora opadne na oko $55 \% \pm 3 \%$ početne vrednosti. Takođe, odnos maksimuma gustine struje prvog i drugog pika opada, što ukazuje na to da se smanjuje uticaj direktnog puta, dok se reakcija sve izraženije odvija indirektnim putem. Ipak, katalizator Pt/C(25%HCl) i nakon 100 ciklusa ostaje najaktivniji od četiri ispitana katalizatora. Smanjenje aktivnosti Pt/C katalizatora može biti posledica postepenog zasićenja površine intermedijarima, odnosno blokiranja površine elektrode katalitičkim

otrovima, ali i posledica strukturnih promena na površini čestica uzrokovanih cikliziranjem.

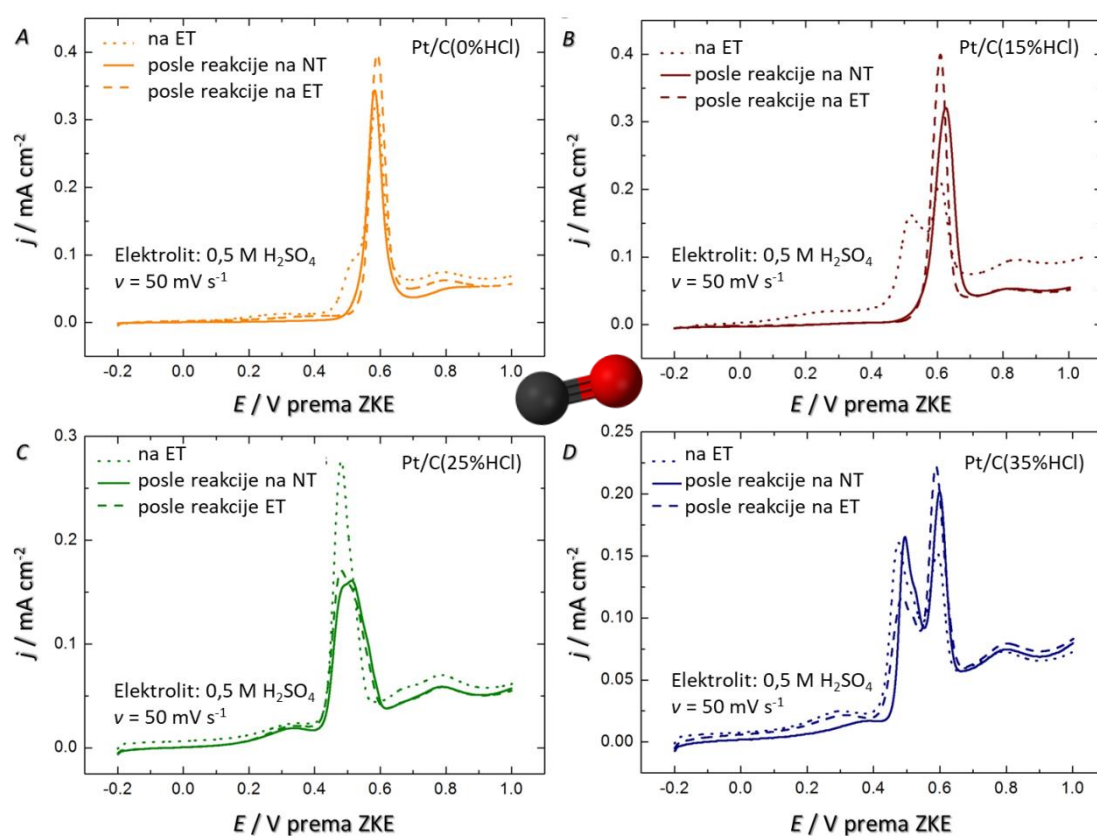


Sl. 40. Ispitivanje stabilnosti Pt/C katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline tokom dugotrajnog cikliziranja: Levo - aktivnost katalizatora tokom 100 ciklusa, na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE), desno – upoređene vrednosti gustine struje u 1. i 100. ciklusu¹¹⁴

Na osnovu ispitivanja stabilnosti za reakciju oksidacije mravlje kiseline, Pt/C(25%HCl) se izdvaja kao najmanje podložan trovanju površine i strukturnim promenama, zahvaljujući pretežno kubnom obliku čestica.

Pored netretiranih elektroda, dugotrajno cikliziranje (100 ciklusa) u rastvoru mravlje kiseline rađeno je i sa elektrohemijски tretiranim Pt/C katalizatorima. Nakon ovih eksperimenata, na elektrode je adsorbovan CO, i snimljene su krive oksidacije CO_{ads}. Ove krive upoređene su sa krivama snimljenim na elektrohemijски tretiranoj površini, pre njenog cikliziranja u mravljoj kiselinu. Rezultati su prikazani na Sl. 41, radi razmatranja uticaja same reakcije (oksidacije HCOOH) na stabilnost strukture površine katalizatora.

Na svakom Pt/C katalizatoru krive oksidacije CO_{ads} snimane nakon 100 ciklusa oksidacije mravlje kiseline na netretiranim (NT) i elektrohemijski tretiranim (ET) površinama imaju sličan oblik. Međutim, katalizatori se međusobno značajno razlikuju po profilu oksidacije CO_{ads} . Kod kvazi-sfernih čestica (Sl. 41 A i B) registruje se jedinstven, simeričan, oštar strujni vrh, sličan profilu snimljenom na netretiranim površinama (Sl. 33), ali pomeren za oko 70 mV pozitivnije. Ovo pomeranje ukazuje na smanjenje veličine čestica tokom 100 ciklusa oksidacije mravlje kiseline, s obzirom na to da se potencijal početka oksidacije CO_{ads} pomera ka pozitivnijim vrednostima sa smanjenjem prečnika čestica.¹⁵⁶



Sl. 41. Voltamogrami oksidacije CO_{ads} na: elektrohemijski tretiranim (ET) Pt/C katalizatorima; posle 100 ciklusa oksidacije mravlje kiseline na netretiranim (NT) i tretiranim (ET) Pt/C katalizatorima (A: Pt/C(0%HCl); B: Pt/C(15%HCl), C: Pt/C(25%HCl), D: Pt/C(35%HCl))¹¹⁴

Preostala dva katalizatora, sa nanočesticama izmenjenog oblika (Sl. 41 C i D), pokazuju značajne razlike u odnosu na profil oksidacije CO_{ads} na netretiranim površinama (Sl. 33), odnosno profili snimljeni nakon 100 ciklusa oksidacije mravlje kiseline slični su onim snimljenim na elektrohemijski tretiranim površinama (Sl. 37, odnosno krive prikazane tačkasto na Sl. 41 C i D).

Na osnovu toga, može se zaključiti da katalizatori Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl), sa kvazi-sfernim česticama podležu značajnijim promenama cikliziranjem u osnovnom elektrolitu nego u prisustvu HCOOH (Sl. 41 A i B). Nasuprot tome, kod katalizatora Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl) sa česticama izmenjenog oblika, cikliziranje potencijala u osnovnom elektrolitu i u rastvoru mravlje kiseline dovodi do sličnih promena u morfologiji površine (Sl. 41 C i D).

Cikliziranje potencijala do 1.0 V može dovesti do promena površine, kao što su migracija i srastanje čestica,^{146,147,149} i rastvaranje platine.^{149,153} Međutim, do značajnijeg rastvaranja može doći na dosta pozitivnijim vrednostima potencijala.^{157,158,159} Imajući u vidu da oksidacija prati dualni mehanizam, i da je doprinos indirektnog puta sve veći tokom cikliziranja, prilikom koga dolazi do adsorpcije i desorpcije CO, čini se da ovo doprinosi ne samo aglomeraciji čestica već i rastvaranju platine. Uticaj oksidacije HCOOH na rastvaranje platine takođe je ispitan od strane Fayette i saradnika¹⁶⁰ i Zhang i saradnika¹⁶¹. Potvrđen je kontinualan gubitak platine tokom cikliziranja u rastvoru mravlje kiseline u osnovnom elektrolitu¹⁶⁰, kao i to da je rastvaranje platine zavisno od veličine čestice; manje čestice (prečnika do 4 nm) podležu direktnoj elektrooksidaciji do Pt^{2+} , dok na većim česticama dolazi do formiranja oksida.¹⁶¹ Pored toga, rastvaranje platine zavisi i od kristalografske orijentacije, pa je tako Pt(111) podložnija rastvaranju, dok kod Pt(100) i Pt(110) najpre dolazi do formiranja oksida.¹⁶² Na osnovu toga, pretpostavlja se da do smanjenja aktivnosti kod kvazi-sfernih nanočestica (Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl)) dolazi najviše usled rastvaranja platine, dok je u slučaju katalizatora sa izmenjenim oblikom čestica (Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl)) glavni uzrok formiranje oksida na površini čestica. Pored toga, kod svih katalizatora može doći i trovanja površine

katalizatora reakcionim intermedijarima. Međutim, konkavno-kubna struktura čestica katalizatora Pt/C(25%HCl) pokazuje se kao najstabilnija, s obzirom na to da je ovaj katalizator u svakoj vrsti eksperimenata ispoljio najvišu aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline.

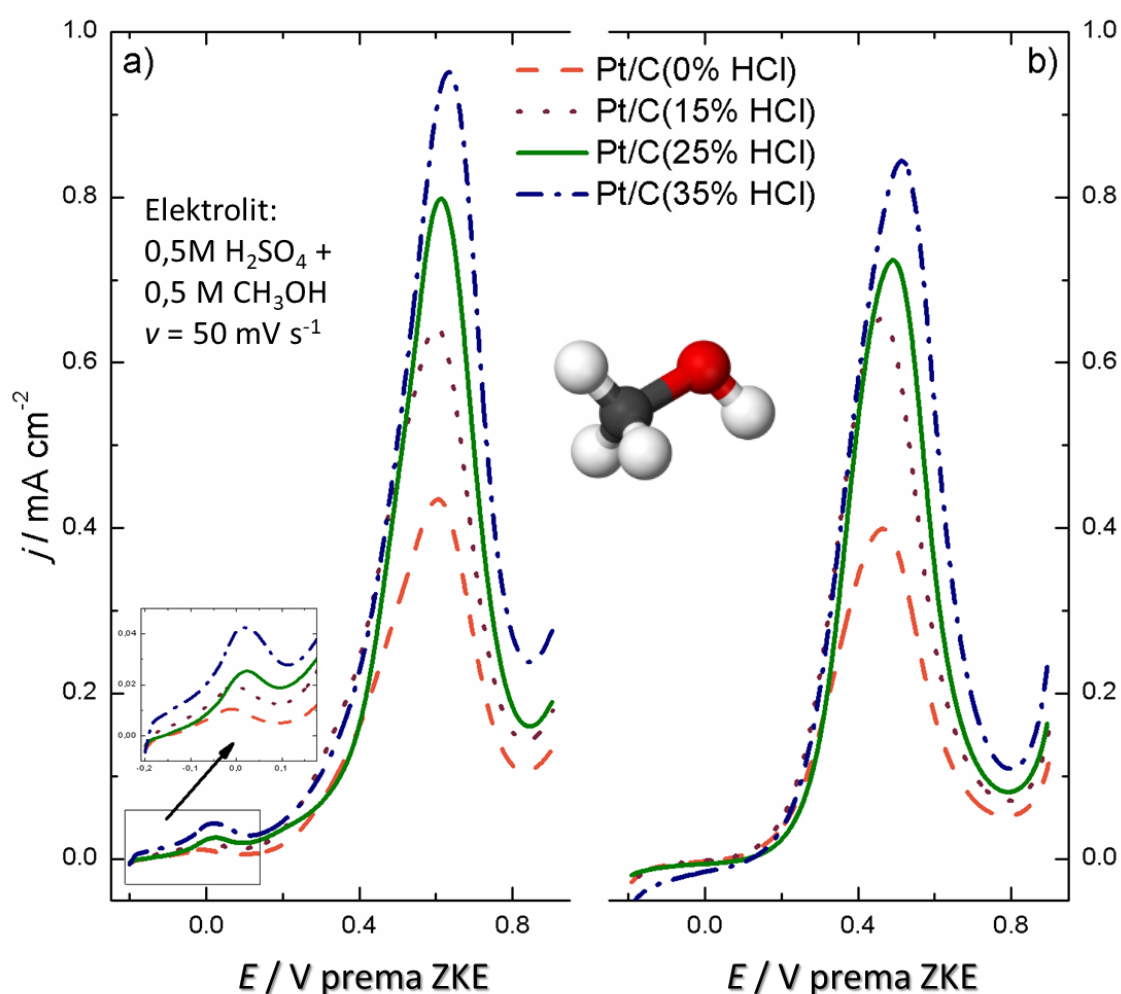
4.1.3.2. Oksidacija metanola

Oksidacija metanola, čiji su teorijski aspekti i mehanizam odigravanja na Pt katalizatoru razmatrani u poglavlju 2.1.1, strana 9, ispitana je na Pt/C katalizatorima sintetizovanim mikroemulzionim postupkom. Potenciodinamičke krive oksidacije metanola iz 0,5 M CH₃OH u osnovnom elektrolitu na netretiranim površinama ovih katalizatora prikazane su na Sl. 42. Anodni i katodni delovi krivih prikazani su odvojeno radi jednostavnijeg razmatranja aktivnosti katalizatora.

Na sva četiri ispitivana katalizatora, Pt/C(0%HCl) Pt/C(15%HCl), Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl), reakcija oksidacije metanola započinje na prilično niskim vrednostima potencijala, oko 0,15 V prema ZKE, što ukazuje na njihovu prilično dobru aktivnost. Kao što se vidi na uvećenom početnom delu anodnih krivih, voltametrijske karakteristike vodonične oblasti Pt/C katalizatora su i dalje vidljive. Njihovo prisustvo ukazuje na to da površina katalizatora nije blokirana produktima disocijativne adsorpcije metanola, tokom primene potencijala od -0,2 V prema ZKE zadatog radnoj elektrodi tokom 3 min pre početka cikliziranja potencijala u oblasti od -0,2 V do 0,9 V prema ZKE.

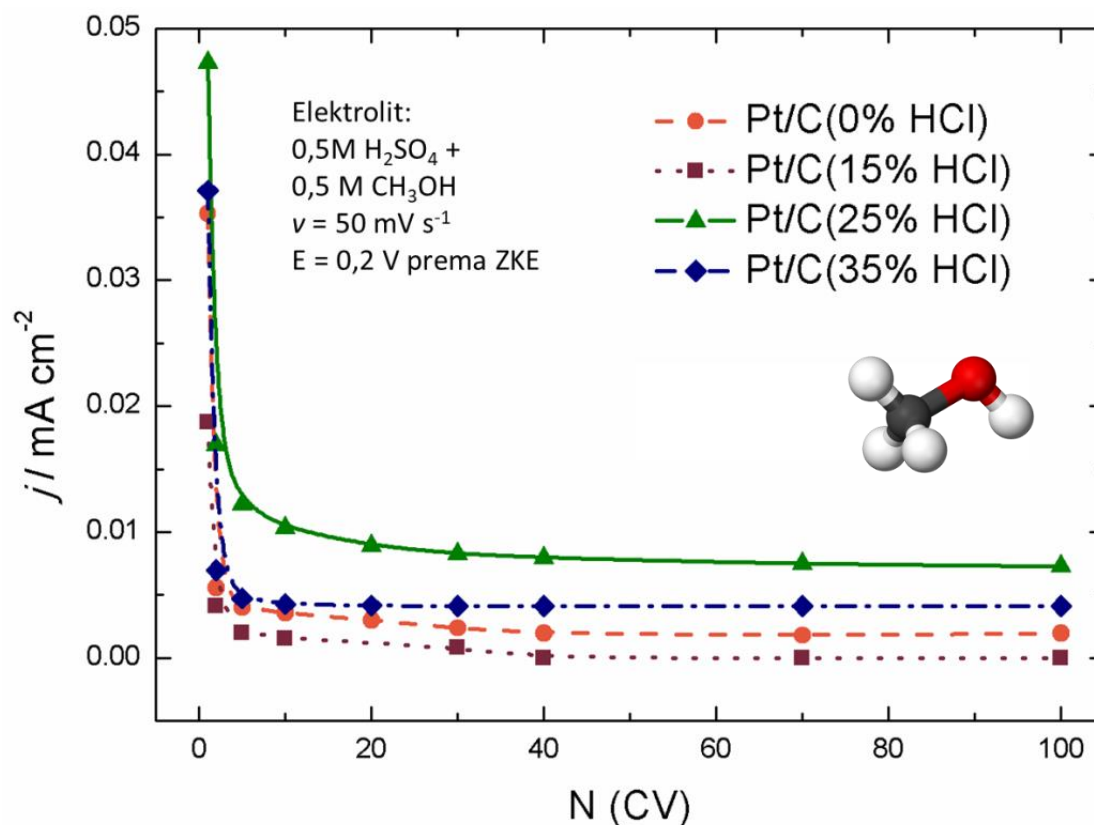
Imajući u vidu redosled aktivnosti niskoindeksnih ravni platine za oksidaciju metanola (Pt(111)<Pt(110)<Pt(100)),¹⁶³ razmatrane su aktivnosti svakog od ispitivanih katalizatora. Kako su registrovane više vrednosti gustina struja strujnih maksimuma oksidacije metanola u anodnom smeru na katalizatorima sa većim sadržajem aditiva (Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl)), može se zaključiti da su ove povećane aktivnosti posledica većeg doprinosa {100} širokih domena na katalizatorima sa nanočesticama izmenjenog oblika. Takođe je pokazano i da se kod Pt nanočestica sa izraženim doprinosom {100} ravni pojavljuju viši strujni maksimumi u anodnom nego u katodnom smeru,¹⁵³ a to je takođe u ovom slučaju

zabeleženo kod Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl). Pored evidentnog efekta oblika čestica na aktivnost katalizatora za oksidaciju metanola, takođe treba razmotriti i uticaj veličine čestica. Pokazano je da sa smanjenjem prečnika čestica ispod 4 nm, aktivnost katalizatora za oksidaciju metanola opada.¹⁶⁴ S obzirom na to da je veličina čestica Pt/C(0%HCl) i Pt/C(15%HCl) oko 4 nm, dok su čestice katalizatora Pt/C(25%HCl) i Pt/C(35%HCl) većeg prečnika, oko 8 nm, efekat veličine takođe ima uticaja na povećanu aktivnost poslednje pomenutih katalizatora. Osim toga, ova dva efekta je teško razdvojiti s obzirom na to da se sa smanjenjem prečnika čestice smanjuju i fasete i narušava njihov geometrijski oblik.



Sl. 42. Potenciodinamičke krive oksidacije metanola iz 0,5M CH₃OH u osnovnom elektrolitu na netretiranim Pt/C katalizatorima: a) anodni smer; b) katodni smer¹¹⁵

Pored aktivnosti netretiranih katalizatora ispitana je i njihova stabilnost, tokom 100 ciklusa u istoj oblasti potencijala (-0,2 do 0,9 V prema ZKE), u 0,5 M CH₃OH u osnovnom elektrolitu. Na Sl. 43 prikazana je zavisnost gustine struje od broja ciklusa, pri čemu su vrednosti gustine struje uzete sa anodnih krivih na potencijalu od 0,2 V prema ZKE.

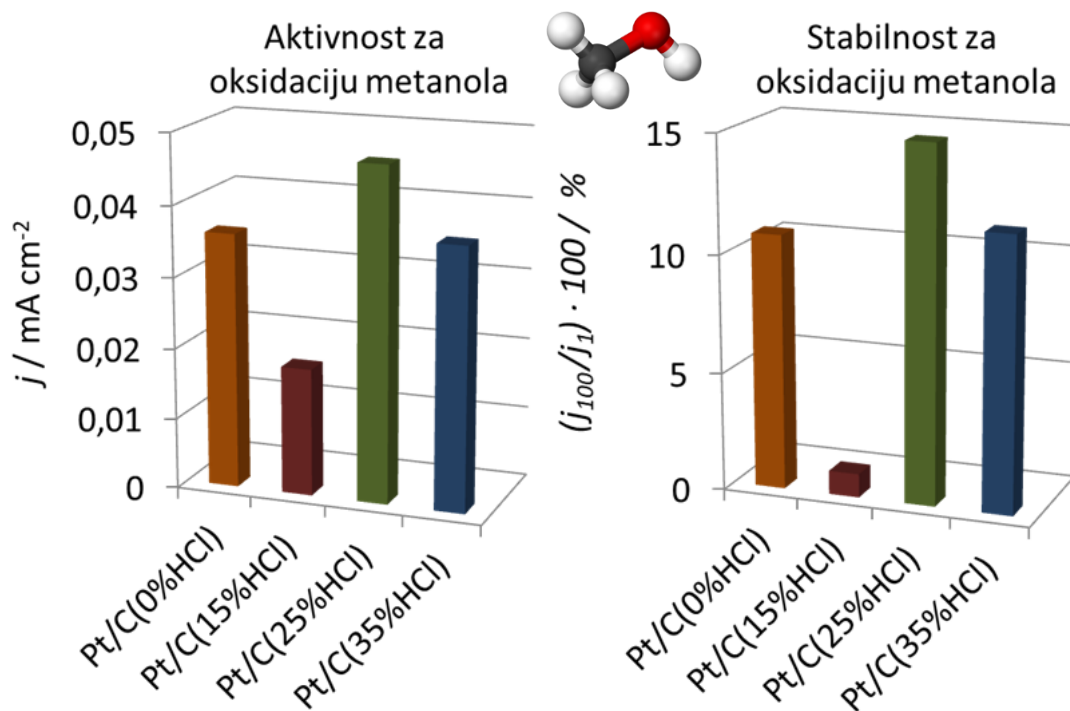


Sl. 43. Ispitivanje stabilnosti Pt/C katalizatora za oksidaciju metanola tokom dugotrajnog cikliziranja: aktivnost katalizatora tokom 100 ciklusa, na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE)¹¹⁵

Sa Sl. 43 se jasno može videti da pored najviše početne aktivnosti, katalizator Pt/C(25%HCl) sa najvećim udelom {100} ravni na konkavno-kubnim česticama pokazuje i najsporiji pad aktivnosti tokom cikliziranja, i zadržava vidno višu gustinu struje i posle 100 ciklusa.

Radi poređenja početnih aktivnosti i aktivnosti katalizatora posle 100 ciklusa, vrednosti gustine struja 1. i 100. ciklusa na ispitivanim katalizatorima upoređene

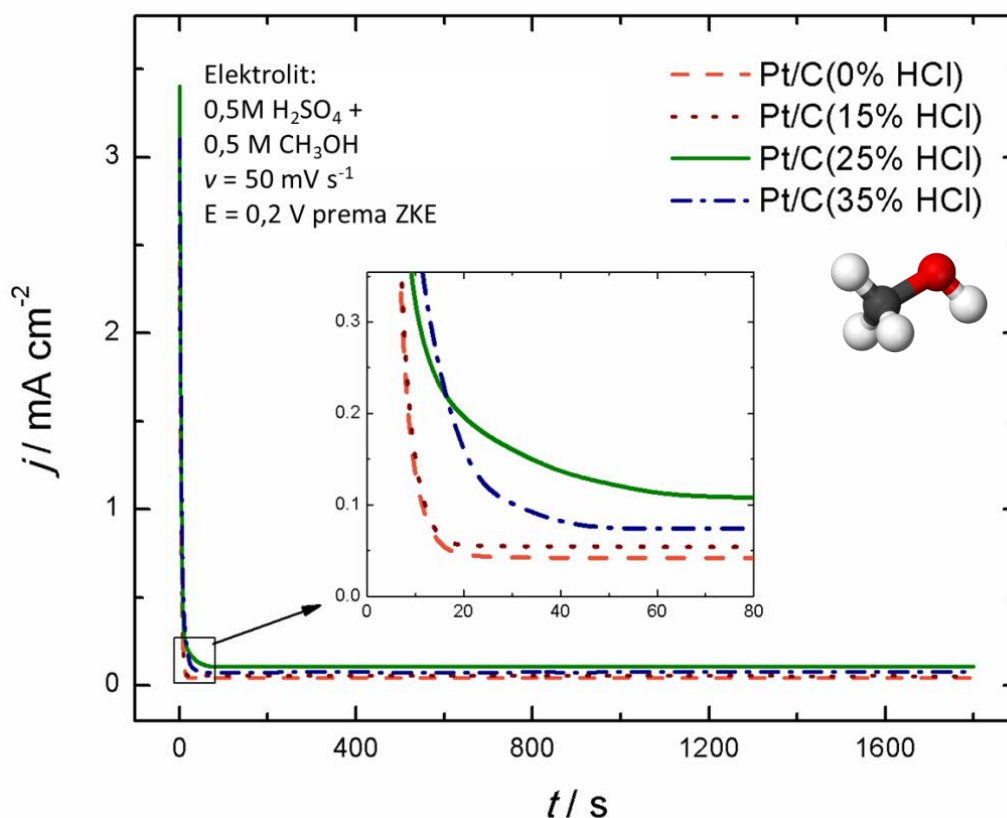
su na Sl. 44. Jasno je da je početna aktivnost katalizatora Pt/C(25%HCl) najviša, u poređenju sa preostala tri katalizatora, ali što je možda još i značajnije, on pokazuje i najveću stabilnost, prvenstveno zahvaljujući većoj otpornosti na trovanje površine ugljen-monoksidom.



Sl. 44. Grafički prikaz aktivnosti (levo) i stabilnosti (desno) Pt/C katalizatora za oksidaciju metanola, prikazanih na osnovu vrednosti gustina struja na 0,2 V prema ZKE u prvom i stotom ciklusu

Stabilnost sintetizovanih katalizatora ispitana je i hronoamperometrijom, na potencijalu od 0,2 V prema ZKE, tokom 30 min. Snimljene hronoamperometrijske krive prikazane su na Sl. 45. Ovaj eksperiment potvrđuje rezultate dobijene cikličnom voltametrijom, odnosno povećanu aktivnost kubnih čestica za oksidaciju metanola, i njihovu najbolju stabilnost.

Ne samo da kubni oblik čestica doprinosi većoj aktivnosti katalizatora, već je i otpornost površine ovakvih čestica na trovanje ugljen-monoksidom veća, što samim tim doprinosi njihovoj boljoj stabilnosti u ispitivanim uslovima, u odnosu na preostale sintetizovane Pt/C katalizatore.



Sl. 45. Ispitivanje stabilnosti Pt/C katalizatora tokom oksidacije metanola: Hronoamperometrijske krive snimane na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE) tokom 30 min¹¹⁵

4.2. PtAu/C katalizatori

Bimetalni PtAu/C katalizatori pripremljeni po ugledu na prikazane Pt/C katalizatore sintetizovani su u cilju daljeg poboljšanja aktivnosti katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline. Fizičko-hemijskim i elektrohemijским metodama karakterizacije ispitan je uticaj uslova sinteze na sastav i strukturu čestica. Najpre su ispitani katalizatori sintetizovani simultanom redukcijom prekursora unutar jedne mikroemulzije (opisano u eksperimentalnom delu), a zatim i katalizator sintetizovan sukcesivnom redukcijom Pt i Au pod optimalnim uslovima sinteze (25% HCl u vodenoj fazi mikroemulzije koja sadrži Pt prekursor).

4.2.1. PtAu/C katalizatori sintetizovani simultanom redukcijom prekursora

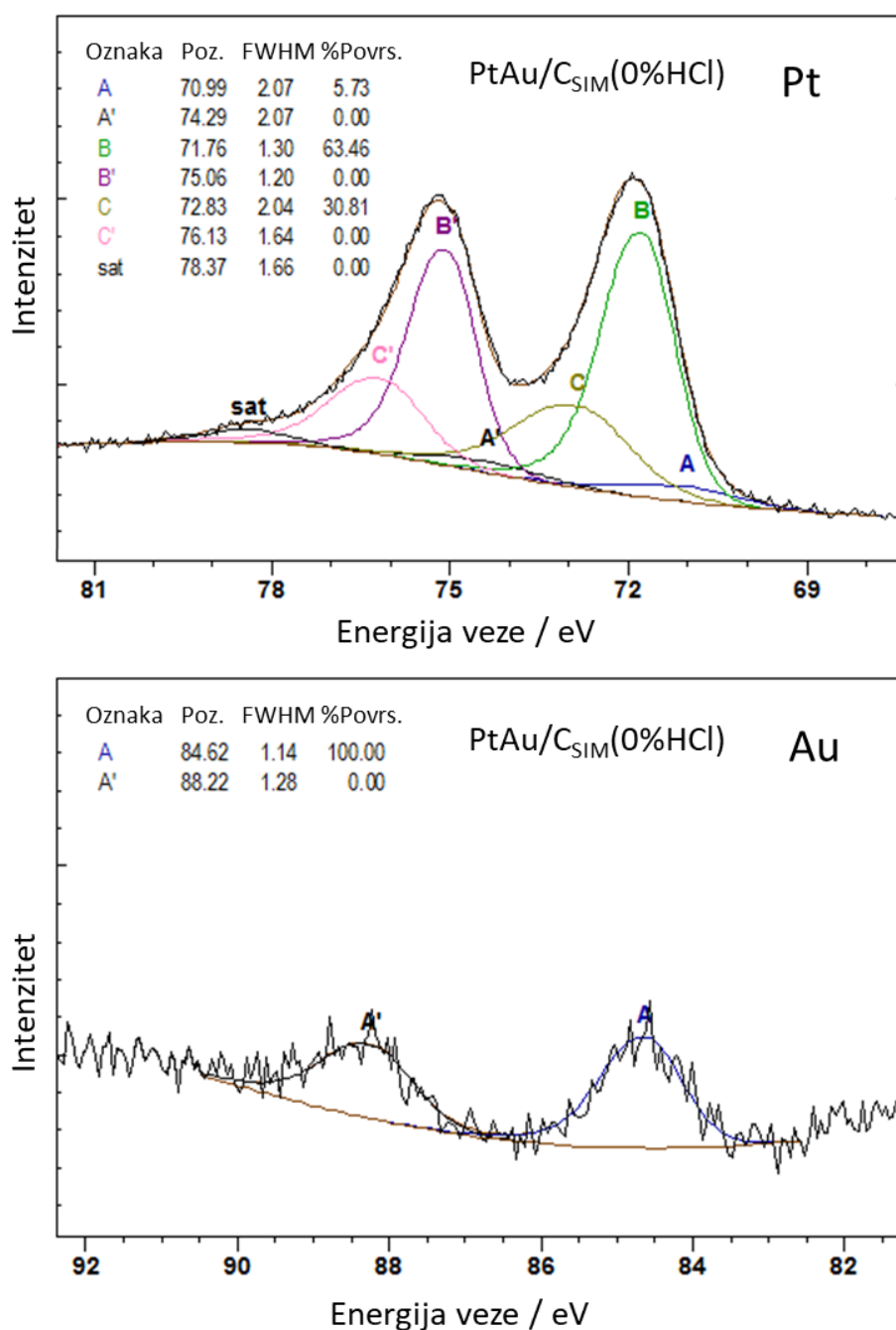
Simultanom redukcijom sintetizovana su tri katalizatora: bez aditiva (PtAu/C_{SIM}(0%HCl)), sa optimalnom količinom aditiva PtAu/C_{SIM}(25%HCl) i sa maksimalnom količinom aditiva korišćenom u sintezi Pt nanočestica (PtAu/C_{SIM}(35%HCl)).

4.2.1.1. Fizičko-hemijska karakterizacija PtAu/C_{SIM} katalizatora

Termogravimetrijskom analizom prahova PtAu/C_{SIM}(0%HCl), PtAu/C_{SIM}(25%HCl) i PtAu/C_{SIM}(35%HCl), kojom je ispitan sadržaj metala u prahu katalizatora, dobijen je udeo od oko 5%. Bimetalni katalizatori su sintetizovani kao katalizatori sa niskim sadržajem metala, nominalno 10%. Niži udeo dobijen TGA analizom od nominalnog ukazuje na gubitak metala tokom sinteze. Kako u slučaju sinteze Pt/C katalizatora nisu registrovani značajniji gubici, pretpostavlja se da je došlo do gubitka Au tokom sinteze.

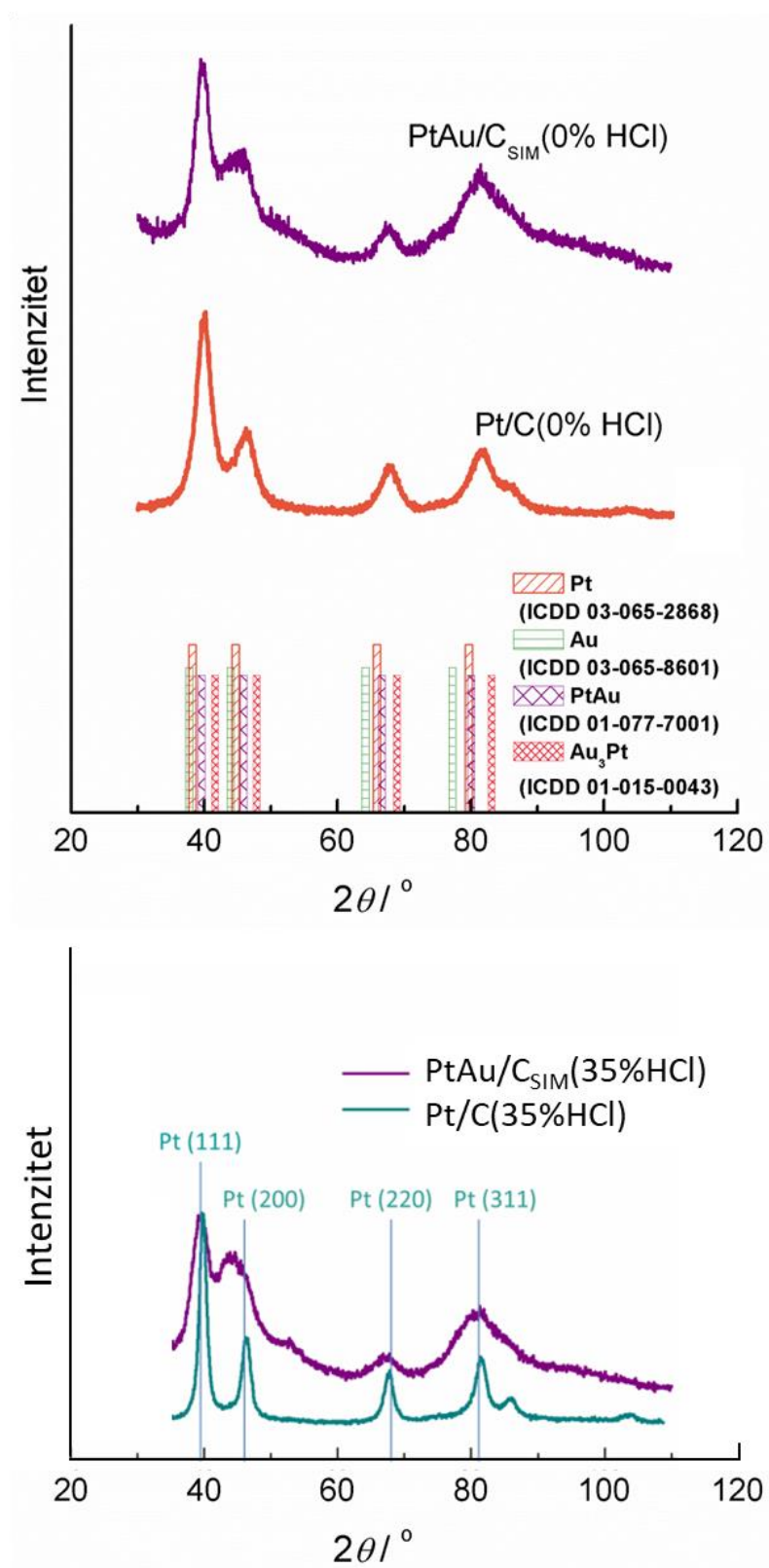
XPS analizom prahova potvrđeno je prisustvo oba metala u uzorcima. Rezultati XPS analize za katalizator PtAu/C_{SIM}(0%HCl) prikazani su na Sl. 46.

Pt 4f spektar sastoji se pretežno od profila koji pripadaju metalnoj platini, dok se oko 6% može pripisati leguri ili intermetalnim jedinjenjima (profil A na približno 71 eV). Profil B (~ 72 eV) pomeren je ka višim vrednostima u odnosu na karakterističnu vrednost za Pt⁰, što može ukazati na prisustvo metalne Pt u obliku nanočestica. Profil C pripada Pt²⁺-OH, odnosno Pt u blizini -OH ili -COOH vrsta prisutnih na ugljeničnom nosaču. Na Au 4f spektru izdvajaju se A i A' profili. Profil A (~ 84,5 eV) dokazuje prisustvo metalnog Au, dok blagi pomeraj energije veze profila A' (~ 88 eV) ka višim vrednostima potvrđuje prisustvo veoma malih čestica. Analizom intenziteta maksimuma XPS spektara određen je odnos metala u površinskom sloju Pt : Au = 94 : 6 atomskih %.



Sl. 46. Pt 4f (gore) i Au 4f (dole) XPS spektri PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizatora sa obeleženim karakterističnim profilima¹¹⁸

XRD difraktogrami katalizatora sintetizovanog bez aditiva (gore) i sa najvećim udelom aditiva (dole) prikazani su na Sl. 47, pri čemu su difraktogrami PtAu/C katalizatora upoređeni sa difraktogramima Pt/C katalizatora sintetizovanih pod istim uslovima (sa istim sadržajem aditiva HCl).



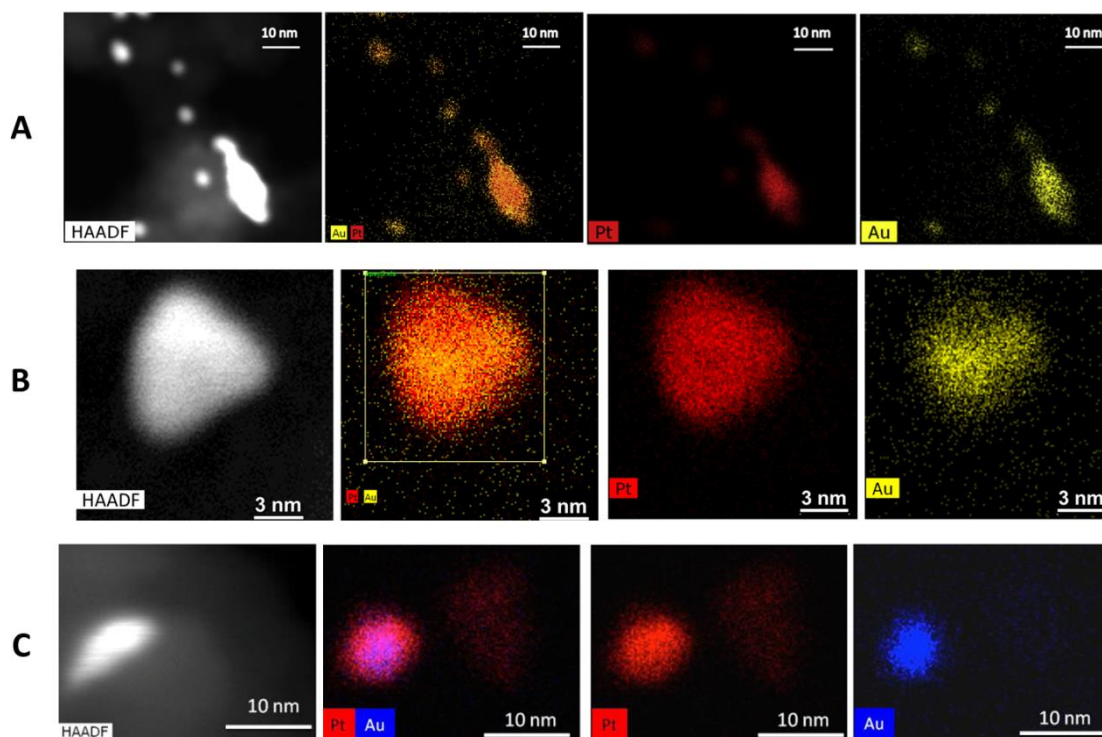
Sl. 47. XRD difraktogrami PtAu/C i odgovarajućih Pt/C katalizatora: bez HCl (gore)¹¹⁸ i sa 35% HCl (dole)¹¹⁷

Na difraktogramu katalizatora sintetizovanih bez dodatka HCl (Sl. 47-gore) prikazani su i referentni položaji difrakcionih maksimuma Pt, Au, PtAu i Au₃Pt na osnovu odgovarajućih kartica datih u legendi. Na difraktogramu PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizatora uočavaju se maksimumi karakteristični za pcc kristalnu strukturu platine, kao i kod Pt/C(0%HCl) katalizatora, sa blagim pomerajem ka nižim vrednostima 2θ . S obzirom na bliske položaje maksimuma za Pt, Au i PtAu legure, teško je zaključiti da li uzorak čine Pt i PtAu legura, ili je u pitanju čvrst rastvor Au u Pt. Difuzni maksimumi prisutni na 70° i 80° ukazuju ipak na čvrst rastvor. Veličina čestica iznosi 2 nm, kao i kod Pt/C(0%HCl), iako širi maksimumi ukazuju na moguće prisustvo još sitnijih čestica. Parametar rešetke PtAu/C_{SIM}(0%HCl) iznosi 0,3934 nm, u poređenju sa 0,3928 nm kod Pt/C(0%HCl), dok je udeo metala 97,18% Pt i 2,82% Au izračunat na osnovu Vegardovog zakona primenjenog na maksimum koji pripada (311) orijentisanjoj Pt.

U slučaju katalizatora sa maksimalnim sadržajem aditiva, čiji su difraktogrami prikazani na Sl. 47-dole, takođe su prisutne karakteristike pcc strukture, a difrakcioni maksimumi se mogu razmatrati kao odzivi tri faze: Pt, Au i Au₃Pt. Kao i u prethodnom slučaju primenom Vegardovog zakona dobijen je parametar rešetke PtAu/C_{SIM}(35%HCl) katalizatora, koji iznosi 0,3919 nm, sa nešto većim odstupanjem od parametra rešetke Pt katalizatora (0,3928 nm). Vrednosti parametara rešetke ukazuju na formiranje čvrstog rastvora Au u Pt.

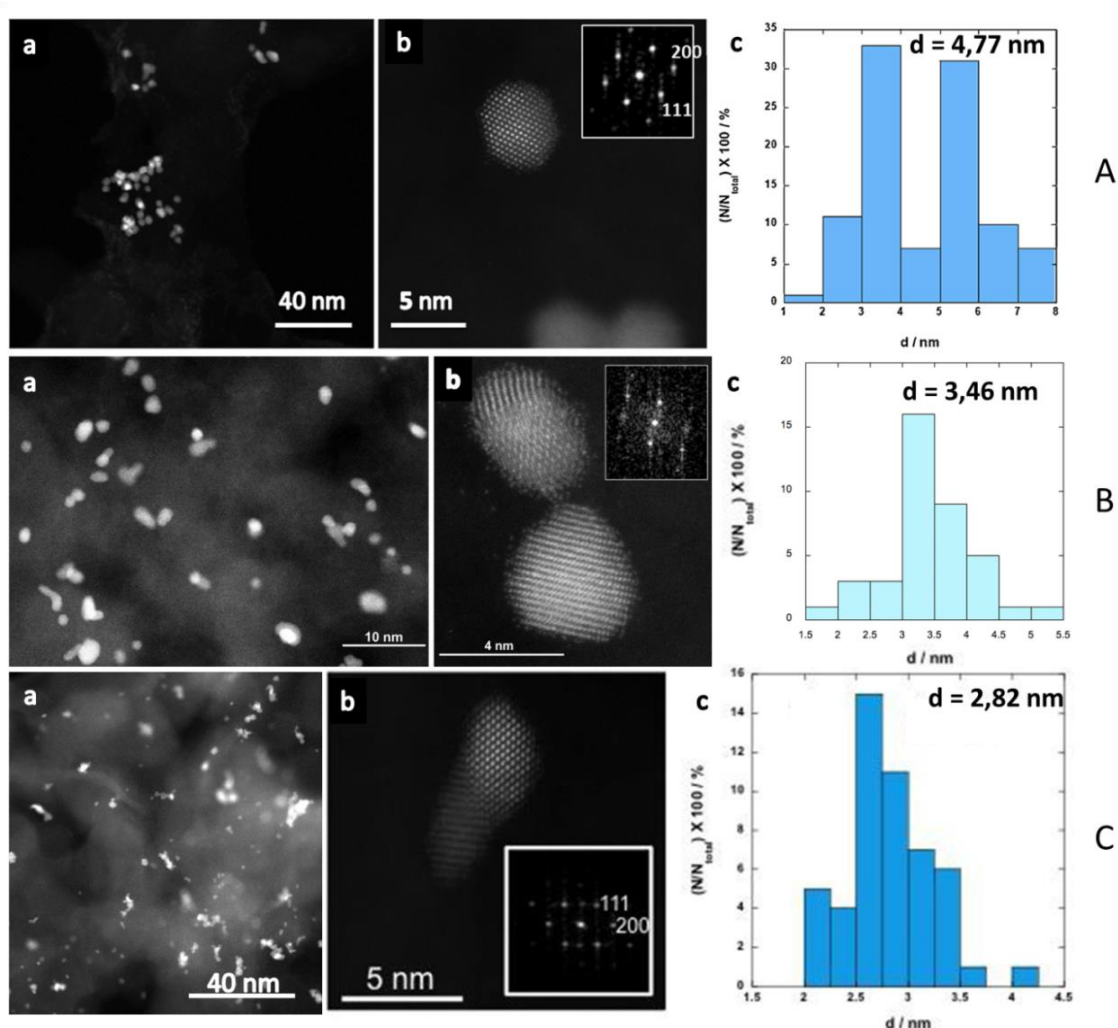
EDXS mape katalizatora sintetizovanih simultanom redukcijom prekursora, snimljene pomoću skenirajućeg transmisionog elektronskog mikroskopa u HAADF načinu snimanja, prikazane su na Sl. 48. Na osnovu ovih mapa, određen je udeo oba metala u uzorcima, pri čemu je u sva tri slučaja udeo zlata značajno manji od nominalnih 50% (4% u PtAu/C_{SIM}(0%HCl), 8% u PtAu/C_{SIM}(25%HCl) i 17% u PtAu/C_{SIM}(35%HCl), dok je ostatak Pt). Ovako mali udeli zlata ukazuju na značajan gubitak ovog metala tokom sinteze. Uzrok ovome može biti mala veličina čestica. Naime, usled različite brzine redukcije Pt i Au jakim redukcionim sredstvom (NaBH₄), kao i različitog mehanizma i brzine nukleacije i rasta čestica u mikroemulzionoj sredini, dolazi do formiranja izrazito malih čestica Au. Zbog uslova

sredine prilagođenih platini, ne dolazi do njihovog vezivanja za ugljeni nosač, te onaj deo čestica Au koje ne formiraju čvrst rastvor sa platinom tokom postupka čišćenja katalizatora ispiranjem biva uklonjen iz dobijenog uzorka. Ovaj gubitak zlata objašnjava i manji ukupan udeo metala dobijen TGA analizom od nominanog, i potvrđuje prethodnu pretpostavku da je udeo metala smanjen upravo usled gubitka zlata. Iako je prosečni sastav katalizatora dobijen analizom EDXS mapa u saglasnosti sa rezultatima XRD metode, EDXS analiza ukazuje i na neujednačenu distribuciju zlata u katalizatorima. Udeo zlata varira od manjeg udela kod manjih pojedinačnih čestica, do većih udela u slučaju klastera više čestica. Uprkos tome, opaža se veoma fina disperzija Au na svim razmatranim česticama. Rezultati XPS analize pokazuju nešto viši udeo Au (u slučaju PtAu/C_{SIM}(0%HCl) 6% prema XPS u odnosu na 4% prema EDXS), što ukazuje na veći udeo Au na površini čestica i u nekoliko potpovršinskih slojeva, verovatno prouzrokovan segregacijom Au tokom procesa sušenja katalizatora na 160°C u atmosferi azota tokom 3h.



Sl. 48. EDXS mape sa odgovarajućim HAADF snimcima za A: PtAu/C_{SIM}(0%HCl),¹¹⁸
B: PtAu/C_{SIM}(25%HCl) i C: PtAu/C_{SIM}(35%HCl)¹¹⁷ katalizator

(HR)TEM mikrofotografije ispitivanih bimetalnih katalizatora sintetizovanih simultanom redukcijom prekursora i odgovarajući histogrami raspodele veličine čestica prikazani su na Sl. 49. Na histogramima je označena i veličina srednjeg prečnika čestica, koja varira između približno 3 i 5 nm, pri čemu se sa povećanjem udela aditiva veličina čestica smanjuje. U poređenju sa Pt/C katalizatorima, kod kojih je veličina čestica rasla od 3,7 nm do 8,7 nm sa povećanjem udela HCl može se zaključiti da se u odsustvu većeg uticaja HCl na oblik bimetalnih katalizatora dobija veličina čestica slična kub-oktaedarskim česticama Pt.

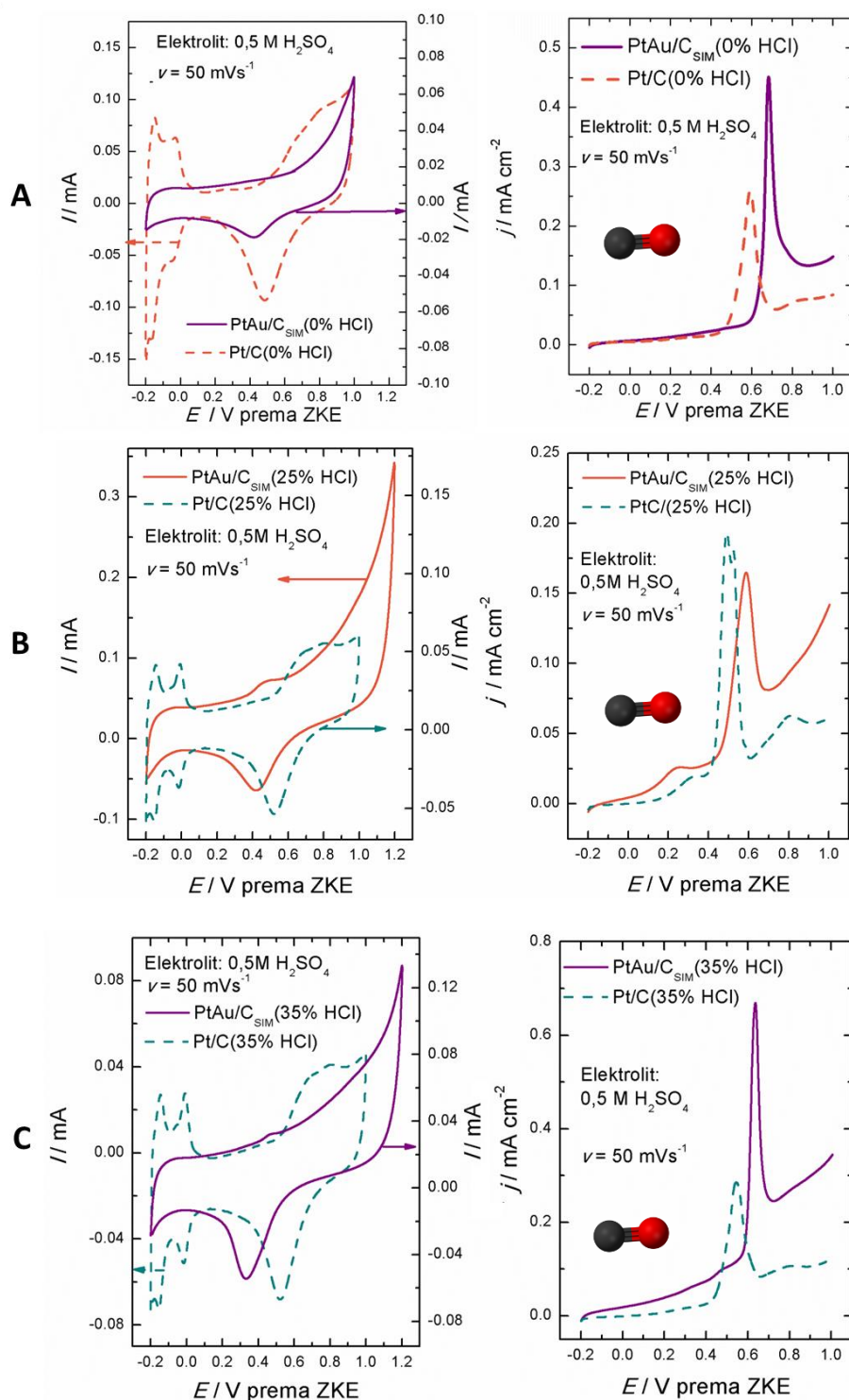


Sl. 49. TEM (a), HRTEM (b) mikrofotografije sa FFT insetima i histogrami raspodele veličine čestica (c) za: A: PtAu/C_{SiM}(0%HCl),¹¹⁸ B: PtAu/C_{SiM}(25%HCl) i C: PtAu/C_{SiM}(35%HCl) katalizator¹¹⁷

Međutim, u slučaju katalizatora sa optimalnim udelom aditiva, PtAu/C_{SIM}(25%HCl) na TEM i HRTEM mikrofotografijama opažaju se i čestice izmenjenog oblika u odnosu na kub-oktaedarske (Sl. 49Ba,b). Na Sl. 49Bb prikazana je čestica tetraedarskog oblika (donja) sa odgovarajućom FFT insetu. Kako su kod tetraedarskih čestica površinske ravni orijentacije (111), mogu se očekivati poboljšane katalitičke karakteristike ovog katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline, u odnosu na ostale ispitane katalizatore.

4.2.1.2. Elektrohemijska merenja na PtAu/C_{SIM} katalizatorima

Netretirane površine PtAu/C katalizatora sintetizovanih simultanom redukcijom prekursora ispitane su cikličnom voltametrijom u osnovnom elektrolitu, i oksidacijom adsorbovanog ugljen-monoksida. Ciklični voltamogrami u osnovnom elektrolitu za svaki od katalizatora, kao i voltamogrami oksidacije CO_{ads} prikazani su na Sl. 50 i upoređeni sa voltamogramima snimljenim na odgovarajućim Pt/C uzorcima. Razmatrajući voltamograme u osnovnom elektrolitu PtAu/C_{SIM} katalizatora i poredeći ih sa Pt/C katalizatorima (Sl. 50(ABC)-levo) uočljivo je da strujni maksimumi karakteristični za oblast adsorpcije/desorpcije vodonika (-0,2 do 0,1 V prema ZKE), jasno vidljivi na Pt/C površinama, na PtAu/C_{SIM} katalizatorima nisu izraženi. Takođe, potencijal na kome dolazi do formiranja oksida platine na PtAu/C_{SIM} katalizatorima je pomeren ka pozitivnijim vrednostima u odnosu na Pt/C katalizatore (za oko 100 mV), a redukcija oksida u katodnom smeru značajno je pomeren ka negativnijim vrednostima (za oko 70 mV). Izmenjen oblik vodonične oblasti, kao i pomeraj formiranja oksida ka pozitivnijim, odnosno redukcije oksida ka negativnijim vrednostima potencijala karakterističan je za sve PtAu površine.^{95,54} Zanimljivo je da se pomenute karakteristike PtAu sistema uočavaju i kod ispitivanih PtAu/C_{SIM} katalizatora iako imaju veoma mali udeo zlata, što ukazuje da su površine obogaćene platinom. Pomeranje vrednosti potencijala u oblasti formiranja/redukcije oksida Pt ukazuje na prisutan elektronski efekat, kojim Au utiče na Pt, i uzrokuje jače vezivanje OH vrsta za Pt. Do ovih promena dolazi usled promene dužine veze između atoma metala.



Sl. 50. Elektrohemijska karakterizacija: A) PtAu/C_{SIM}(0%HCl)¹¹⁸,
 B) PtAu/C_{SIM}(25%HCl), C) PtAu/C_{SIM}(35%HCl)¹¹⁷ katalizatora u poređenju sa
 odgovarajućim Pt/C katalizatorima; levo – voltamogrami u osnovnom elektrolitu,
 desno – oksidacija CO_{ads}

Kako je parametar rešetke zlata veći u odnosu na parametar rešetke platine, zbog ove razlike dolazi do deformacije rešetke platine u kojoj su određeni atomi Pt zamenjeni atomima Au. Ranije je pokazano^{95,165,166} da sa porastom udela Au u sistemu, dolazi i do većeg pomeranja potencijala redukcije oksida platine ka negativnijim vrednostima. Pri tome, u katodnom smeru, na pozitivnijem potencijalu (1,2 V prema RVE) detektovan je i strujni vrh redukcije oksida formiranog na Au, čija je površina rasla sa povećanjem udela Au, što je potvrdilo prisustvo Au u katalizatoru. U slučaju ispitivanih PtAu/C_{SIM} katalizatora ovaj strujni vrh nije prisutan na voltamogramu, uprkos povećanoj anodnoj granici snimanja u odnosu Pt/C katalizator (do 1,2 V prema ZKE). S druge strane, došlo je do značajnog pomeraja vrha redukcije Pt oksida, što je moguće samo u slučaju veoma bliskog kontakta Pt i Au. Imajući u vidu vrlo mali udeo Au, može se zaključiti da se uticaj Au na Pt registruje, dok izostaje formiranje Au oksida usled veoma fine disperzije Au, koja je pokazana i EDXS analizom.

Poredeći međusobno ciklične voltamograme snimljene u osnovnom elektrolitu na tri PtAu/C_{SIM} katalizatora, uočava se da do većeg pomeraja vrha redukcije Pt oksida ka negativnim vrednostima u odnosu na odgovarajući Pt/C katalizator dolazi sa povećanjem sadržaja aditiva. U vodoničnoj oblasti ne uočavaju se značajne razlike, što ukazuje na sličan stepen disperzije Au. S druge strane, pomeraj redukcije Pt oksida ukazuje na jače vezivanje OH vrsta za Pt kod katalizatora sintetizovanih sa većim udelom aditiva.

Kada je u pitanju karakterizacija pomoću oksidacije CO_{ads} (Sl. 50(ABC)-desno) kod PtAu/C_{SIM} katalizatora dolazi do pomeranja strujnog vrha koji odgovara ovoj reakciji ka pozitivnijim potencijalima, a sam talas je uži i oštriji od onih registrovanih na odgovarajućoj Pt/C elektrodi. Do pozitivnog pomeraja dolazi takođe usled jačih veza između Pt i CO, kao što je to bio slučaj kod OH vrsta, usled elektronskog efekta zlata na platinu i deformacije rešetke. Takođe, i formiranje OH vrsta na platini na pozitivnijim potencijalima doprinosi pozitivnom pomeranju potencijala oksidacije CO_{ads}. Do najvećeg pomeraja dolazi kod katalizatora sa najvećim sadržajem aditiva, što je u saglasnosti sa jačim Pt-OH vezama

registrovanim na osnovu cikličnih voltamograma. Međutim, u slučaju PtAu/C_{SIM}(25%HCl) katalizatora, kod koga su HRTEM metodom registrovane čestice kubnog i tetraedarskog oblika, ovaj pomeraj je gotovo zanemarljiv u odnosu na Pt/C(25%HCl) katalizator. S obzirom na povećan udeo čestica izmenjenog oblika u odnosu na druga dva katalizatora, pretpostavlja se da kod uređenijih površina dolazi do slabijih naprezanja u kristalnoj rešetki i prema tome slabije izraženog elektronskog efekta. Prema tome, PtAu/C_{SIM}(25%HCl) katalizator može da ispolji povećanu otpornost na trovanje adsorbovanim CO u odnosu na preostala dva PtAu/C_{SIM} katalizatora i bolje katalitičke osobine u reakcijama oksidacije malih organskih molekula. Pregledom literature^{95,165,166, 167, 168} ustanovljeno je da se oksidacija CO_{ads} pomera ka sve pozitivnijim vrednostima potencijala sa porastom udela Au i povećanjem dela Pt atoma u direktnom kontaktu sa Au. Istovremeno, dolazi do širenja strujnog talasa oksidacije CO sa smanjenjem udela Pt na površini, što se pripisuje smanjenoj mobilnosti reaktanata.¹⁶⁷ Međutim, Arenz i saradnici¹⁵⁶ smatraju da broj defekata ima veći uticaj na oksidaciju CO_{ads} nego njihova mobilnost, odnosno da kod površina sa manjim brojem defekata dolazi do većeg pomeranja strujnog vrha ka pozitivnijim potencijalima, kao i da je sam strujni vrh uži i oštiji. Proučavanjem oksidacije CO_{ads} na Pt nanočesticama kubnog i oktaedarskog oblika Farias i saradnici¹⁶⁹ zaključili su da, nakon formiranja, ne dolazi do pomeranja CO_{ads} čestica tokom oksidacije. Imajući ove rezultate u vidu može se zaključiti da je kod PtAu/C_{SIM} katalizatora pomeranje oksidacije ka višim potencijalima u odnosu na Pt/C katalizatore uzrokovano visokim stepenom disperzije Au na površini katalizatora i manjim brojem defekata na Pt domenima.

Oksidacija malih organskih molekula

Aktivnost PtAu/C_{SIM} katalizatora ispitana je cikličnom voltametrijom u 0,5 M rastvoru HCOOH u osnovnom elektrolitu, tokom 100 ciklusa u oblasti potencijala od - 0,2 V do 1,0 V prema ZKE, i upoređena sa aktivnošću Pt/C katalizatora sintetizovanim pod istim uslovima. Na Sl. 51 prikazani su prvi i stoti ciklus oksidacije mravlje kiseline na PtAu/C_{SIM}(0%HCl), razdvojeni na anodni (levo) i

katodni (desno) smer i upoređeni sa Pt/C(0%HCl) katalizatorom. Kako je ranije opisano u poglavlju 2.1.2, kod Pt/C katalizatora oksidacija mravlje kiseline počinje na kraju vodonične oblasti i odigrava se paralelno kroz direktni i indirektni reakcioni put. Pri tome je izraženiji strujni vrh koji odgovara indirektnom putu (na oko 0,7 V u anodnom smeru).

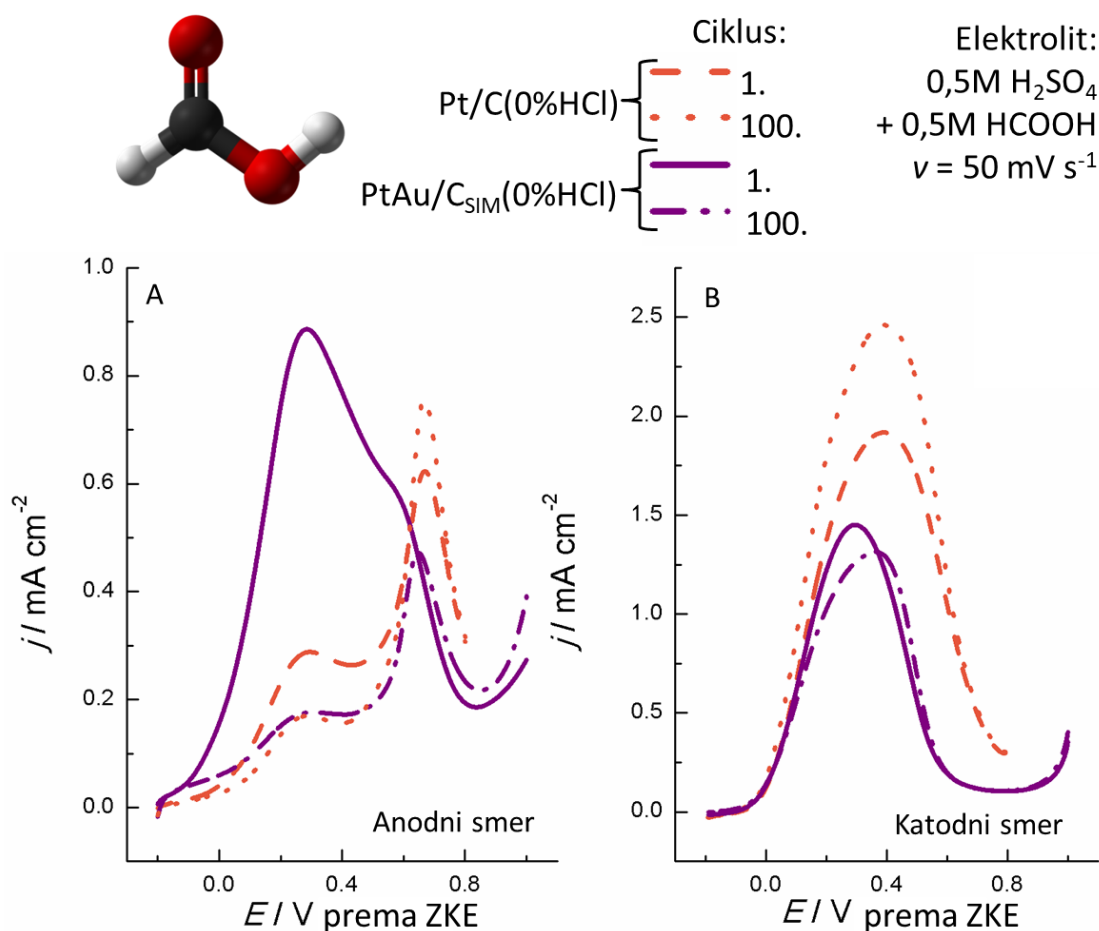
U slučaju PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizatora, oblik potenciodinamičke krive je drugačiji. Kod bimetalnog katalizatora, posmatrajući anodni smer prvog ciklusa, reakcija počinje ranije, na oko 0,2 V negativnijem potencijalu i nastavlja se pretežno sledeći direktan put, uz mali doprinos indirektnog puta („rame“ na silaznom delu strujnog talasa). U slučaju Pt/C(0%HCl) katalizatora odnos strujnih maksimuma profila koji pripadaju direktnom, odnosno indirektnom putu je 0,47, dok je u slučaju PtAu/C_{SIM}(0%HCl) ovaj odnos 1,6.

Odnos strujnih maksimuma direktnog i indirektnog puta od 1,6 ukazuje na odigravanje reakcije pretežno direktnim putem (dehidrogenacijom) na bimetalnom katalizatoru, uz značajno potiskivanje dehidratacije (indirektnog puta). Na osnovu toga može se zaključiti da kod bimetalnih katalizatora dolazi do značajano manjeg stepena trovanja površine. Takođe i manja razlika između strujnih maksimuma anodne i katodne krive kod bimetalnog u odnosu na Pt/C(0%HCl) ukazuje na manji stepen trovanja površine adsorbovanim ugljen-monoksidom.¹⁷⁰

Prema literaturi posvećenoj različitim PtAu sistemima^{95,165,170} smanjeno trovanje površine ugljen-monoksidom uzrokovano prisustvom zlata registruje se elektrohemijski na više načina: pomeranjem potencijala na kome počinje oksidacija mravlje kiseline ka negativnijim vrednostima, povećanjem strujnih maksimuma koji odgovaraju putu dehidrogenacije i smanjenjem strujnih maksimuma puta dehidratacije, kao i smanjenjem histerezisa između anodnog i katodnog smera voltmograma. Pri tome svaka od navedenih karakteristika postaje izraženija sa povećanjem udela zlata. Međutim, rezultati prikazani na Sl. 51 za katalizator PtAu/C_{SIM}(0%HCl) koji sadrži samo 4% Au se mogu porediti, u pogledu

aktivnosti, sa rezultatima publikovanim za sisteme sa mnogo višim sadržajem zlata (Pt:Au = 1:1⁹⁵, 1:2^{92,171} i 1:4¹⁶⁵).

Veća otpornost ovih katalizatora sa visokim sadržajem Au na trovanje adsorbovanim ugljen-monoksidom potiče od smanjenja broja domena sa barem tri atoma platine koji su u direktnom kontaktu, neophodnih za adsorpciju CO i povećanju broja manjih Pt domena, zahvaljujući većem sadržaju zlata.⁹⁵



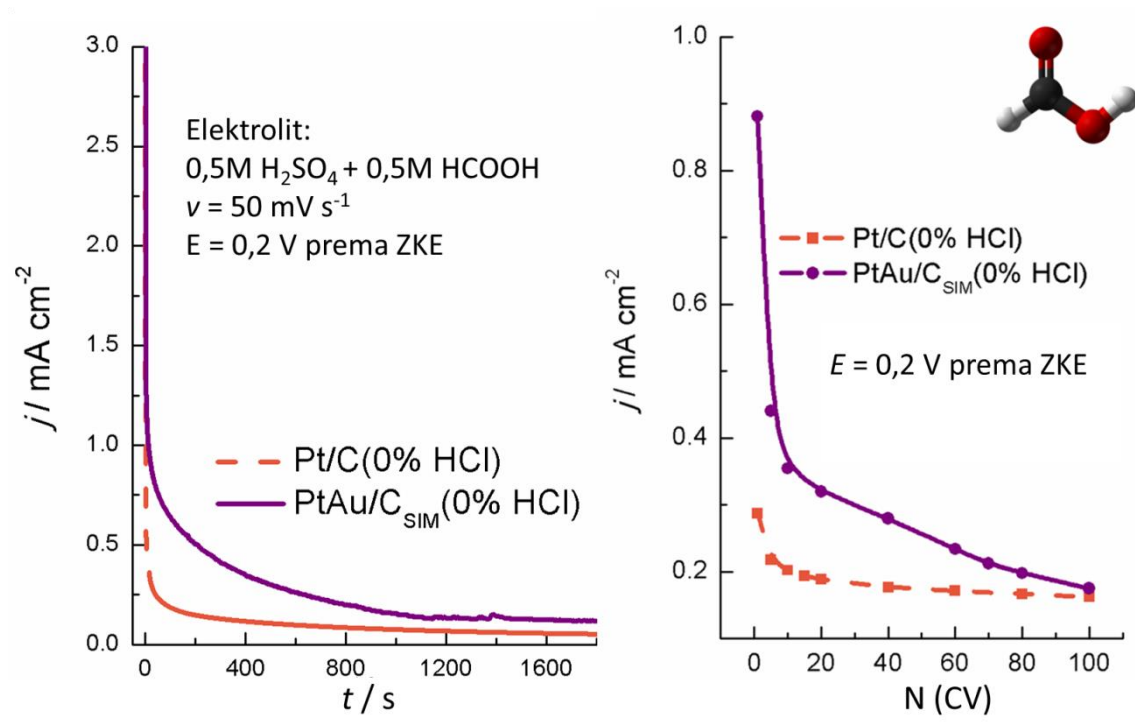
Sl. 51. Potenciodinamičke krive oksidacije mravlje kiseline tokom 100 ciklusa na PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizatoru u poređenju sa Pt/C(0%HCl): A - anodni smer, B - katodni smer. Prikazani su prvi i poslednji ciklus¹¹⁸

U slučaju PtAu/C_{SIM}(0%HCl) koji sadrži samo 4% Au, a pokazuje aktivnost uporedivu sa opisanim PtAu sistemima, može se zaključiti da je ovako visoka aktivnost posledica veoma fine disperzije izrazito malih čestica Au, koja

obezbeđuje dobro izbalansiranu isprekidanost kontinualnih Pt domena zlatom. Dakle, zahvaljujući veoma izraženom geometrijskom efektu, PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizator sledi pretežno direktan put oksidacije mravlje kiseline kroz dehidrogenaciju uz veoma visoku aktivnost.

Stabilnost PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline ispitana je hronoamperometrijom tokom 30 min na 0,2 V prema ZKE (Sl. 52 - levo), a takođe i cikličnom voltametrijom tokom 100 ciklusa koja je predstavljena zavisnošću vrednosti gustina struje na 0,2 V prema ZKE od broja ciklusa (Sl. 52 - desno).

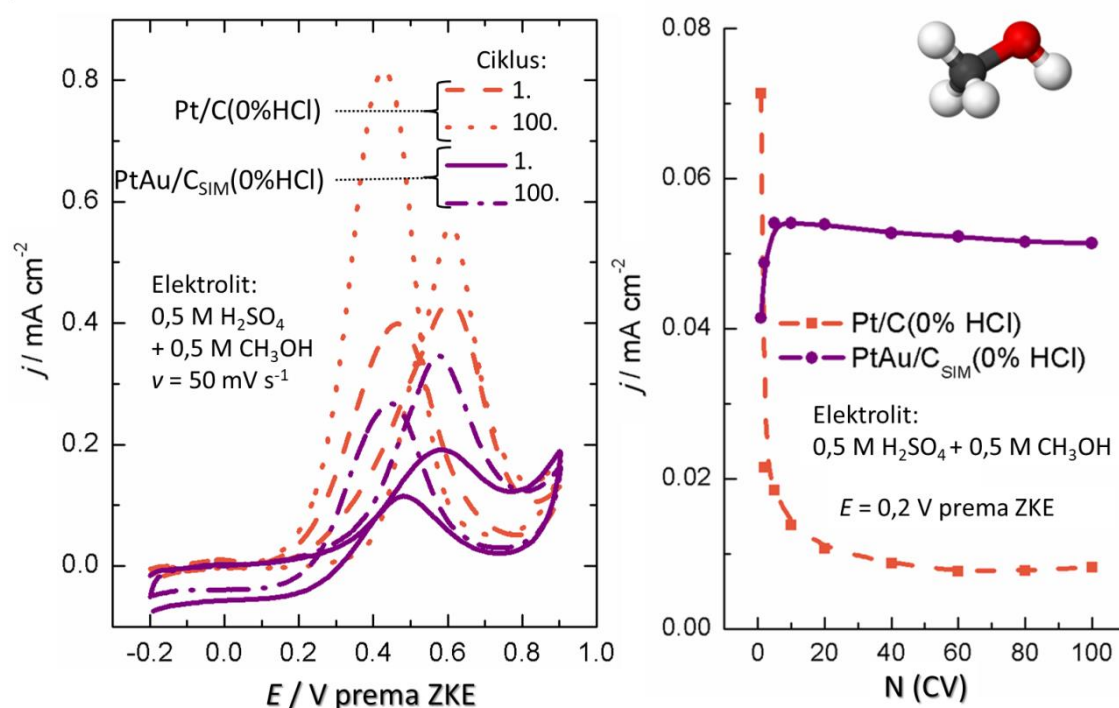
U poređenju sa Pt/C(0%HCl) katalizatorom, bimetalni katalizator osim izrazito više početne aktivnosti pokazuje i bolju stabilnost koja se ogleda u sporijem padu aktivnosti tokom vremena, odnosno broja ciklusa, kao i višoj krajnjoj zabeleženoj aktivnosti nakon 30 min, odnosno 100 ciklusa.



Sl. 52. Stabilnost katalizatora PtAu/C_{SIM}(0%HCl) u poređenju sa Pt/C(0%HCl) ispitivana: hronoamperometrijom (levo) i cikličnom voltametrijom tokom 100 ciklusa (desno) na potencijalu od 0,2 V prema ZKE¹¹⁸

PtAu/C_{SIM}(0%HCl) katalizator testiran je i u reakciji oksidacije metanola, kako bi se dalje ispitaio uticaj zlata na elektrokatalitičku aktivnost platine. Na Sl. 53 prikazani su prvi i stoti ciklus oksidacije metanola iz 0,5 M CH₃OH u osnovnom elektrolitu na PtAu/C_{SIM}(0%HCl) i Pt/C(0%HCl).

Tumačenjem voltamograma jasno je da bimetalni katalizator pokazuje slabiju aktivnost za oksidaciju metanola od Pt/C katalizatora (reakcija počinje na pozitivnijem potencijalu i ima manju vrednost strujnog maksimuma).



Sl. 53. Oksidacija metanola na PtAu/C_{SIM}(0%HCl) u poređenju sa Pt/C(0%HCl):
levo – ciklični voltamogrami, prvi i poslednji ciklus; desno – stabilnost katalizatora
tokom 100 ciklusa na 0,2 V prema ZKE¹¹⁸

U poglavlju 2.1.1 izložen je mehanizam oksidacije metanola, pri čemu se ova reakcija odvija kroz dva osnovna procesa: adsorpciju metanola i oksidaciju CO_{ads}.^{172,173} Adsorpcija metanola započinje kada postoji dovoljno Pt domena oslobođenih od H_{ads}, dakle na potencijalima oko 0,2 V prema RVE.

Nakon adsorpcije dolazi do dehidrogenacije pri čemu CO_{ads} blokira površinu katalizatora.¹⁷⁴ Do ponovnog oslobađanja površine dolazi nakon formiranja OH vrsta na Pt i njihovom reakcijom sa CO_{ads} , čime se on oksiduje i uklanja sa površine. Dakle, katalizator sa dobrim karakteristikama za ovu reakciju bi trebalo da slabo vezuje CO, i obezbeđuje OH vrste na što nižem potencijalu. Međutim, usled elektronskog efekta Au na Pt, ovaj katalizator jako vezuje i CO i OH adsorbovane vrste. Takođe, za adsorpciju CO, odnosno oksidaciju metanola, potrebno je najmanje 3 atoma Pt u direktnom kontaktu, dok se oksidacija mravlje kiseline može direktnim putem odigrati i na manjim Pt domenima.⁵⁴

Na osnovu toga, rezultati prikazani na Sl. 53, uz rezultate sa Sl. 52, definitivno ukazuju na to da se površina ovog katalizatora sastoji iz velikog broja jako malih domena platine, pa je veoma izražen geometrijski efekat zlata na platinu.

Ovaj efekat doprinosi poboljšanju karakteristika katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline favorizovanjem direktnog reakcionog puta, ali ne i poboljšanju aktivnosti za oksidaciju metanola.

Preostala dva PtAu/ C_{SIM} katalizatora takođe su ispitana u reakcijama oksidacije malih organskih molekula, kao bi se razmotrio uticaj količine aditiva u sintezi na površinsku strukturu i katalitičke osobine bimetalnih katalizatora.

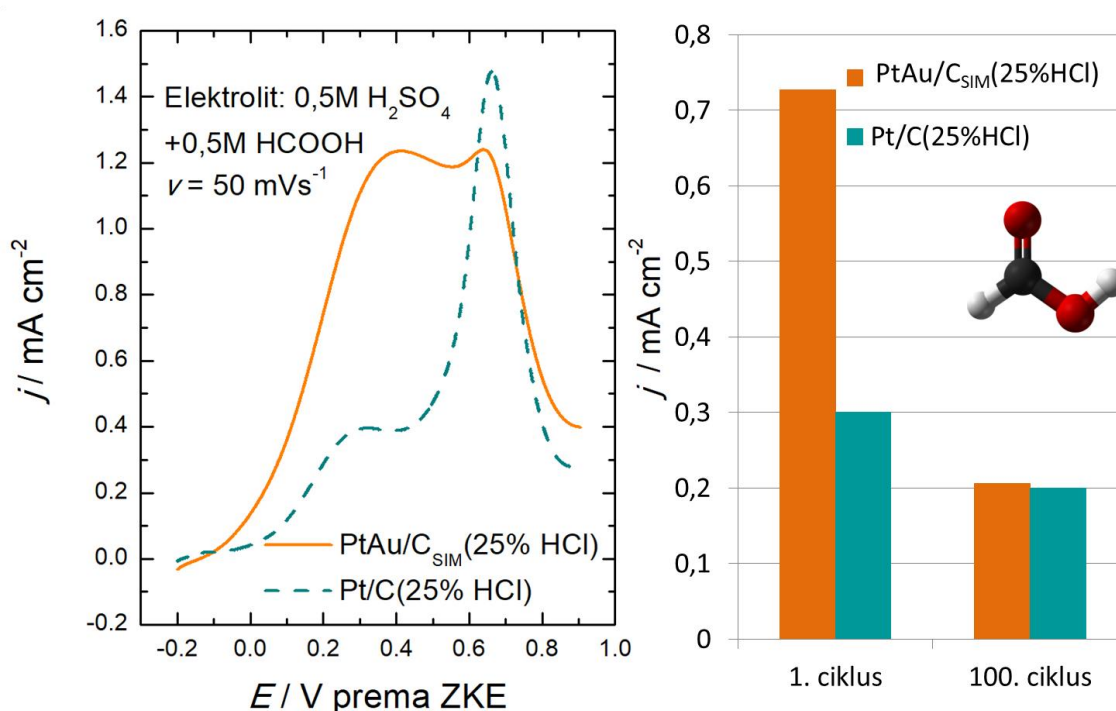
Oksidacija mravlje kiseline u anodnom smeru prvog ciklusa snimljenog na PtAu/ C_{SIM} (25%HCl) prikazana je na Sl. 54 - levo, i upoređena sa rezultatima dobijenim na Pt/C(25%HCl), dok je njihova stabilnost upoređena na Sl. 54 - desno.

Rezultati za oksidaciju mravlje kiseline na PtAu/ C_{SIM} (35%HCl) i Pt/C(35%HCl) upoređeni su na Sl. 55 na isti način.

Analizom potenciodinamičkih krivih prikazanih na Sl. 54 – levo i Sl. 55 – levo, analogno sa rezultatima diskutovanim za PtAu/ C_{SIM} (0%HCl), takođe se može zaključiti da se oksidacija mravlje kiseline odigrava dominantno direktnim putem zahvaljujući izraženom geometrijskom efektu zlata na platinu.

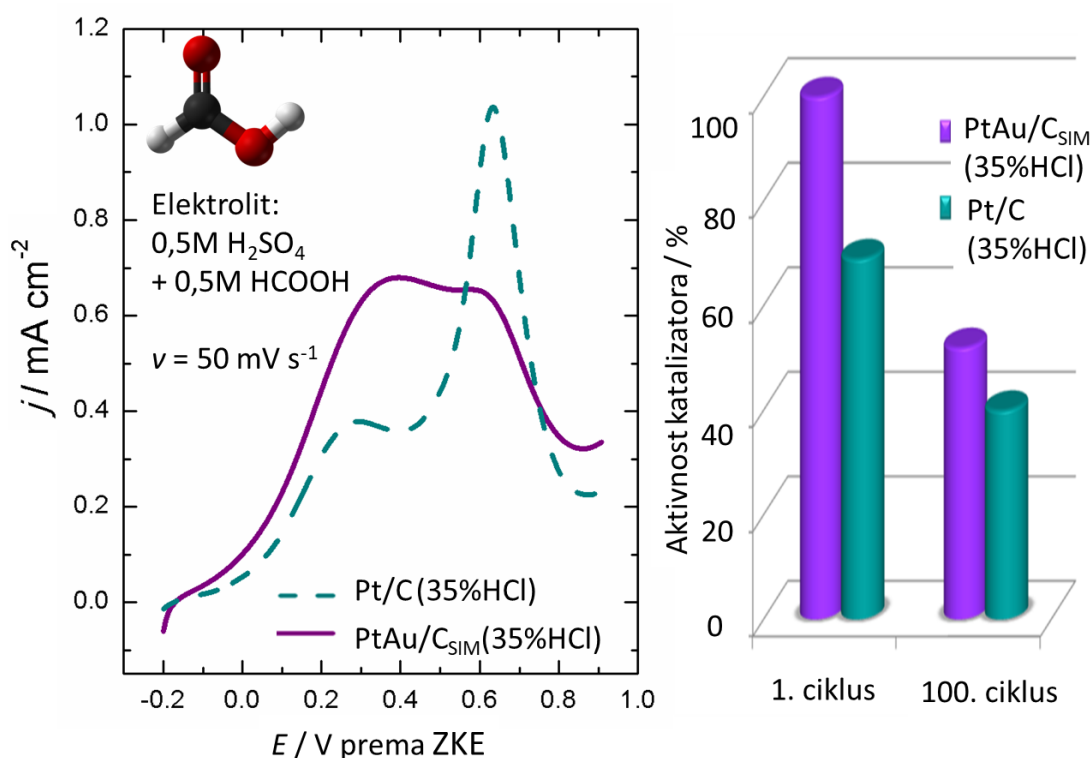
Međusobnim poređenjem PtAu/C_{SIM} katalizatora jasno je da katalizator PtAu/C_{SIM}(25%HCl), sa sadržajem aditiva koji se pokazao optimalnim prilikom sinteze Pt/C katalizatora, pokazuje najveću aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline.

S obzirom na to da kod ovog katalizatora dolazi do formiranja čestica određenog oblika, ovakva aktivnost može se smatrati posledicom izraženog geometrijskog efekta ali i prisustva Pt atoma povoljne orijentacije ((100) i (111)) za datu reakciju.



Sl. 54. Oksidacija mravlje kiseline na PtAu/C_{SIM}(25%HCl) i Pt/C(25%HCl): levo – potenciodinamička kriva na netretiranoj površini; desno – stabilnost katalizatora tokom 100 ciklusa na 0,2 V prema ZKE

Kod sva tri bimetalna katalizatora aktivnost nakon sto ciklusa je i dalje viša od aktivnosti analognih Pt/C katalizatora, što ukazuje na njihovu poboljšanu stabilnost.



Sl. 55. Oksidacija mravlje kiseline na PtAu/C_{SIM}(35%HCl) i Pt/C(25%HCl): levo – potenciodinamička kriva snimljena na netretiranoj površini,¹¹⁷ desno – stabilnost katalizatora tokom 100 ciklusa na 0,2 V prema ZKE, normirana u odnosu na aktivnost PtAu/C_{SIM}(35%HCl) u 1. ciklusu

4.2.2. PtAu/C katalizatori sintetizovani sukcesivnom redukcijom prekursora

Sukcesivna redukcija prekursora korišćena je za sintezu bimetalnog katalizatora na ugljeničnom nosaču označenog kao PtAu/C_{SUK}(25%HCl). Kao što je objašnjeno u eksperimentalnom delu, kod ove sinteze najpre je redukovana platina, a zatim je mikroemulzija sa formiranim nanočesticama platine pomešana sa mikroemulzijom koja sadrži prekursor zlata u vodenoj fazi, nakon čega je ponovo dodato redukciono sredstvo. Mikroemulzija sa prekursorom platine formirana je sa

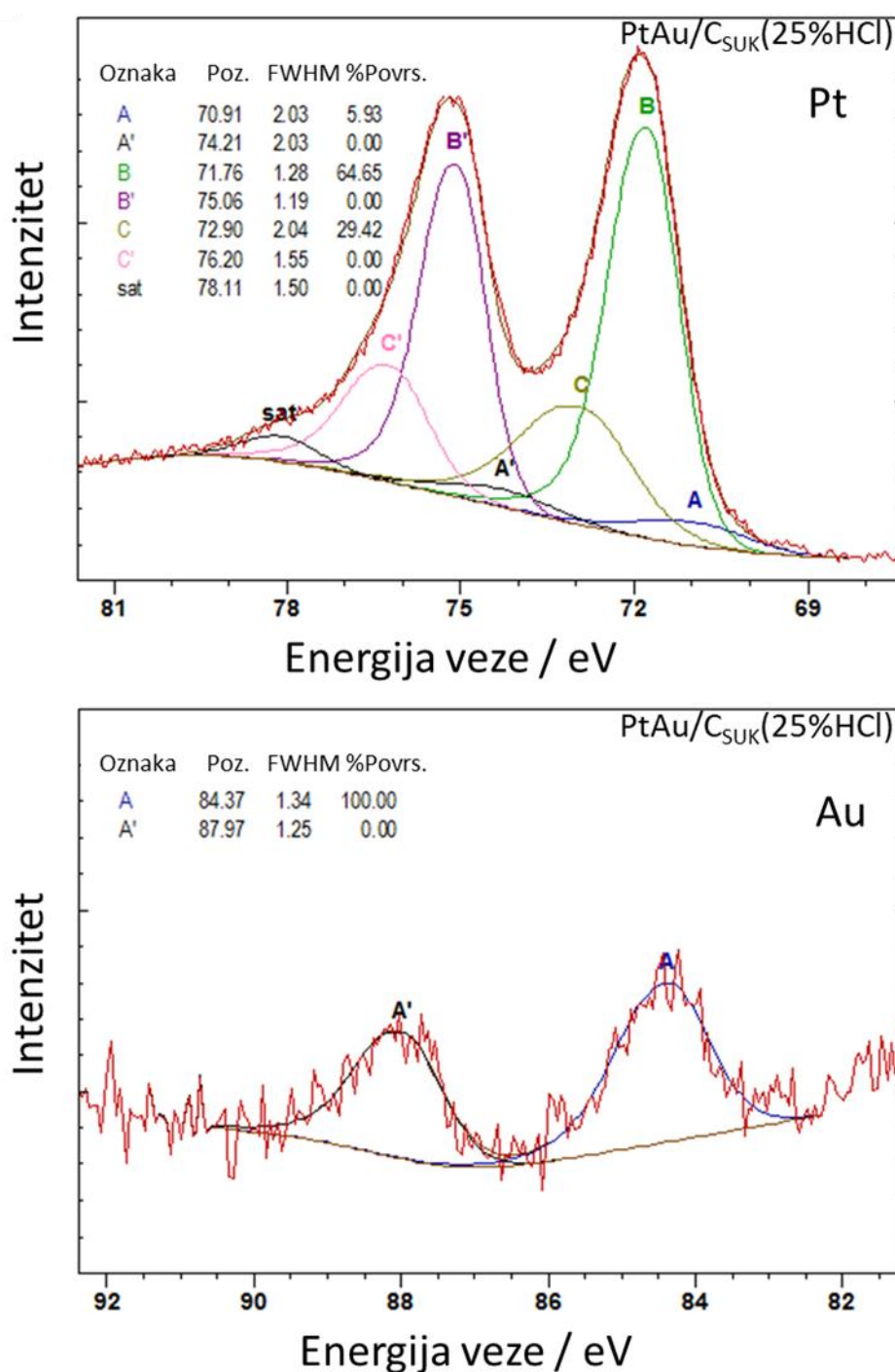
25% HCl u vodenoj fazi, koja se pokazala kao optimalan izbor prilikom sinteze PtC katalizatora, dok u vodenu fazu mikroemulzije sa prekursorom zlata nije dodat aditiv HCl. Ovako sintetizovane PtAu nanočestice nanosene su na ugljenični nosač i katalizator je prečišćen po ranije opisanoj proceduri. Cilj ove sinteze bio je formiranje katalizatora sa niskim udelom metala, koji će sadržati nanočestice platine izmenjenog oblika dekorisane zlatom. Ovako sintetizovan katalizator okarakterisan je fizičko-hemijskim i elektrohemijjskim metodama, a njegove katalitičke osobine ispitane su u reakciji oksidacije malih organskih molekula. Rezultati su prikazani u poređenju sa Pt/C(25% HCl) katalizatorom sintetizovanim sa istim udelom aditiva u rastvoru prekursora platine, i razmatrani sa osvrtom na PtAu/C_{SIM} katalizatore.

4.2.2.1. Fizičko-hemijska karakterizacija PtAu/C_{SUK} katalizatora

TGA analiza uzorka nije pokazala značajna odstupanja u odnosu na katalizatore sintetizovane simultanom redukcijom, uzorak sadrži nizak udeo metala, sa verovatnim gubitkom zlata tokom sinteze.

XPS analizom potvrđeno je prisustvo oba metala u uzorku. Pt 4f i Au 4f XPS spektri uzorka prikazani su na Sl. 56. Kao i u slučaju PtAu/C_{SIM}(0% HCl) katalizatora, spektar platine ukazuje na prisustvo metalne platine, sa oko 6% doprinosa legure ili intermetalnog jedinjenja. Analizom profila prisutnih na Pt 4f i Au 4f spektrima, takođe se uočavaju odstupanja vrednosti energije veze određenih profila, što je posledica prisustva metalne platine u obliku nanočestica, kao i prisustva izrazito sitnih čestica Au.

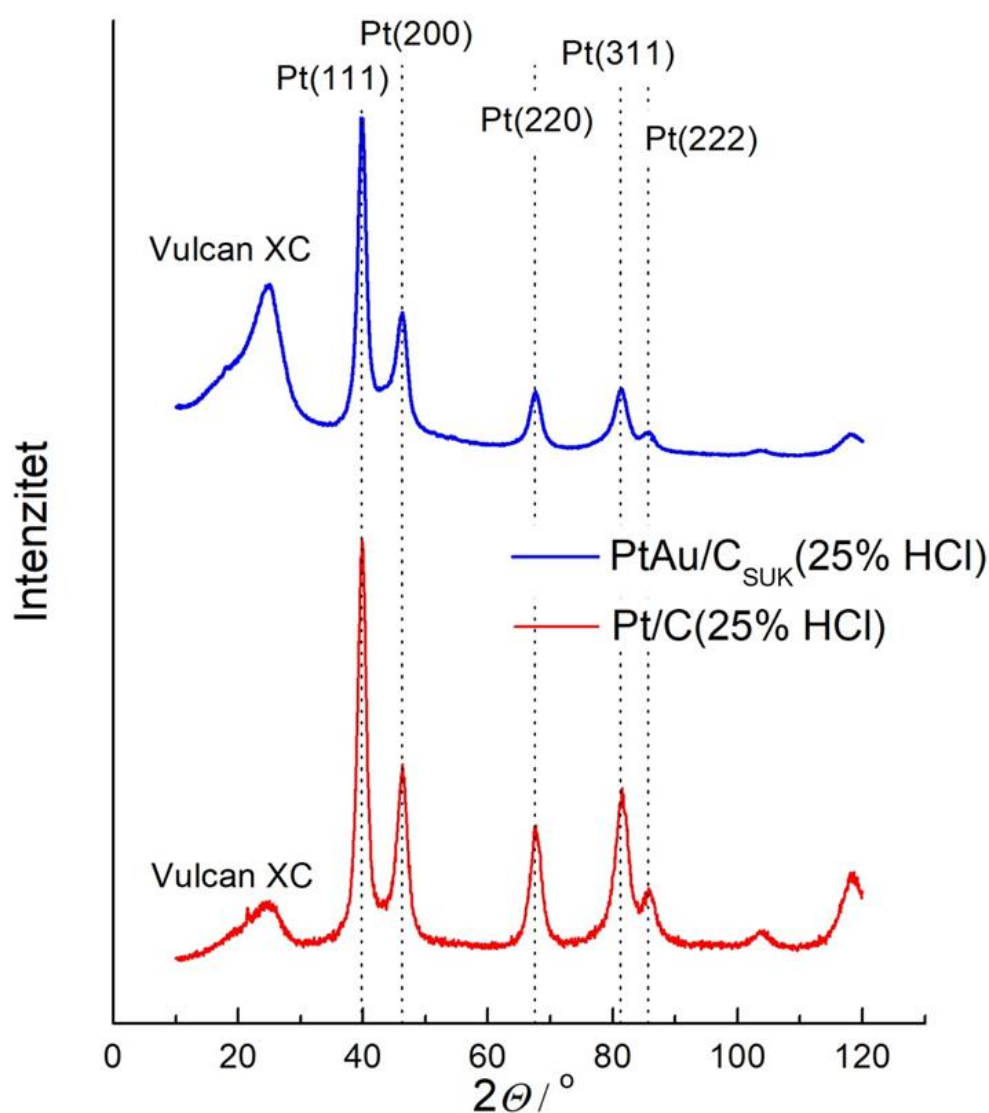
U poređenju sa PtAu/C_{SIM}(0% HCl) uzorkom ove Au čestice su nešto veće, ali i dalje dovoljno sitne da bi njihov gubitak tokom sinteze mogao biti uzrok gubitka zlata u uzorku. Na osnovu XPS analize, atomski odnos Pt i Au iznosi 93,75 % : 6,25 %.



Sl. 56. Pt 4f (gore) i Au 4f (dole) XPS spektri PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizatora sa obeleženim karakterističnim profilima

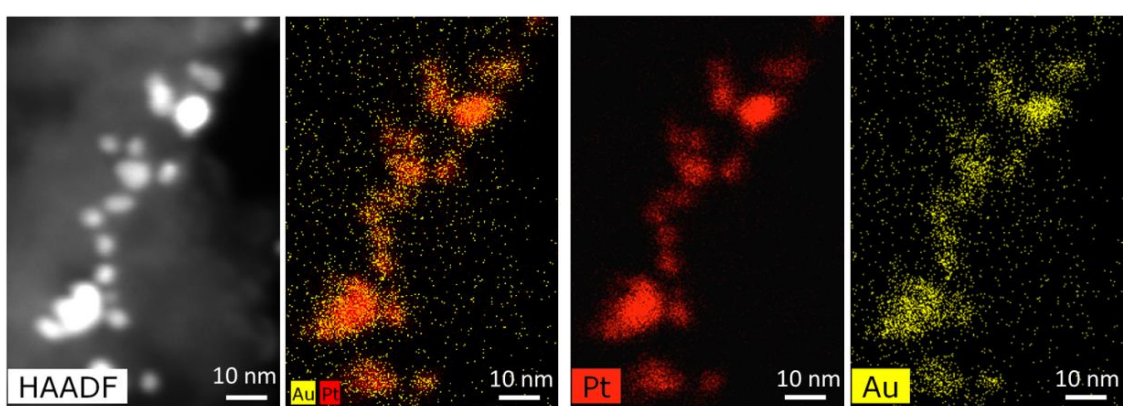
Difraktogram uzorka, dobijen XRD analizom prikazan je na Sl. 57 u poređenju sa Pt katalizatorom sintetizovanim pod istim uslovima sinteze (Pt/C(25%HCl)). Difraktogram bimetalnog PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizatora sastoji se od signala

sličnih difraktogramu Pt/C(25%HCl), međutim različiti intenziteti određenih maksimuma i pomjeraji na 2θ osi ukazuju na moguće prisustvo tri faze: metalne platine, metalnog zlata i PtAu₃ legure. Primenom Vegardovog zakona na 311 maksimum prisutan na $2\theta = 81,38^\circ$ dobijen je parametar rešetke PtAu nanočestica 0,3934 nm, dok u slučaju Pt/C(25%HCl) parametar rešetke iznosi 0,3910 nm. Veličina čestice oba katalizatora je približno 4 nm, dok je sastav bimetalnog katalizatora 97,18 % Pt : 2,92 % Au.

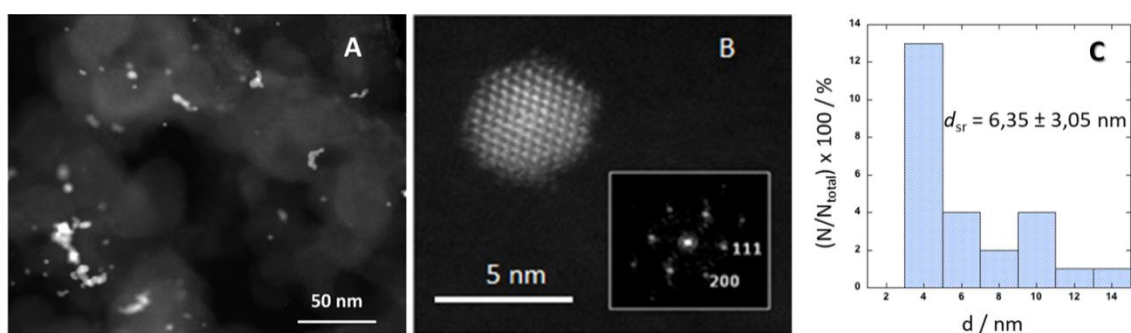


Sl. 57. XRD difraktogram PtAu/C_{SUK}(25%HCl) u poređenju sa difraktogramom Pt/C(25%HCl) katalizatora

EDXS mape uzorka PtAu/C_{SUK}(25%HCl) sa odgovarajućim HAADF snimkom prikazane su na Sl. 58. Mape potvrđuju prisustvo oba metala, pri čemu je njihov prosečan odnos 92,77 at.% Pt : 7,23 at.% Au. Udeo zlata od oko 7% dobijen EDXS analizom blizak je udelu dobijenom XPS analizom (oko 6 %), dok je XRD analizom dobijen značajno manji udeo, što ukazuje na to da se zlato pretežno nalazi na površini čestica. Takođe EDXS analizom utvrđeno je i da udeo zlata varira od svega 2-3 % na izolovanim bimetalnim česticama do čak oko 20 % kada se razmotre veći klasteri čestica. Rezultati (HR)TEM analize prikazani su na Sl. 59.



Sl. 58. EDXS mape sa odgovarajućim HAADF snimcima za PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizator



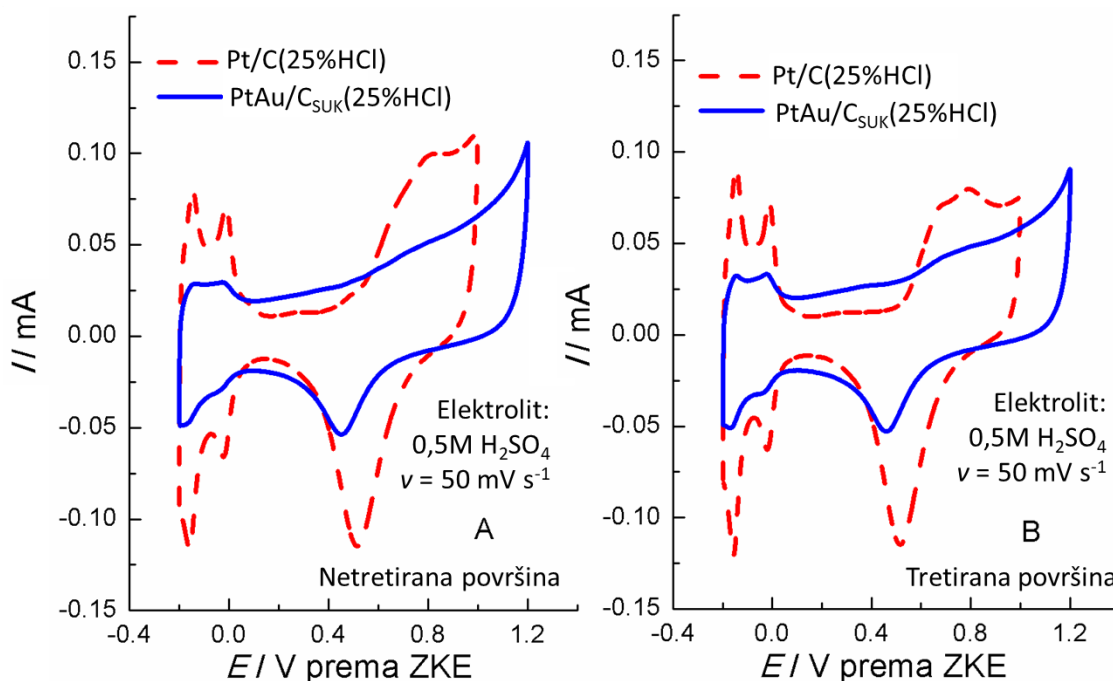
Sl. 59. TEM (A), HRTEM (B) mikrofotografije sa FFT insetom i histogram raspodele veličine čestica (C) za: PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizator

Na osnovu TEM mikrofotografija napravljen je histogram raspodele veličine čestica i izračunata je prosečna veličina prečnika čestica koja iznosi oko 6,35 nm i nešto je veća od vrednosti dobijene XRD analizom. Analiza TEM i HRTEM mikrofotografija

uzorka pokazala je da je većina čestica konvencionalnog kub-oktaedarskog oblika. Veličina čestice je manja od veličine čestica Pt/C(25%HCl) katalizatora (oko 8 nm).

4.2.2.2. Elektrohemijska merenja na PtAu/C_{SUK} katalizatoru

Katalizator PtAu/C_{SUK}(25%HCl) ispitan je cikličnom voltametrijom u osnovnom elektrolitu. Inicijalni i stacionarni voltamogram koji predstavljaju karakteristike netretirane, odnosno elektrohemijski tretirane površine prikazani su na Sl. 60 u poređenju sa inicijalnim (levo) i stacionarnim (desno) voltamogramom snimljenim na Pt/C(25%) katalizatoru.



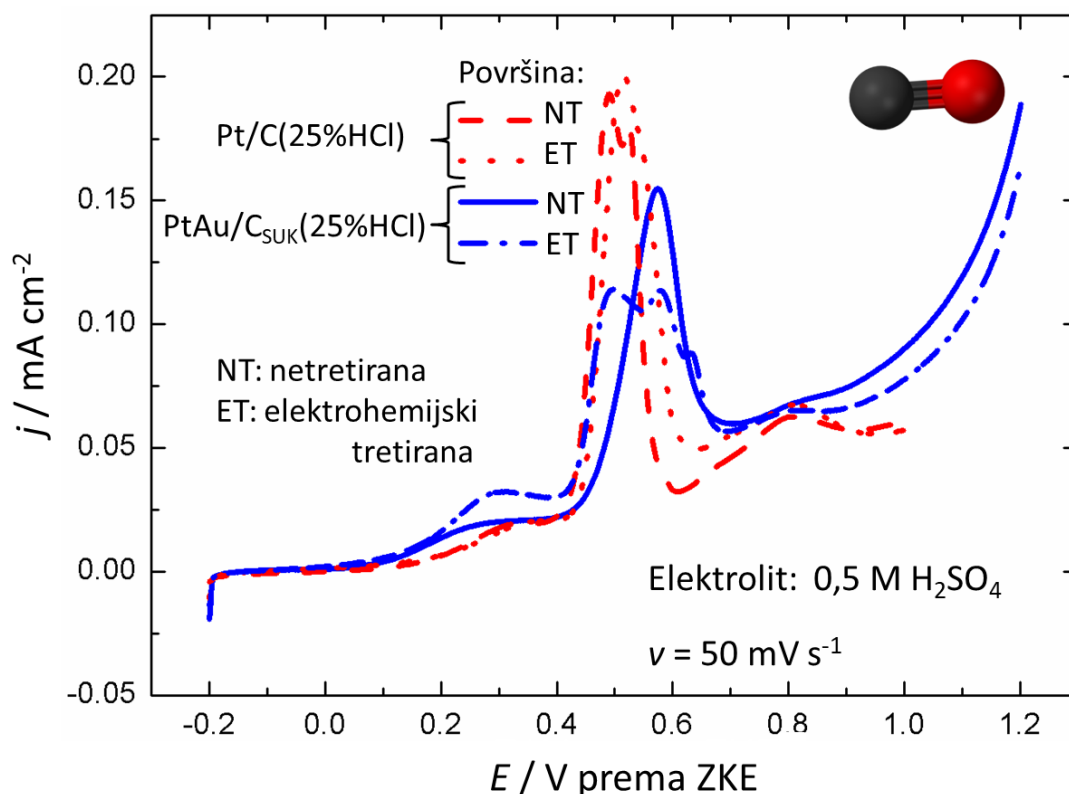
Sl. 60. Ciklični voltamogrami PtAu/C_{SUK}(25%HCl) i Pt/C(25%HCl) katalizatora na: A) netretiranoj i B) elektrohemijski tretiranoj površini

Razmatrajući inicijalne voltamograme u osnovnom elektrolitu (Sl. 60 - levo) jasno se prepoznaju karakteristike PtAu sistema: potisnuti strujni vrhovi u vodoničnoj oblasti, formiranje oksida Pt pomerenom ka pozitivnijim vrednostima potencijala, kao i pomeraj strujnog maksimuma redukcije oksida Pt ka negativnijem potencijalu. Strujni vrh redukcije oksida Au nije prisutan na voltamogramima, čak ni posle pomeranja anodne granice do pozitivnijih vrednosti potencijala (1.4 V

prema ZKE). Međutim, imajući u vidu rezultate prikazane za PtAu/C_{SIM} katalizatore, u ovom slučaju se može pretpostaviti slabiji elektronski uticaj zlata na platinu, s obzirom na to da je ipak moguće razlikovanje strujnih karakteristika vodonične oblasti koje predstavljaju doprinos (110) i (100) ravni za adsorpciju/desorpciju vodonika. Takođe, pomeraj strujnog vrha redukcije oksida Pt je manje značajan u odnosu na katalizatore sintetizovane simultanom redukcijom. Na stacionarnom voltamogramu PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizatora prikazanom na Sl. 60 strujni vrhovi vodonične oblasti su još jasnije izraženi, sa očiglednim porastom drugog strujnog vrha, vezanog za desorpciju vodonika sa (100) orijentisanih stepenica. Na osnovu toga može se pretpostaviti da je zahvaljujući sukcesivnoj redukciji veći deo zlata zaista na površini čestica, i da cikliziranjem potencijala do dostizanja stacionarnog voltamograma dolazi do rastvaranja određene količine zlata sa površine. Bolja izraženost strujnog vrha vezanog za desorpciju vodonika sa (100) orijentisanih stepenica ukazuje na to da je zlato preferencijalno adsorbovano na (100) pozicijama jer pretežno sa njih dolazi i do rastvaranja Au, koje se zatim ponovo i deponuje.

Karakterizacija katalizatora adsorpcijom CO_{ads}, a zatim njegovom oksidacijom ispitana je na netretiranoj, ali i elektrohemijски tretiranoj površini bimetalnog katalizatora sintetizovanog sukcesivnom redukcijom prekursora. Voltamogrami oksidacije CO_{ads} na ovim površinama, kao i na Pt/C(25%HCl) katalizatoru prikazani su na Sl. 61. Početak reakcije oksidacije CO_{ads} na netretiranom bimetalnom katalizatoru nije primetno pomeren ka pozitivnijem potencijalu u odnosu na Pt/C katalizator, kao što je to slučaj kod katalizatora sintetizovanih simultanom redukcijom prekursora, što ukazuje na odsustvo izraženog elektronskog efekta. Prilikom oksidacije CO_{ads} na elektrohemijски tretiranom bimetalnom katalizatoru registruje se udvajanje strujnog vrha, koje je prisutno i na Pt/C katalizatoru, pri čemu se prvi maksimum nalazi na potencijalu na kome se nalazi i maksimum oksidacije CO_{ads} na Pt/C katalizatoru, dok se drugi maksimum registruje na potencijalu strujnog maksimuma oksidacije CO_{ads} na bimetalnom katalizatoru. Prema tome, dok se površina netretiranog bimetalnog katalizatora sastoji od malih Pt domena isprekidanih fino dispergovanim zlatom, na

elektrohemijski tretiranoj površini usled delimičnog rastvaranja i ponovnog taloženja zлата prisutni su i veći domeni Pt(100) na kojima se adsorbuje slabovezani CO, uz i dalje primetno prisustvo PtAu domena.



Sl. 61. Voltamogrami oksidacije CO_{ads} na netretiranim i elektrohemijiski tretiranim površinama PtAu/C_{SUK}(25%HCl) i Pt/C(25%HCl) katalizatora

Ovi rezultati ukazuju na to da su prvobitno formirane čestice Pt bile izmenjenog oblika, sa većim udelom (100) ravni, ali da je naknadnim mešanjem sa Au prekursorom i ponovnom redukcijom, odnosno tokom dekoracije Pt površine zlatom, ovaj oblik narušen.

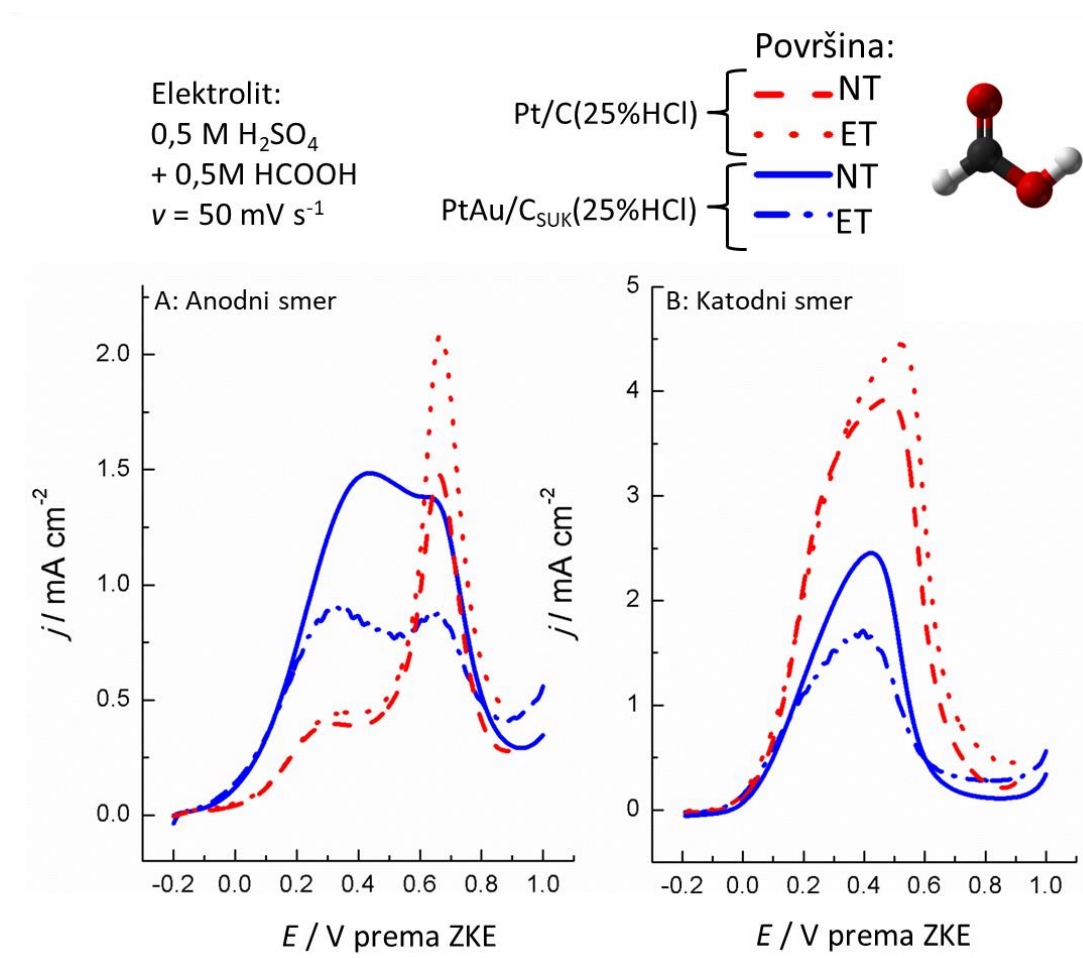
U literaturi je pokazano^{175,176,177} da se zlato preferencijalno adsorbuje na (100) ravni platine, što objašnjava ovaj fenomen. Kod katalizatora sintetizovanog sa istim udelom aditiva, ali simultanom redukcijom prekursora - PtAu/C_{SIM}(25%HCl), Au menja oblik četica tokom njihovog rasta zbog koprecipitacije, pri čemu se dobijaju takođe pravilni oblici (tetraedri, oktaedri).

U slučaju sukcesivne redukcije katalizatora, naknadno dekorisanje zlatom onemogućava formiranje pravilnih oblika s obzirom na to da dolazi do preferencijalnog adsorbovanja Au na (100) orijentisane atome platine, što je pokazano cikliziranjem u osnovnom elektrolitu, prilikom koga dolazi do delimičnog uklanjanja Au sa (100) stepenica (drugi strujni vrh desorpcije vodonika), kao i oksidacijom CO_{ads} na netretiranoj i tretiranoj površini gde se registruje veće prisustvo (100) domena na tretiranoj površini $\text{PtAu}/\text{C}_{\text{SUK}}(25\%\text{HCl})$ katalizatora.

Oksidacija malih organskih molekula

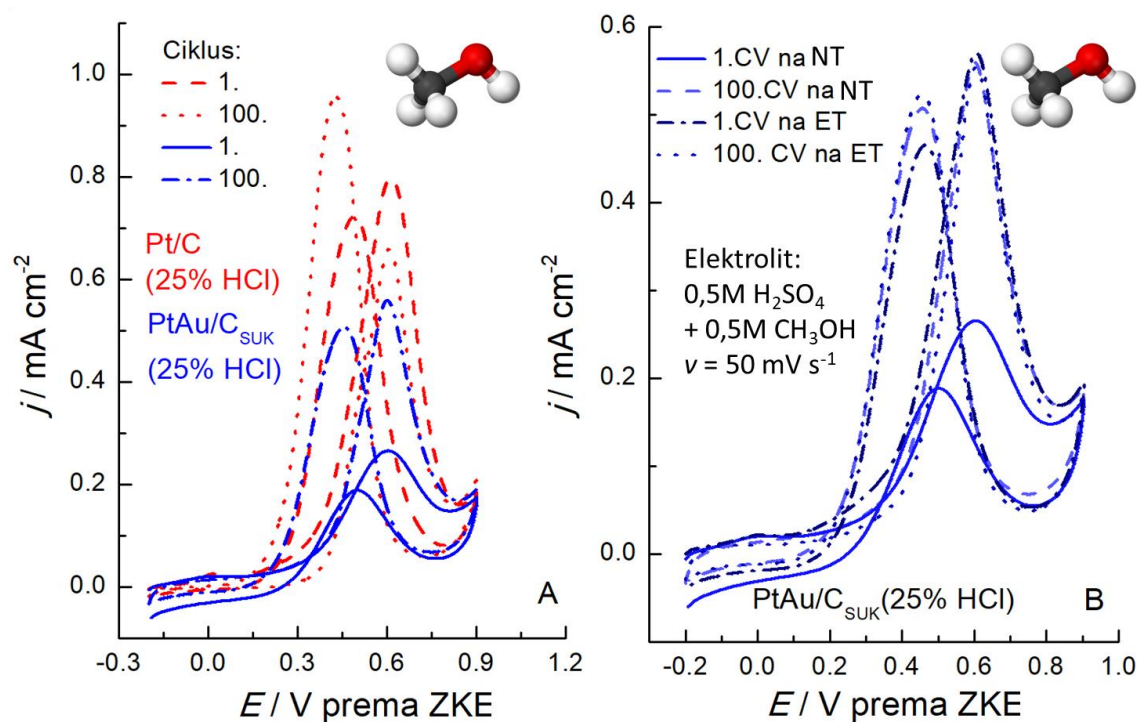
Aktivnost katalizatora $\text{PtAu}/\text{C}_{\text{SUK}}(25\%\text{HCl})$ za oksidaciju mravlje kiseline, kao i mehanizam odigravanja reakcije, ispitani su tokom 100 ciklusa u oblasti potencijala od -0,2 do 1,0 V prema ZKE i upoređeni sa rezultatima dobijenim na $\text{Pt}/\text{C}(25\%\text{HCl})$. Potenciodinamičke krive snimljene u anodnom (A), odnosno katodnom smeru (B) na netretiranim i elektrohemijski tretiranom katalizatoru prikazane su na Sl. 62. Oblik anodne krive prvog ciklusa oksidacije mravlje kiseline na netretiranoj površini bimetalnog katalizatora ukazuje na dominantnost direktnog reakcionog puta, a visoka vrednost gustine struje strujnog maksimuma ($\sim 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$) izdvaja bimetalni katalizator sintetizovan sukcesivnom redukcijom sa optimalnim udelom aditiva kao daleko najaktivniji, u poređenju sa ostalim bimetalnim katalizatorima ispitanim u ovoj disertaciji. U odnosu na $\text{Pt}/\text{C}(25\%\text{HCl})$ ovaj katalizator pokazuje oko četiri puta veću aktivnost na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE). Anodna kriva snimljena na elektrohemijski tretiranoj površini $\text{PtAu}/\text{C}_{\text{SUK}}(25\%\text{HCl})$ katalizatora takođe pokazuje dominantnost direktnog reakcionog puta, uz očekivano nižu aktivnost. Ovaj rezultat ukazuje na to da se na elektrohemijski tretiranoj površini, uprkos delimičnom rastvaranju zlata i dalje nalaze PtAu domeni, koji doprine favorizovanju direktnog reakcionog puta. Ova površina je takođe aktivnija za oksidaciju mravlje kiseline od elektrohemijski tretirane površine analognog Pt/C katalizatora.

Prikazana aktivnost bimetalnog katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline, kao i dokazana dominacija direktnog puta, sugerišu to da veći udeo zlata na površini čestica postignut sukcesivnom redukcijom doprinosi geometrijskom efektu koji utiče na promenu mehanizma reakcije i favorizovanje direktnog puta. U poređenju sa PtAu/C_{SIM}(25%HCl) katalizatorom, čija je aktivnost nešto niža, može se dati prednost geometrijskom efektu u odnosu na oblik čestica kao faktoru značajnom za poboljšanje katalitičkih osobina Pt katalizatora za oksidaciju mravlje kiseline.



Sl. 62. Potenciodinamičke krive oksidacije mravlje kiseline na PtAu/C_{SUK}(25%HCl) i Pt/C(25%HCl) katalizatorima: A) anodni smer, B) katodni smer; na netretiranim (NT) i elektrohemijski tretiranim (ET) površinama

Oksidacija metanola takođe je ispitivana cikličnom voltametrijom na netretiranoj, ali i elektrohemijski tretiranoj površini katalizatora PtAu/C_{SUK}(25%HCl). Voltamogrami inicijalnih i krajnjih ciklusa prikazani su na Sl. 63.

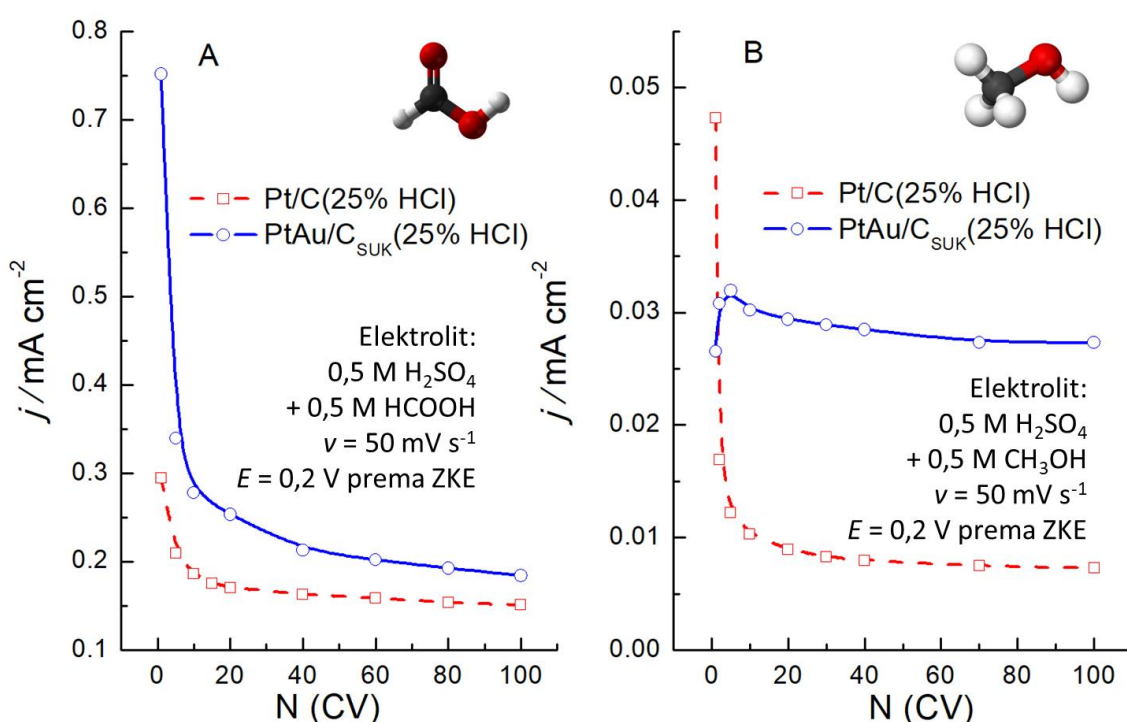


Sl. 63. Oksidacija metanola na netretiranom (NT) PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizatoru tokom 100 ciklusa: A – u poređenju sa Pt/C(25%) katalizatorom, B – u poređenju sa elektrohemijski tretiranom površinom (ET)

Evidentno slabija aktivnost netretiranog bimetalnog katalizatora za oksidaciju metanola u odnosu na Pt/C(25%HCl) katalizator jasna je indikacija izraženog geometrijskog efekta. U prethodnom poglavlju opisan je negativan uticaj geometrijskog efekta na oksidaciju metanola, s obzirom na neophodnost najmanje 3 atoma platine u direktnom kontaktu za odigravanje ove reakcije. Povećanje aktivnosti nakon sto ciklusa potvrđuje rastvaranje zlata koje doprinosi povećanju udela većih Pt domena. Na Sl. 63 - desno upoređen je uticaj cikliziranja potencijala u prisustvu metanola, sa aktivnošću elektrohemijski tretirane površine za oksidaciju metanola. Gotovo identične vrednosti gustina struja strujnih maksimuma stotog ciklusa oksidacije metanola na netretiranoj površini, kao i

prvog i stotog ciklusa na elektrohemijski tretiranoj površini PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizatora ukazuju na to da se jednaka količina zlata rastvori tokom cikliziranja u prisustvu i bez metanola u osnovnom elektrolitu.

Poređenje stabilnosti ovog katalizatora sa Pt/C(25%HCl) katalizatorom za reakcije oksidacije mravlje kiseline i metanola prikazano je na Sl. 64, pri čemu su uzete vrednosti gustina struje na potencijalu od interesa za gorivni spreg (0,2 V prema ZKE), tokom 100 ciklusa odigravanja reakcija.



Sl. 64. Stabilnost katalizatora PtAu/C_{SUK}(25%HCl) u poređenju sa Pt/C(25%HCl) katalizatorom tokom 100 ciklusa oksidacije: A – mravlje kiseline, B – metanola.

Uzete su vrednosti gustine struje na potencijalu od 0,2 V prema ZKE

Jasno se može zaključiti da je bimetalni katalizator stabilniji u obe reakcije, pri čemu je njegova inicijalna aktivnost za oksidaciju mravlje kiseline višestruko veća u odnosu na Pt/C(25%HCl) katalizator zahvaljujući geometrijskom efektu, dok u reakciji oksidacije metanola PtAu/C_{SUK}(25%HCl) postiže bolju aktivnost nakon nekoliko početnih ciklusa zahvaljujući delimičnom rastvaranju zlata sa površine čestica.

5. Zaključak

Ovom doktorskom disertacijom prikazana je sinteza nanočestica platine i platine-zlata mikroemulzionim postupkom, njihova karakterizacija fizičko-hemijskim i elektrohemijskim metodama, kao i ispitivanje njihovih katalitičkih osobina u reakcijama oksidacije mravlje kiseline i metanola, kao pogodnih goriva za gorivni spreg.

Odabir mikroemulzionog postupka sinteze omogućio je formiranje nanočestica veoma malog prečnika, zahvaljujući odigravanju reakcije redukcije prekursora unutar micela mikroemulzije, takozvanih nanoreaktora. Pored toga, ovaj postupak nije tehnološki i ekonomski zahtevan, što pruža mogućnost reprodukcije rezultata i variranje faktora čiji se uticaj ispituje. Izmenom procedure sinteze, i dodatkom ugljeničnog nosača u mikroemulziju nakon odigravanja redukcije prekursora, omogućeno je znatno efikasnije čišćenje katalizatora od surfaktanta i drugih supstanci korišćenih tokom sinteze. Na ovaj način, sintetizovani su katalizatori koji mogu biti korišćeni u elektrokatalizi bez dodatnog elektrohemijskog tretmana koji bi doveo do promene površinske strukture katalizatora.

U slučaju Pt/C katalizatora, ispitan je uticaj aditiva HCl na strukturu, odnosno oblik nanočestica. Variranjem udela HCl od 0% do 35% u vodenoj fazi mikroemulzije koja predstavlja rastvor prekursora platine utvrđeno je da je optimalan sadržaj aditiva u vodenoj fazi 25% HCl za dobijanje nanočestica odgovarajućeg oblika i katalitičkih svojstava prilagođenim reakcijama od interesa.

Karakterizacija Pt/C katalizatora TGA, XRD i (HR)TEM metodama potvrdila je uspešnu sintezu nanočestica platine na ugljeničnom nosaču sa udelom platine bliskom nominalnom. (HR)TEM mikrofotografije potvrdile su promenu oblika nanočestica uzrokovanu prisustvom aditiva. Veličina čestica raste sa porastom korišćenog udela aditiva, usled promene oblika nanočestica od kub-oktaedarskih (sfernih) kada aditiv nije korišćen (~ 4 nm), do čestica izmenjenog oblika sintetizovanih sa 25 i 35 % HCl (~ 8 nm). Vrednosti prečnika dobijene XRD metodom su nešto niže (od 2 do 6 nm). Na osnovu TEM mikrofotografija u Pt/C(25%HCl) uzorku procenjeno je da je oko 50% čestica kuboidnog (kubnog i konkavno-kubnog) oblika. Ovakve čestice sadrže široke domene platine orijentacije {100} na površini.

Cikličnom voltametrijom Pt/C katalizatora u osnovnom elektrolitu (0,5 M H₂SO₄) takođe je registrovano prisustvo {100} domena u Pt/C(25%HCl) uzorku na osnovu ustanovljenih voltametrijskih profila monokristala platine niskoindeksne orijentacije.

Oksidacija adsorbovanog CO korišćena je za karakterizaciju površine Pt/C uzoraka kao strukturno osetljiva reakcija. Voltamogrami oksidacije CO_{ads} takođe ukazuju na izmenjen oblik čestica dokazan (HR)TEM analizom. Elektrohemijski aktivna površina katalizatora računata na osnovu razmenjene količine naelektrisanja dobijene za oksidaciju CO_{ads} manja je od realne površine dobijene TEM analizom, što ukazuje na primetan stepen aglomeracije čestica. Takođe, ovom metodom ujedno je ispitan i tolerancija Pt/C katalizatora na trovanje ugljen-monoksidom. Pokazano je da čestice određenog oblika imaju sposobnost uklanjanja CO_{ads} na nešto nižim potencijalima u odnosu na kub-oktaedarske čestice platine, što

ukazuje na povoljnije karakteristike ovih čestica kao anodnih katalizatora za oksidaciju malih organskih molekula.

Druga strukturno osetljiva reakcija koja je korišćena za karakterizaciju četiri sintetizovana katalizatora sa različitim udelom HCl, oksidacija amonijaka, odigrava se gotovo isključivo na (100) orijentisanim ravnima platine. Poređenjem strujnih maksimuma koji odgovaraju oksidaciji amonijaka na ispitanim katalizatorima, zaključeno je da čestice sintetizovane u prisustvu većeg udela HCl ispoljavaju veći afinitet ka ovoj reakciji, što znači da imaju veći udeo (100) orijentisanih ravni na površini.

Stabilnost površina Pt/C katalizatora ispitana je dugotrajnim cikliziranjem u osnovnom elektrolitu. Pri tome pokazano je da Pt nanočestice sintetizovane mikroemulzionim postupkom ispoljavaju dobru stabilnost, pri čemu Pt/C(25%HCl) katalizator i nakon dostizanja stacionarnog voltamograma zadržava prepoznatljive karakteristike katalizatora sa konkavno-kubnim nanočesticama.

Katalitička svojstva sintetizovanih Pt/C uzoraka ispitana su u reakcijama oksidacije mravlje kiseline i metanola.

Pri razmatranju oksidacije mravlje kiseline, pokazano je da se reakcija na svim ispitanim Pt/C katalizatorima odigrava paralelno kroz direktni i indirektni reakcioni put. Pri tome, katalizatori sintetizovani u prisustvu veće koncentracije aditiva (25 i 35 %) pokazuju više vrednosti gustina struje kako u anodnom, tako i u katodnom smeru. Veliki histerezis katodnog u odnosu na anodni smer odigravanja reakcije ukazuje na trovanje površine ugljen-monoksidom, što je očekivano za Pt katalizatore. Poređenjem vrednosti gustina struja na potencijalu od interesa za gorivni spreg, katalizator Pt/C(25%HCl) ispoljava najbolju aktivnost, a i zadržava je i nakon testova stabilnosti (dugotrajno cikliziranje i hronoamperometrija). Poboljšana katalitička svojstva Pt/C(25%HCl) uzorka pripisuju se odigravanju reakcije na širokim domenima (100) ravni sa (110) stepenicama koji su posledica konkavno-kubnog oblika čestica.

S obzirom na to da reaktivnost niskoindeksnih ravni platine za reakciju metanola prati sledeći niz Pt(111) < Pt(110) < Pt(100), Pt/C(25%HCl) katalizator sa najvećim udelom (100) ravni očekivano iskazuje najbolju aktivnost. Zahvaljujući konkavno-kubnom obliku i većoj toleranciji na trovanje ugljen-monoksidom, ovaj katalizator je i najstabilniji tokom dužeg odigravanja oksidacije metanola.

Nakon dokazanog poboljšanja katalitičkih svojstava platine izmenom oblika nanočestica, pokazan je i uticaj dodatka drugog elementa (Au). Pri tome ustanovljene su dve procedure sinteze bimetalnih nanočestica – simultana redukcija prekursora u vodenoj fazi iste mikroemulzije i sukcesivna redukcija prekursora inkorporiranih u vodene faze dve mikroemulzije.

Simultanom redukcijom sintetizovana su tri bimetalna katalizatora sa niskim sadržajem metala i različitim udelom aditiva HCl, kako bi se analogno Pt/C katalizatorima ispitao i uticaj aditiva na oblik bimetalnih čestica. Katalizatori PtAu/C_{SIM}(0%HCl), PtAu/C_{SIM}(25%HCl) i PtAu/C_{SIM}(35%HCl) karakterisani su fizičko-hemijskim i elektrohemijskim metodama i upoređeni sa Pt/C katalizatorima sintetizovanim sa istim sadržajem aditiva. Pored toga ispitan je i elementarni sastav katalizatora XPS i EDXS metodama.

Karakterizacija TGA, XPS, XRD i EDXS metodama je pokazala da je došlo do primetnog gubitka metala, i to zlata, tokom sinteze što je potvrđeno i elektrohemijskom karakterizacijom. Udeo zlata u uzorcima raste sa porastom koncentracije aditiva od 4% kod PtAu/C_{SIM}(0%HCl) do 17% kod PtAu/C_{SIM}(35%HCl) katalizatora. Smatra se da je uzrok gubitka zlata formiranje isuviše malih Au čestica uzrokovano velikim viškom redukcionog sredstva, a kod kojih nije došlo do kombinovanja sa platinom, pa su uklonjene iz uzorka tokom čišćenja katalizatora.

(HR)TEM analizom pokazano je da jedino u slučaju PtAu/C_{SIM}(25%HCl) dolazi do formiranja čestica izmenjenog oblika, pri čemu se pored kubnih detektuju i čestice tetraedarskog oblika. Promena oblika od kubnog kod Pt/C(25%HCl) do

tetraedarskog kod PtAu/C_{SIM}(25%HCl) pripisuje se doprinosu zlata, koje tokom ko-precipitacije sa platinom menja odnos brzina rasta čestica u <111> i <100> pravcu.

Elektrohemijska karakterizacija uzoraka u osnovnom elektrolitu i oksidacija adsorbovanog CO pokazala je prisutan elektronski efekat zlata na platinu, usled koga dolazi do jačeg vezivanja CO i drugih adsorbovanih vrsta za platinu.

Ispitivanje katalitičkih svojstava PtAu/C_{SIM} uzoraka za oksidaciju mravlje kiseline pokazalo je da se reakcija odvija dominantno direktnim mehanizmom, što nije bio slučaj kod Pt/C. Takođe, aktivnost ovih katalizatora je višestruko veća u odnosu na Pt/C katalizatore. Promena mehanizma uz dominaciju direktnog puta i poboljšana aktivnost posledica je izraženog geometrijskog efekta zlata na platinu, postignutog veoma finom disperzijom zlata uprkos njegovom vrlo malom udelu u odnosu na do sada objavljene sisteme sa sličnom aktivnošću. Najbolja katalitička svojstva među tri ispitana bimetalna katalizatora sintetizovana simultanom redukcijom prekursora pokazao je PtAu/C_{SIM}(25%HCl) katalizator. Ovaj rezultat može se pripisati zajedničkom efektu oblika čestica i geometrijskog efekta postignutom dodatkom drugog metala.

Na kraju je ispitan i PtAu/C_{SUK}(25%HCl) katalizator sintetizovan sukcesivnom redukcijom prekursora uz primenu uslova sinteze koji su se u prethodno sprovedenim istraživanjima pokazali kao najpogodniji. Kod ovog uzorka takođe je potvrđen gubitak zlata tokom sinteze. U odnosu na katalizatore sintetizovane simultanom redukcijom, kod ovog katalizatora manje je prisutan elektronski efekat zlata na platinu, što je pokazano elektrohemijskom karakterizacijom, na osnovu čega se može pretpostaviti, uz poznavanje toka sinteze, da se zlato pretežno nalazi na površini čestica. (HR)TEM analizom nije dokazano prisustvo čestica kubnog ili drugih definisanih oblika osim kub-oktaedarskih.

Pretpostavlja se da se zlato nakon formiranja konkavno kubnih čestica platine adsorbuje na (110) stepenice i (100) domene, prilikom čega se definisan oblik platine narušava. Međutim, ovaj uzorak, zahvaljujući najvećem doprinosu geometrijskog efekta zlata na platinu pokazuje i najveću aktivnost za oksidaciju

mravlje kiseline, što svedoči o većem uticaju geometrijskog efekta i doprinusu drugog metala katalitičkim svojstvima platine u oksidaciji mravlje kiseline u odnosu na doprinos ravni preferencijalne orijentacije.

Literatura

¹ <http://rdbarchitect.ca/sustainable-architecture/>

² United States Environmental protection agency,

<https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions>

³ EG&G technical services, *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004

⁴ I. Memišević, M. Beoković, *Elektrohemijski izvori energije i punjači akumulatora*, Adimiral Books, Beograd, 2006, 254-262

⁵ B.N. Grgur, *Elektrohemijska oksidacija vodonika, ugljen-monoksida i njihovih smeša na monokristalima platine i legurama platine sa molibdenom i kalajem*, doktorska disertacija, TMF, Beograd, 1999.

⁶ T. Vidaković, *Kinetics of Methanol Electrooxidation on PtRu Catalysts in a Membrane Electrode Assembly*, doktorska disertacija, Magdeburg, 2005

⁷ <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/dmfc>

⁸ S. Gojković, T. Vidaković, D. Đurović, *Electrochimica Acta* **48** (2003) 3607-3614

- ⁹ W. Vielstich, in: E. Julio Calvo (Ed.), *Interfacial Kinetics and Mass Transport*, Vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 466-511
- ¹⁰ V. S. Bagotzky, Y. B. Vassiliev, O. A. Khazova, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **81** (1977) 229 - 238
- ¹¹ J. Willasau, J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **194** (1985) 27
- ¹² http://www.enterpriserobotics.com/ER_Details.asp?ID=735
- ¹³ D. Tripković, *Uticaj morfologije površine platinskih materijala na elektrokatalitičku aktivnost u gorivnim spregovima*, doktorska disertacija, TMF, Beograd 2008
- ¹⁴ https://www.uni-ulm.de/fileadmin/website_uni_ulm/nawi.inst.080/mitarbeiter/Kibler/Kibler-SingleCrystals2003.pdf
- ¹⁵ A.V. Tripković, K.Dj. Popović, J.D. Lović, *Journal of the Serbian Chemical Society* **68** (2003) 849-857
- ¹⁶ A. V. Tripkovic, S. Lj. Gojkovic, K. Dj. Popovic, J. D. Lovic, *Journal of the Serbian Chemical Society* **71** (2006) 1333-1343
- ¹⁷ J. Schmidt, P.N. Ross, Jr., N.M. Marković, *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 12082-12086
- ¹⁸ N.M. Markovic, P.N. Ross Jr, *Surface Science Reports* **45** (2002) 117-229
- ¹⁹ J. Lović, *Elektrohemijska oksidacije metanola i mravlje kiseline na model i realnim katalizatorima*, doktorska disertacije, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2006
- ²⁰ H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. Wilkinson, *Journal of Power Sources* **155** (2006) 95-110
- ²¹ S. Sharma, B. Pollet, *Journal of Power Sources* **208** (2012) 96-119
- ²² E. Antolini, E. Gonzalez, *Solid State Ionics* **180** (2009) 746-763
- ²³ T. Maiyalagan, *Journal of Solid State Electrochemistry* **13** (2009) 1561-1566
- ²⁴ C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001) 1115-1118

- ²⁵ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsneison, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* **438** (2005) 197-200
- ²⁶ M.L. Anderson, R.M. Stroud, D.R. Rolison, *Nano Letters* **2** (2002) 235-240
- ²⁷ M.D. Bhat, H. Geany, M. Nolan, C. O'Dwyer, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16** (2014) 12093-12130
- ²⁸ Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* **4** (2009) 143-164
- ²⁹ J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E.Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008) 1359-1373
- ³⁰ Wang. Liu, Zhang, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Kluwer 2003
- ³¹ C. Wild, P.Koidl, W. Mueller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R- Locher, R. Samlenski, R. Brenn, *Diamond and Related Materials* **2** (1993) 158-168
- ³² R.A. Martinez-Rodriguez, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, C.R. Cabrera, M. Feliu *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 1280-1283
- ³³ T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Hanglein, M.A. El-Sayed, *Science* **272** (1996) 1924-1925
- ³⁴ T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, A. Hanglein, M.A. El-Sayed, *Chemistry of Materials* **8** (1996) 1161-1163
- ³⁵ C. Burda, X.B.Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chemical Reviews* **105** (2005) 1025-1102
- ³⁶ J.M. Petroski, T.C. Green, M.A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry A* **105** (2001) 5542-5547
- ³⁷ A. Miyazaki, Y. Nakano, *Langmuir* **16** (2000) 7109-7111
- ³⁸ A. Miyazaki, S. Yoshida, Y. Nakano, I. Balint, *Chemistry Letters* **34** (2005) 74-75
- ³⁹ S. Kinge, H. Bonnemann, *Applied Organometallic Chemistry* **20** (2006) 784-787
- ⁴⁰ S. Ghannoum, Y.Xin, J. Jaber, L.I. Halaoui, *Langmuir* **19** (2003) 4804-4811
- ⁴¹ M.H.Ullah, W.S. Chung, I. Kim, C.S. Ha, *Small* **2** (2006) 870-873
- ⁴² H. Lee, S.E.Habas, S. Kweskin, D. Butcher, G.A. Somorjai, P. Yang, *Angewandte Chemie International Edition* **45** (2006) 7824-7828

-
- ⁴³ K.M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G.A. Somorjai, *Nano Letters* **7** (2007) 3097-3101
- ⁴⁴ J.Ren, R.D. Tilley, *Small* **3** (2007) 1508-1512
- ⁴⁵ T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986
- ⁴⁶ H. Song, F. Kim, S. Connor, G.A. Somorjai, P. Yang, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 188-193
- ⁴⁷ N.Sato, *Oyo Buturi* **72** (2003) 857-864
- ⁴⁸ M.B.C. de Souza, P.S. Fernández, J. Solla-Gullón, *Current Opinion in Electrochemistry* **9** (2018) 121-128
- ⁴⁹ D.-J. Chen, Y.Y.J. Tong, *The Bifunctional Electrocatalysis of Carbon Monoxide Oxidation Reaction, in Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*, Ed. Klaus Wandelt, Elsevier, 2018, 881-897
- ⁵⁰ A. De Clercq, O. Margeat, G. Sitja, C.R.Henry, S. Giorgio, *Journal of Catalysis* **336**, (2016) 33-40
- ⁵¹ M. Min, C. Kim, H. Lee, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **333** (2010) 6-10
- ⁵² S. Stevanović, D. Tripković, V. Tripković, D. Minić, A. Gavrilović, A. Tripković, V. M. Jovanović, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 278–289
- ⁵³ F. Zhou, J. Chen, Y. Wang, J. Zhang, R. Luo, X. Wei, G. Wang, R. Wang, *Electrochimica Acta* **248** (2017) 307–312.
- ⁵⁴ A. Cuesta, M. Escudero, B. Lanova, H. Baltruschat, *Langmuir* **25** (2009) 6500-6507
- ⁵⁵ S.Y. Wang, X. Wang, S.P. Jiang, *Langmuir* **24** (2008) 10505-10512
- ⁵⁶ H.Q. Li, G.Q. Sun, Y. Gao, Q.Jiuang, Z. Jia, Q. Xin, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 1519
- ⁵⁷ S.Y. Shen, T.S. Zhao, J.B.Xu, *International Journal of Hydrogen Energy* **35** (2010) 12911-12917
- ⁵⁸ K.W.Park, D.S. Han, Y.E. Sung, *Journal of Power Sources* **163** (2006) 82-86

- ⁵⁹ L.Z. Zheng, L.Y. Xiong, J. Sun, J.H. Li, S.M. Yang, J. Xia, *Catalysis Communications* **9** (2008) 624-629
- ⁶⁰ J.H. Kim, S.M. Choi, S.H. Nam, M.H. Seo, S.H. Choi, W.B. Kim, *Applied Catalysis B: Environmental* **82** (2008) 89-102
- ⁶¹ P. Bommersbach, M. Chacker, M. Mohamedi, D. Guay, *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 14672-14681
- ⁶² P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse, *Journal of Power Sources* **144** (2005) 11-20
- ⁶³ H. Abe, F. Matsumoto, L.R. Alden, S.C. Warren, H.D. Abruna, F.J. DiSalvo, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 5452-5458
- ⁶⁴ J. H. Choi, K.W. Park, I.S. Park, K. Kim, J.S. Lee, Y.E. Sung, *Journal of the Electrochemical Society* **153** (2006) A1812-A1817
- ⁶⁵ H. S. Wang, L. Alden, F.J. DiSalvo, H.D. Abruna, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008) 3739-3751
- ⁶⁶ E. Casado-Rivera, Z. Gal, A.C.D. Angelo, C. Lind, H.D. Abruna, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **4** (2003) 193-199
- ⁶⁷ M. Watanabe, S. Motoo, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **60** (1975) 267 - 273
- ⁶⁸ S. Wasmus, J.-T. Wang, R.F. Savinell, *Journal of Electrochemical Society*, **142** (1995) 3825-3833
- ⁶⁹ S. Wasmus, W. Vielstich, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 120-124
- ⁷⁰ E. Ticianelli, J.G. Beery, M.T. Paffett, S. Gottesfeld, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **258** (1989) 61-77
- ⁷¹ B. Bittins-Cattaneo, T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **238** (1987) 151-161
- ⁷² T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Electrochimica Acta* **39** (1994) 1871-1875
- ⁷³ M. Watanabe, Y. Furuuchi, S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **191** (1985) 367 - 375

- ⁷⁴ A.B. Anderson, E. Grantscharova, P. Shiller, *Journal of Electrochemical Society* **142** (1995) 1880-1884
- ⁷⁵ R. Alcalá, M. Mavrikakis, J.A. Dumesic, *Journal of Catalysis* **218** (2003) 178-190
- ⁷⁶ S.I. Stevanović, *Sinteza i karakterizacija platinskih legura za anodne reakcije u gorivim spregovima, doktorska disertacija*, F, Beograd, 2013
- ⁷⁷ W.-P. Zhou, W. An, D. Su, R. Palomino, P.Liu, M.G. White, R.R. Adzic, *Journal of Physical Chemistry Letters* **3** (2012) 3286-3290
- ⁷⁸ B.S. Hobbs, A.C.C. Tseung, *Nature* **222** (1969) 556-558
- ⁷⁹ A.C.C. Tseung, K.Y. Chen, *Catalysis Today* **38** (1997) 439-443
- ⁸⁰ E. Antolini, E.R. Gonzalez, *Solid State Ionics* **180** (2009) 746-763
- ⁸¹ X.Xia, T.Iwasita, *Journal of the Electrochemical Society* **140** (1993) 2559-2565
- ⁸² A.V. Tripković, K.Dj. Popović, R.M. Stevanović, R. Socha, A. Kowal, *Electrochemistry Communications* **8** (2006) 1492-1498
- ⁸³ E. Herrero, A. Fernandez-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **350** (1993) 73-88
- ⁸⁴ M.J. Llorca, J.M. Feliu, A.Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **258** (1989) 101
- ⁸⁵ J.W.A. Sachtler, M.A. van Hove, J.P. Biberian, G.A. Somorjai, *Physical Review Letters* **45** (1980) 1601-1603
- ⁸⁶ M.D. Obradović, A.V. Tripković, S.Lj. Gojković, *Electrochimica Acta* **55** (2009) 204-209
- ⁸⁷ J. Kim, C. Jung, C.K. Rhee, T. Lim, *Langmuir* **23** (2007) 10831-10836
- ⁸⁸ F.J.E. Scheijen, G.L. Beltramo, S. Hoeppeener, T.H.M. Housmans, M.T.M. Koper, *Journal of Solid State Electrochemistry* **12** (2008) 483-495
- ⁸⁹ I.S. Park, K.S. Lee, J.H. Choi, H.Y. Park, Y.E. Sung, *The Journal of Physical Chemistry C* **111** (2007) 19126-19133
- ⁹⁰ N. Kristian, Y. Yan, X. Wang, *Chemical Communications* **0** (2008) 353-355
- ⁹¹ Y. Yu, Y. Hu, X. Liu, W. Deng, X. Wang, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 3092-3097
- ⁹² N. Kristian, Y. Yu, P. Gunavan, R. Xu, W. Deng, X. Liu, X. Wang, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 4916-4924

- ⁹³ S. Patra, J. Das, H. Yang, *Electrochimica Acta* **54** (2009) 3441-3445
- ⁹⁴ J.B. Xu, T.S. Zhao, Z.X. Liang, *Journal of Power Sources* **185** (2008) 857-861
- ⁹⁵ G. Cabello, R.A. Davoglio, F.W. Hartl, J.F. Marco, E.C. Pereira, S.R. Biaggio, H. Varela, A. Cuesta, *Electrochimica Acta* **224** (2017) 56-63
- ⁹⁶ J.H. Fendler, *The Journal of Physical Chemistry* **84** (1980) 1485-1491
- ⁹⁷ P.G. de Gennes, C. Taupin, *The Journal of Physical Chemistry* **86** (1982) 2294-2304
- ⁹⁸ M.P. Pileni, *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*, Elsevier, Amsterdam, 1989
- ⁹⁹ J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **491** (2000) 69-77
- ¹⁰⁰ F. J. Vidal- Iglesias, R.M. Aran-Ais, J. Solla-Gullon, E. Herrero, J.M. Feliu, *ACS Catalysis* **2** (2012) 901-910
- ¹⁰¹ M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Marie, *Colloids and Surfaces* **5** (1982) 209-225
- ¹⁰² M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, *Journal of Colloid and Interface Science* **158** (1993) 446-451
- ¹⁰³ R. Tourode, P. Girard, G. Marie, J. Kizling, M. Boutonnet-Kizling, P. Stenius, *Colloids and Surfaces* **67** (1992) 9-19
- ¹⁰⁴ M.L. Wu, D.H. Chen, T.C. Hung, *Langmuir* **17** (2001) 3877-3883
- ¹⁰⁵ J.B. Nagy, *Colloids and Surfaces* **35** (1989) 201-220
- ¹⁰⁶ K. Osseo-Asare, F.J. Arriagada, *Colloids and Surfaces* **50** (1990) 321-339
- ¹⁰⁷ E. Joselevich, I. Willner, *The Journal of Physical Chemistry* **98** (1994) 7628-7635
- ¹⁰⁸ V. Chhabra, M. Lal, A.N. Maitra, P. Ayyub, *Colloid and Polymer Science* **273** (1995) 939-946
- ¹⁰⁹ C.L. Chang, H.S. Fogler, *AIChE Journal* **42** (1996) 3153-3163
- ¹¹⁰ L. Liz, M.A. Lopez-Quintela, J. Mira, J. Rivas, *Journal of Materials Science* **29** (1994) 3797-3801

- ¹¹¹ M. Singhal, V. Chhabra, P. Kang, D.O. Shah, *Materials Research Bulletin* **32** (1997) 239-247
- ¹¹² J. Solla-Gullon, F.J. Vial-Iglesias, V. Montiel, A.Aldaz, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 5079-5088
- ¹¹³ J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A.Aldaz, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **554-555** (2003) 273-284
- ¹¹⁴ M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, V.R. Radmilović, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović, *Applied Catalysis B: Environmental* **196** (2016) 174-184
- ¹¹⁵ M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, J.R. Rogan, V.R. Radmilović, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović, *Journal of Solid State Electrochemistry* **20** (2016) 3405-3414
- ¹¹⁶ M.N. Krstajić, S.I. Stevanović, J.R. Rogan, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović, *Tehnika* **70** (2015) 203-208
- ¹¹⁷ M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, J.R. Rogan, V.R. Radmilović, V.M. Jovanović, *Zaštita materijala* **59** (2018) 159-166
- ¹¹⁸ M.N. Krstajić Pajić, S.I. Stevanović, V.V. Radmilović, A. Gavrilović-Wohlmuther, P. Zabinski, N.R. Elezović, V.R. Radmilović, S.Lj. Gojković, V.M. Jovanović *Applied Catalysis B: Environmental* **243** (2019) 585-593
- ¹¹⁹ M.T.M. Koper, G. Garcia, *Anales de Quimica* **106** (2010) 22-29
- ¹²⁰ G. Garcia, M.T.M. Koper, *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **12** (2011) 2064-2072
- ¹²¹ K.R. Beyerlein, J. Solla-Gullon, E. Herrero, E. Garnier, F. Pailloux, M. Leoni, P. Scardi, R.L. Snyder, A. Aldaz, J.M. Feliu, *Material Science and Engineering A* **528** (2010) 83-90
- ¹²² J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochemistry Communications* **8** (2006) 189-194
- ¹²³ H.G. Oswin, M. Salomon, *Canadian Journal of Chemistry* **41** (1963) 1686-1694
- ¹²⁴ H. Gerischer, A. Maurerer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **25** (1970) 421

-
- ¹²⁵ J.F.E. Gootzen, A.H. Wonders, W. Visscher, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Electrochimica Acta* **43** (1998) 1851-1861
- ¹²⁶ A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, R.A. van Santen, J.A.R. van Veen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **506** (2001) 127-137
- ¹²⁷ F.J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochemistry Communications* **5** (2003) 22-26
- ¹²⁸ F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 12914-12919
- ¹²⁹ J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, P. Rodriguez, E. Herrero, J.M. Feliu, J. Clavilier, A. Aldaz, *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (2004) 1373-1375
- ¹³⁰ S. Gojković, *Predavanja iz elektrohemijske kinetike, II deo*, Interna skripta, TMF, Beograd, 2002
- ¹³¹ S. Mentus, U. Mioč, *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Beograd, 1993
- ¹³² D. Minić, A. Jovanović, *Fizička hemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2005
- ¹³³ R.A. Young, *Rietveld refinement*, Oxford University Press: UK, 1993
- ¹³⁴ V. Radmilović, *Transparent nanocomposite films for plastic electronics applications, Doctoral Dissertation*, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade 2016
- ¹³⁵ J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Analysis*, third edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003
- ¹³⁶ P. van der Heide, *X-ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003
- ¹³⁷ Bruker A.X.S. TOPAS V2.1: *General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*, User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2003
- ¹³⁸ S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface and Interface Analysis* **21** (1993) 165-176
- ¹³⁹ Y. Zhang, Q. Huang, G. Chang, Z. Zhang, T. Xia, H. Shu, Y. He, *Journal of Power Sources* **280** (2015) 422-429

- ¹⁴⁰ N.M. Marković, C.A. Lucas, B.N. Grgur, P.N. Ross, *The Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999) 9616-9623
- ¹⁴¹ P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz, *Langmuir* **28** (2012) 3658-3663
- ¹⁴² C. Coutanceau, P. Urchaga, S. Baranton, *Electrochemistry Communications* **22** (2012) 109-112
- ¹⁴³ N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 12938-12947
- ¹⁴⁴ N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, E. Herrero, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **487** (2000) 15332-15339
- ¹⁴⁵ J. Durst, C. Simon, F. Hasché, H.A. Gasteiger, *Journal of the Electrochemical Society* **162** (2015) F190-F204
- ¹⁴⁶ Q. Xu, E. Kreidler, D.O. Wipf, T. He *Journal of the Electrochemical Society* **155** (2008) B228-B231.
- ¹⁴⁷ Y. Sugawara, A.P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **662** (2011) 379-383
- ¹⁴⁸ K. Hartl, M. Nesselberger, K.J.J. Mayrhofer, S. Kunz, F.F. Schweinberger, G.H. Kwon, M. Hanzlik, U. Heiz, M. Arenz, *Electrochimica Acta* **56** (2010) 810-816
- ¹⁴⁹ L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki, G. Ceder, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 596-600
- ¹⁵⁰ K.J.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K.H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M.Arenz, *Electrochemistry Communications* **10** (2008) 1144-1147
- ¹⁵¹ F. Maillard, S.Schreier,, M. Hanzlik, E.R. Savinova, S. Weinkauff, U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** (2005) 385-393
- ¹⁵² A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **644** (2010) 117-126
- ¹⁵³ J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, A. Lopez-Cudero, E. Garnier, J.M. Feliu, A.Aldaz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **10** (2008) 3689-3698
- ¹⁵⁴ I.S. Park, Y. Xie, M. Weaver, *Langmuir* **18** (2002) 5792-5798

- ¹⁵⁵ R.R. Adzic, A.V. Tripkovic, V.B. Vesovic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **204** (1986) 329-341
- ¹⁵⁶ M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Journal of the American Chemical Society* **127** (2005) 6819-6829
- ¹⁵⁷ A.A. Topalov, S. Cherevk, A.R. Zeradjanin, J.C. Meier, I. Katsounaros, K.J.J. Mayrhofer, *Chemical Science* **5** (2014) 631-638
- ¹⁵⁸ S. Mitsuhashi, Y. Koizumi, S. Uzuka, K.I. Ota, *Electrochimica Acta* **54** (2008) 455-460
- ¹⁵⁹ A.A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J.C. Meier, S.O. Klemm, K.J.J. Mayrhofer, *Angewandte Chemie* **51** (2012) 12613-12615
- ¹⁶⁰ M. Fayette, J. Nutariya, N. Vasiljevic, N. Dimitrov, *ACS Catalysis* **3** (2013) 1709-1718
- ¹⁶¹ X. Zhang, H.M. Galindo, H. F. Garces, P. Baker, X. Wang, I.I. Pasaogullari, S.L. Suib, T. Molter, *Journal of the Electrochemical Society* **157** (2010) B409-B414
- ¹⁶² L. Tang, X. Li, R.C. Cammarata, C. Friesen, K. Sieradzki, *Journal of the American Chemical Society* **132** (2010) 11722-11726
- ¹⁶³ T.H. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper, *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 10021-10031
- ¹⁶⁴ S. Park, Y. Xie, M.J. Weaver, *Langmuir* **18** (2002) 5792-5798
- ¹⁶⁵ M.D. Obradovic, J.R. Rogan, B.M. Babic, A.V. Tripkovic, A.R.S. Gautam, V.R. Radmilovic, S.Lj. Gojkovic, *Journal of Power Sources* **197** (2012) 72-79
- ¹⁶⁶ G. Chen, Y. Li, D. Wang, L. Zheng, G. You, C.-J. Zhong, L. Yang, F. Cai, J. Cai, B.H. Chen, *Journal of Power Sources* **196** (2011) 8323-8330
- ¹⁶⁷ K. Kinoshita, J.T. Lindquist, P. Stonehart, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **48** (1973) 157-166
- ¹⁶⁸ M. Yin, Y. Huang, Q. Lv, L. Liang, J. Liao, C. Liu, W. Xing, *Electrochimica Acta* **58** (2011) 6-11
- ¹⁶⁹ M.J.S. Farias, C. Busó-Rogero, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, G.A. Camara, J.M. Feliu, *Langmuir* **33** (2017) 865-871

- ¹⁷⁰ A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *Chemical Communications* **0** (2002) 1500–1501
- ¹⁷¹ Y. Han, Y. Ouyang, Z. Xie, J. Chen, F. Chang, G. Yu, *Journal of Materials Science & Technology* **32** (2016) 639-645
- ¹⁷² T. Iwasita, *Electrochimica Acta* **47** (2002) 3663-3674
- ¹⁷³ M.W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer-Verlag, Berlin, 1969
- ¹⁷⁴ B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, J.M. Leger, N.R. Tacconi, R.O. Lezna and A.J. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **261** (1989) 401-408
- ¹⁷⁵ J. Habeeb Mokath, U. Schwingenschlogl, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 9275-9280
- ¹⁷⁶ J. Habeeb Mokath, U. Schwingenschlogl, *Journal of Materials Chemistry A* **1** (2013) 9885-9888
- ¹⁷⁷ Q. Zhang, R. Yue, F. Yiang, H. Wang, C. Zhai, P. Yang, Y. Du, *Gold Bulletin* **46** (2013) 175-184

Biografija

Mila N. Krstajić Pajić rođena je u Beogradu 19.07.1989. godine, gde je 2012. godine diplomirala na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu završivši osnovne akademske studije studijskog programa Hemijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom 9,34. Master studije na istom fakultetu završava 2013. godine, sa prosečnom ocenom 9,80, pri tome stekavši zvanje master inženjer tehnologije. Tokom studija dobitnik je više nagrada za izuzetan uspeh, uključujući četiri nagrade „Panta Tutundžić“ i nagradu Srpskog hemijskog društva. U periodu 2012. - 2013. boravila je preko organizacije IAESTE na dve stručne prakse.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu uspisuje 2013 godine, uz istovremeno angažovanje na projektu osnovnih istraživanja „Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije“ i zaposlenje kao istraživača pripravnika u Centru za elektrohemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 2014. godine. U julu 2017. godine, Mila Krstajić Pajić prelazi na Tehnološko-metalurški fakultet, gde je birana u zvanje asistenta na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju. Angažovana je u izvođenju vežbi iz predmeta Fizička hemija I i Fizička hemija II.

Od 2015. godine učestvuje u aktivnostima E-Minds COST akcije, u okviru kojih je realizovala naučnu posetu AGH Univerzitetu u Krakovu, Poljska, 2017. godine. Od 2018. godine učesnik je bilateralnog projekta sa Slovenijom kojim rukovodi IHTM, Univerziteta u Beogradu. Autor je šest naučnih radova, a rezultate svog istraživanja predstavila je na brojnim nacionalnim i međunarodnim konferencijama, za koje je više puta nagrađivana.

Član je Elektrohemijske sekcije Srpskog hemijskog društva, i Međunarodnog društva za Elektrohemiju (ISE).

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Мила Крстајић Пајић _____

број индекса _____ 4002/2013 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих
_____ органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком _____

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Мила Крстајић Пајић _____

Број индекса _____ 4002/2013 _____

Студијски програм _____ Хемијско инжењерство _____

Наслов рада _____ Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску
_____ оксидацију малих органских молекула синтетизовани
_____ микроемулзионим поступком _____

Ментор _____ Проф. др Снежана Гојковић (ТМФ) и др Сања Стевановић (ИХТМ) _____

Потписани/а _____ Мила Крстајић Пајић _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Наноструктурирани платински катализатори за електрохемијску оксидацију малих органских молекула синтетизовани микроемулзионим поступком**”, аутора **Миле Н. Крстајић Пајић, мастер дипл.инж.техн.**, констатујем да утврђено подударане текста износи **8%**. Овај степен подударности последица је **претежно употребљених личних имена и библиографских података о коришћеној литератури**, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

04.03.2019. године

Ментори

Др Снежана Гојковић, редовни професор ТМФ

Др Сања Стевановић, научни сарадник ИХТМ