

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Јелена Ј. Голубовић

**ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА РЕДУКЦИЈА
КИСЕОНИКА НА НАНОЧЕСТИЦАМА ЗЛАТА,
ПАЛАДИЈУМА И ПЛАТИНЕ ТАЛОЖЕНИМ НА
СТАКЛАСТИ УГЉЕНИК**

Докторска дисертација

Београд, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena J. Golubović

**ELECTROCHEMICAL OXYGEN REDUCTION
ON GOLD, PALLADIUM AND
PLATINUM NANOPARTICLES DEPOSITED ON
GLASSY CARBON**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

МЕНТОРИ:

Др Милица Гвозденовић, ред. проф.
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Светлана Штрбац, научни саветник у пензији
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Др Бранимир Гргур, ред. проф.
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Снежана Гојковић, ред. проф.
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Мирослава Варничкић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

ДАТУМ ОДБРАНЕ: _____

Захвалница

Ова докторска дисертација је израђена у Центру за електрохемију, Института за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду, под руководством Др Светлане Штрбац, научног саветника ИХТМ-а.

Огромну захвалност дугујем свом ментору, Др Светлани Штрбац која ме је увела у свет науке и електрокатализе. Искрено се захваљујем на посвећености, несебично подељеном знању и искуству, као и на указаном поверењу и усмеравању приликом израде дисертације. Захвална сам Вам на свакој научној дискусији и разговору.

Такође, желим да се захвалим и ментору Др Милици Гвозденовић, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, на ангажовању, подршци и бројним корисним саветима.

Посебно се захваљујем члановима комисије, Др Бранимиру Гргуру, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, Др Снежани Гојковић, редовном професору Технолошко-металуршког факултета, и Др Мирослави Варничкић, научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију, на корисним коментарима, корекцијама, и сугестијама које су допринеле побољшању квалитета ове докторске дисертације.

Колеги Др Лазару Ракочевићу, научном сараднику у Лабораторији за атомску физику ИНН Винча, и Др Дани Васиљевић Радовић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, се захваљујем на сарадњи и на урађеној карактеризацији.

Највећу захвалност дугујем својим родитељима, Јасмини и Зорану Голубовић на пруженој безграничној љубави и подршци, као и разумевању. Ова дисертација је посвећена вама.

Јелена Голубовић

Електрохемијска редукција кисеоника на наночестицама злата, паладијума и платине таложеним на стакласти угљеник

САЖЕТАК

Катализатори на бази наночестица племенитих метала привукли су пажњу због ниског удела племенитих метала и високе каталитичке активности за реакције горивних ћелија.

У овој докторској дисертацији биће приказан развој катализатора за електрохемијску редукцију кисеоника, на бази наночестица злата, паладијума и платине, при чему се постиже већа каталитичка активност у односу на саме племените метале и остварује уштеда у њиховој потрошњи.

Електрохемијска редукција кисеоника је испитана у киселој и алкалној средини на електродама на бази наночестица злата, паладијума и платине. За припрему катализатора су коришћене методе електрохемијског и спонтаног таложења. Као подлога је коришћен комерцијални стакласти угљеник. Испитани су и дефинисани оптимални експериментални услови за добијање Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC електрода, као и улога синергетског ефекта на активност добијених биметалних катализатора за електрохемијску редукцију кисеоника.

Електрохемијска карактеризација је вршена техником цикличне волтаметрије. За испитивање каталитичке активности и утврђивање механизма одигравања редукције кисеоника је коришћена техника линеарне волтаметрије са ротирајућом диск електродом. Испитивање морфологије површине добијених катализатора је вршено микроскопијом атомских сила. Испитане електроде су показале побољшану каталитичку активност за редукцију кисеоника у односу на електроде од поликристала злата, платине и паладијума што их чини обећавајућим катализаторима.

Добијени су катализатори на бази наночестица племенитих метала са побољшаним перформансама за редукцију кисеоника.

Кључне речи: електрокатализа, електрохемијско таложење, електрохемијска редукција кисеоника, микроскопија атомских сила, стакласти угљеник, наночестице, племенити метали.

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

Electrochemical oxygen reduction on gold, palladium, and platinum nanoparticles deposited on glassy carbon

ABSTRACT

Catalysts based on precious metal nanoparticles have attracted great attention due to the low content of precious metals and high catalytic activity for fuel cell reactions.

In the present doctoral dissertation, the development of catalysts for the electrochemical oxygen reduction, based on gold, palladium and platinum nanoparticles has shown. The higher catalytic activity compared to bulk precious metals has been achieved, with significant savings in their consumption.

Oxygen reduction reaction was studied in acidic and alkaline solutions on the electrodes based on gold, palladium and platinum nanoparticles. Electrochemical and spontaneous deposition methods were used to obtain the catalysts. A commercial glassy carbon was used as the support. The optimal experimental conditions for the preparation of Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC and PdPt/GC catalysts were investigated and defined, as well as the role of synergistic effect on the activity of bimetallic nanoparticles for the electrochemical oxygen reduction.

Electrochemical characterization was performed using the cyclic voltammetry technique. The linear sweep voltammetry with a rotating disk electrode was used to investigate the catalytic activity and determine the mechanism for oxygen reduction reaction. Surface morphology of obtained catalysts was examined by atomic force microscopy. Obtained electrodes showed improved catalytic activity for oxygen reduction compared to bare polycrystalline electrodes of gold, platinum and palladium, which makes them promising catalysts.

Noble metal nanoparticle-based catalysts with improved performance for the oxygen reduction reaction have been obtained.

Keywords: electrocatalysis, electrochemical deposition, electrochemical reduction of oxygen, AFM, glassy carbon, nanoparticles, precious metals.

Scientific field: Technology engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

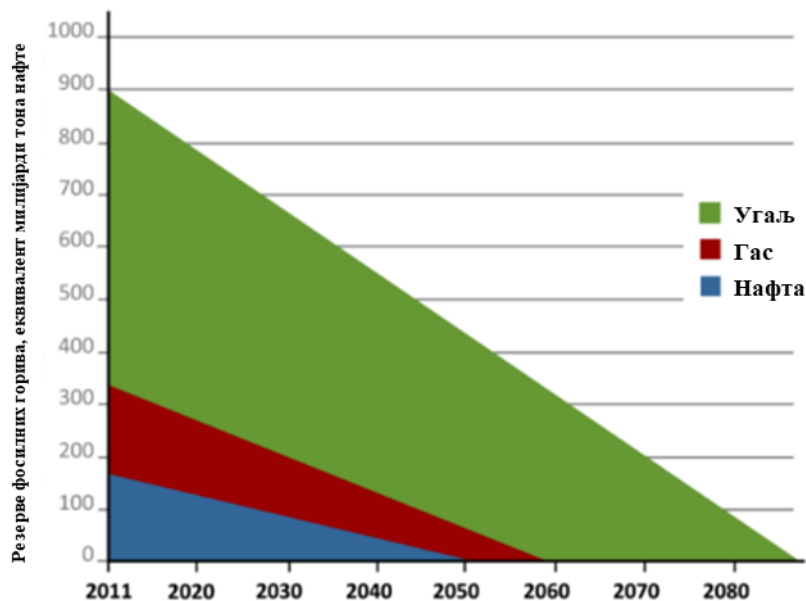
САДРЖАЈ

| | |
|---|----|
| 1. УВОД И МОТИВАЦИЈА..... | 1 |
| 1.1. Циљ рада..... | 4 |
| 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО | 6 |
| 2.1. Електрохемијски процеси..... | 6 |
| 2.2. Електрохемијска ћелија | 7 |
| 2.3. Горивне ћелије | 7 |
| 2.4. Кинетика електрохемијских реакција..... | 10 |
| 2.5. Електрохемијска редукција кисеоника..... | 17 |
| 2.6. Каталитичка активност метала за електрохемијску редукцију кисеоника | 22 |
| 2.7. Преглед литературе за електрохемијску редукцију кисеоника на испитиваним електродама ... | 25 |
| 2.7.1. Угљеничне електроде – стакласти угљеник..... | 26 |
| 2.7.2. Злато на угљеничним подлогама..... | 26 |
| 2.7.3. Паладијум – злато на угљеничним подлогама..... | 28 |
| 2.7.4. Паладијум на угљеничним подлогама..... | 29 |
| 2.7.5. Платина на угљеничим подлогама..... | 31 |
| 2.7.6. Паладијум – платина на угљеничим подлогама | 33 |
| 2.8. Теоријске основе коришћених метода и техника | 34 |
| 2.8.1. Микроскопија атомских сила | 34 |
| 2.8.2. Циклична и линеарна волтаметрија..... | 36 |
| 2.8.3. Хроноамперометрија..... | 37 |
| 2.8.4. Метода ротирајуће диск електроде..... | 38 |
| 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО | 41 |
| 3.1. Припрема радних електрода..... | 41 |
| 3.1.1. Електрохемијско таложење | 41 |
| 3.1.2. Спонтано таложење..... | 41 |
| 3.2. Карактеризација радних електрода..... | 42 |
| 3.2.1. Испитивање морфологије површине микроскопијом атомских сила..... | 42 |
| 3.2.2. Електрохемијска карактеризација техником цикличне волтаметрије..... | 42 |
| 3.3. Испитивање електрокаталитичке активности радних електрода за електрохемијску редукцију кисеоника | 43 |
| 3.4. Коришћени раствори..... | 43 |
| 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА..... | 44 |
| 4.1. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама..... | 44 |
| 4.1.1. Припрема Au/GC електрода електрохемијским таложењем | 44 |

| | |
|--|-----|
| 4.1.2. Припрема PdAu/GC електрода спонтаним таложењем паладијума | 47 |
| 4.1.3 Испитивање морфологије површине Au/GC и PdAu/GC електрода микроскопијом атомских сила | 48 |
| 4.1.4. Електрохемијска карактеризација Au/GC и PdAu/GC електрода техником цикличне волтаметрије..... | 49 |
| 4.1.5. Електрохемијска редукција кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама | 52 |
| 4.1.5.1. Електрохемијска редукција кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама у раствору 0,1 М HClO ₄ | 52 |
| 4.1.5.2. Електрохемијска редукција кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама у раствору 0,1 М NaOH | 56 |
| 4.2. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника на Pd/GC електродама | 61 |
| 4.2.1. Припрема Pd/GC електрода електрохемијским таложењем..... | 61 |
| 4.2.2. Испитивање морфологије површине Pd/GC електрода микроскопијом атомских сила..... | 65 |
| 4.2.3. Електрохемијска карактеризација Pd/GC електрода техником цикличне волтаметрије | 68 |
| 4.2.4. Електрохемијска редукција кисеоника на Pd/GC електродама..... | 69 |
| 4.2.4.1. Електрохемијска редукција кисеоника на Pd/GC електродама у 0,1 М HClO ₄ раствору .. | 70 |
| 4.2.4.2. Електрохемијска редукција кисеоника на Pd/GC електродама у 0,1 М NaOH раствору... | 73 |
| 4.3. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама..... | 77 |
| 4.3.1. Припрема Pt/GC електроде електрохемијским таложењем..... | 77 |
| 4.3.2. Припрема PdPt/GC електрода спонтаним таложењем паладијума | 81 |
| 4.3.3. Испитивање морфологије површине Pt/GC и PdPt/GC електрода микроскопијом атомских сила | 81 |
| 4.3.4. Електрохемијска карактеризација Pt/GC и PdPt/GC електрода техником цикличне волтаметрије..... | 83 |
| 4.3.5. Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама | 84 |
| 4.3.5.1 Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама у раствору 0,1 М HClO ₄ | 84 |
| 4.3.5.2. Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама у раствору 0,1 М NaOH..... | 88 |
| 4.4. Поређење каталитичке активности испитиваних електрода | 91 |
| 5. ЗАКЉУЧАК | 94 |
| 6. ЛИТЕРАТУРА | 96 |
| БИОГРАФИЈА АУТОРА | 115 |
| <i>образац изјаве о ауторству.....</i> | 116 |
| <i>образац изјаве о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада</i> | 117 |
| <i>образац изјаве о коришћењу</i> | 118 |

1. УВОД И МОТИВАЦИЈА

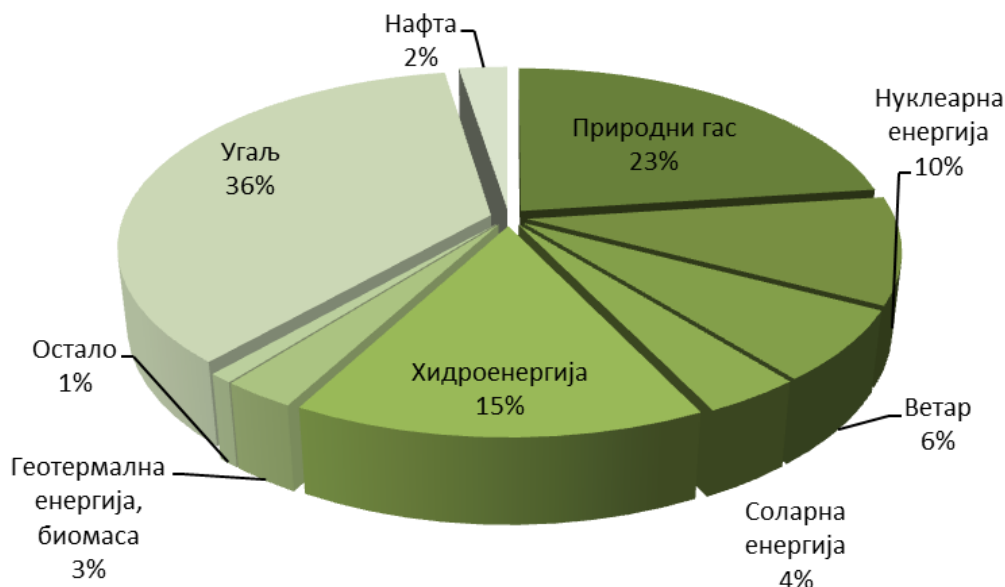
Данас се највећи проценат енергије добија сагоревањем традиционалних фосилних горива. Сагоревање фосилних горива посебно нафтних деривата и угља има јако негативан утицај на животну средину због стварања ефекта стаклене баште и узрок је глобалном загревању, које доводи до озбиљних климатских промена. Са повећањем потрошње фосилних горива, загађење животне средине и енергетска криза постају све озбиљнији [1–8]. Коришћење и прекомерна употреба ограничених ресурса попут угља, природног гаса и нафтних деривата, довела је до смањења резерви. На слици 1.1. је приказано предвиђање краја светских резерви фосилних горива [9,10]. Убрзано исцрпљивање нафтних резерви са једне стране, и све већа потражња за енергијом са друге, довело је до потребе да се традиционално гориво замени ефикаснијим и чистијим алтернативним изворима енергије који се добијају модерним технологијама. Такође, за разлику од фосилних горива чијим коришћењем долази до великог загађења, ови извори обезбеђују чистију производњу енергије, па су самим тим мање штетни по животну средину. Трагање за алтернативним зеленим и чистим извором енергије је од виталног значаја за остваривање одрживог развоја људског друштва [1,11–15]. На основу свега наведеног прелазак на обновљиве изворе енергије је кључан за даљи развој.



Слика 1.1. Предвиђање краја светских резерви фосилних горива [преузето из 9].

Поред еколошког аспекта и тога што су обновљиви, ови извори енергије имају недостатке као што су њихова расположивост и цена. На слици 1.2. је приказана светска производња електричне енергије за 2021. годину. Забележен је пад употребе угља и нафте док се потрошња природног гаса и обновљивих извора енергије повећава. Тренд раста нових капацитета обновљивих извора је динамичан и постављен је циљ да од укупне потрошње енергије до 2030. године, 32% буде из обновљивих извора. Тежи се ка томе да се развојем модерних технологија дође до повећања ефикасности обновљивих извора енергије и смањи

њихова цена, како би у будућности дошло до потпуне замене у коришћењу традиционаних фосилних горива.



Слика 1.2. Светска производња електричне енергије по уделу у 2021. години [преузето из 16].

Поред примарних обновљивих извора за производњу енергије попут сунчеве енергије, хидроенергије, енергије ветра, геотермалне енергије, енергије биомасе, употреба секундарних обновљивих извора као што су батерије и горивни галвански спрегови је од великог значаја за будућност. Горивни галвански спрег познатији као горивна ћелија, представља електрохемијски систем који конвертује хемијску енергију која је садржана у гориву као што је водоник, природни гас, метан, директно у електричну енергију. Када се водоник користи као гориво, водоник произведен коришћењем обновљиве енергије је у потпуности декарбонизован и производи нулту емисију односно не долази до испуштања CO_2 или других загађивача у ваздух. При директној конверзији енергије горива у електричну енергију, ефикасност од око 70% је сасвим извесна, што данас чини горивне ћелије ефикаснијим од просечне електране на фосилна горива [17]. Осим високе ефикасности, горивне ћелије имају и друге особине које их чине посебно привлачним. Поред великог избора горива, уобичајени продукти сагоревања (SO_x , CO_2) се не емитују, мада постоји могућност настанка NO_x када горивна ћелија ради на високој температури, не долази до самопражњења и имају дуг век трајања. Поред могућности дуготрајног складиштења енергије, горивна ћелија налази широку примену у свакодневном животу, укључујући транспорт, индустријска постројења, стамбене објекте, преносиве уређаје. Пошто нема покретних делова, горивне ћелије раде нечујно и са изузетно високом поузданошћу. На слици 1.3. су приказани неки од облика примене горивних ћелија, предности и подела. Велика пажња је усмерена на проналазак анодних материјала на којима долази до оксидације горива, али и одговарајућих катодних катализатора, с обзиром да је даље унапређење ефикасности горивне ћелије ограничено њеном катодном реакцијом, односно реакцијом редукције кисеоника (енг. *Oxygen reaction reduction – ORR*) [1,18–21]. Како би се боље разумео механизам и кинетика реакције редукције кисеоника у горивним ћелијама, спроведена су бројна истраживања. Најпогодније и највише коришћене технике за испитивање механизма реакције редукције кисеоника на катализатору као и стабилности катализатора су метода ротирајуће диск електроде (енг. *Rotating disc electrode – RDE*) и

ротирајуће прстен – диск електроде (енг. *Rotating ring – disc electrode – RRDE*). Стога, реакција редукције кисеоника је нашироко проучавана како са фундаменталног, тако и са практичног аспекта, због њеног значаја и веома важне улоге, посебно у областима електрокатализе и обновљивим изворима енергије [22,23]. Огромна пажња је усмерена ка истраживању у циљу разумевања механизма реакције редукције кисоника, као једне од најважнијих катодних реакција у горивним ћелијама. Поред тога, истраживања су усмерена на развој подобних катализатора за редукцију кисеоника, који би допринели ефикасности у раду горивних ћелија. Опште је познато да су племенити метали одлични катализатори, посебно паладијум и платина [24-27]. Испитивање реакције редукције кисеоника на поликристалима, и посебно на монокристалима племенитих метала различитих кристалографских оријентација, допринело је да се добије бољи увид у кинетику и механизам реакције редукције кисеоника, што је од великог значаја са фундаменталног аспекта.



Слика 1.3. Горивне ћелије: примена – преносиви уређаји, транспорт и индустријска примена; предности и подела.

Међутим, са аспекта практичне примене, један од проблема који представља употреба племенитих метала као електрода у горивним ћелијама, јесте њихова висока цена. Изузетна пажња се посвећује истраживањима у развоју јефтинијих катализатора који истовремено

показују велику активност и стабилност за реакцију редукције кисеоника, што је од велике важности за комерцијалне потребе. Уштеда у њиховој потрошњи може се постићи смањењем количине племенитог метала у катализатору. Обећавајући пут за постизање овог циља је синтеза електрокатализатора који се састоје од различитих наночестица племенитих метала нанесених на јефтиније електропроводљиве материјале од којих су угљеничне подлоге најзаступљеније. Међу различитим материјалима на бази угљеника као што су прашкасти угљеник (енг. *Carbon black* - *CB*), угљеничне наноцеви (енг. *Carbon nanotubes* - *CNTs*) и графен у облицима, графен оксид (енг. *graphene oxide* - *GO*) и редуковани графен оксид (енг. *Reduced graphene oxide* - *rGO*) се широко користе. Осим ниске цене, њихове предности укључују добру електричну проводљивост, хемијску стабилност, подесиву величину, облик и порозност. [28-31].

Најчешће коришћене методе за добијање оваквих катализатора су различите хемијске синтезе, потенциостатско таложење, спонтано таложење, таложење напаравањем у вакууму и друге. У зависности од услова припреме могу се добити различити катализатори. Хемијски састав и морфологија добијених катализатора утичу на њихову активност за редукцију кисеоника. Током таложења наночестица племенитих метала на подлогу, може доћи до фаворизовања одређене орјентације, што такође утиче на активност, кинетику и механизам реакције. Поред тога, активност катализатора за редукцију кисеоника зависи и од рН раствора, односно неки катализатори могу имати малу активност у киселој средини, а знатно већу у алкалној средини.

1.1. Циљ рада

Предмет и циљ истраживања ове докторске дисертације је испитивање електрохемијске редукције кисеоника у киселој и алкалној средини на катализаторима на бази наночестица злата, паладијума и платине у циљу побољшања каталитичке активности у односу на активност монокристала и/или поликристала племенитих метала.

За припрему катализатора, односно радних електрода на бази наночестица племенитих метала користиће се методе електрохемијског и спонтаног таложења. Вршиће се испитивање и дефинисање оптималних експерименталних услова таложења наночестица при којима добијене електроде приказују највећу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника.

Као подлога користиће се комерцијална угљенична подлога – стакласти угљеник (енг. *Glassy Carbon*– *GC*). Стакласти угљеник карактерише изузетна хемијска чистота, добра механичка својства као што су јачина и тврдоћа, стабилност и чврстоћа, као и непропустљивост за молекуле гасова и течности, као и могућност примене у широкој области потенцијала. Како би се постигла активна и репродуктивна површина механичко полирање је обавезно, а у оквиру ове дисертације пре сваког таложења наночестица на подлогу, поред механичке припреме вршиће се и електрохемијска активација површине стакластог угљеника.

Електрохемијско таложење у потенциостатским условима, односно таложење методом хроноамперометрије (енг. *Chronoamperometry* – *CA*) на различитим задатим константним потенцијалима и временима таложења из раствора који садрже наночестице злата, паладијума или платине. Модификација тако добијених катализатора вршиће се методом спонтаног таложења другог племенитог метала у циљу добијања биметалних електрода које би показале побољшану каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника, у односу на електроде добијене таложењем наночестица појединачних племенитих метала. Међу различитим добијеним радним електродама вршиће се поређење каталитичких особина и

биће изабране и детаљно испитане оне које показују највећу каталитичку активност за електрохемијску редуцију кисеоника. Очекује се да добијене електроде покажу већу активност и бољу стабилност за реакцију редуције кисеоника од већ постојећих комерцијалних електрода из платинске групе метала (енг. *Platinum group metal – PGM*).

За карактеризацију површина добијених катализатора користиће се технике микроскопије атомских сила (енг. *Atomic force microscopy – AFM*) и цикличне волтаметрије (енг. *Cyclic voltammetry – CV*), док ће се техника линеарне волтаметрије (енг. *Linear sweep voltammetry – LSV*) са ротирајућом диск електродом, RDE, користити како би се испитала електрокаталитичка активност и стекао увид у механизам реакције редуције кисеоника на свим испитиваним електродама.

Очекује се да развој електрода на бази наночестица злата, паладијума и платине допринесе већој каталитичкој активности за реакцију редуције кисеоника, у односу на електроде монокристала и поликристала злата, платине и паладијума при чему би се остварила велика уштеда у потрошњи племенитих метала. Циљ је развој катализатора на бази наночестица племенитих метала са побољшаним перформансама који могу да се такмиче са постојећим скупим и тешко одрживим технологијама.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Овај део дисертације обухватиће теоријски преглед важних појмова везаних за електрохемијске процесе, горивне ћелије, електрокатализу, као и реакцију редукције кисеоника. Разматраће се механизми за реакцију редукције кисеоника, значај различитих система на бази наночестица испитиваних племенитих метала као и њихове активности за ову реакцију. Детаљан преглед литературе даће увид у досадашња истраживања реакције редукције кисеоника на различитим системима на бази наночестица племенитих метала, који ће се испитивати у овој дисертацији. Преглед и опис коришћених експерименталних метода и њихове теоријске основе биће приказани на крају овог дела.

2.1. Електрохемијски процеси

”Електрохемија је област науке која описује стварање супстанци помоћу електрицитета и стварање електрицитета трошењем супстанци – Бокрис [32]”.

Хемијска реакција у којој долази до преноса електрона између атома, јона и молекула назива се оксидација/редукција односно редокс реакција. Реакције оксидо – редукције представљају реакције у којима долази до преласка електрона са једне супстанце на другу. Када хемијска врста (атом, јон, молекул) отпушта електрон или више електрона, долази до оксидације, и њен оксидациони број се повећава. Хемијска врста која отпушта електроне и при томе се сама оксидује назива се редукционо средство. Обрнуто, редукција је процес у коме хемијска врста (атом, јон, молекул) прима електрон. Хемијска врста која прима електроне и при томе се сама редукује назива се оксидационо средство. Њен оксидациони број се смањује. Електрохемијски процес представља процес одигравања размене електрона на граничној површини између две различите средине (најчешће на додиру метала и раствора или растопа електролита, ређе на граници две течности које се не мешају, на граници два чврста тела) на којој долази до усмереног кретања наелектрисаних честица – електронског и јонског провођења [32].

Електрохемијски процеси могу се поделити на два типа реакција:

1. Реакције које се одигравају спонтано при чему долази до стварања електричне струје
2. Реакције у којима електрична струја стимулише хемијску реакцију.

Граничне површине на којима се одвијају ови процеси су углавном метал – раствор електролита или метал – растоп електролита. Граница фаза метал – електролит назива се краће електрода. У описаном процесу долази увек до оксидације или редукције хемијских врста, при чему се због појаве електронског и јонског провођења разликују од хемијских редокс процеса који се одигравају у хомогеној средини [32]. Такође, за разлику од хемијских реакција где је неопходан контакт реактаната, у електрохемијској реакцији они су просторно раздвојени. Према томе, електрохемија се бави процесима у којима су реакције оксидације и редукције просторно раздвојене и повезане спољашњим електричним колом а електрохемијска реакција се може дефинистати као хетерогена хемијска реакција у којој долази до размене електрона између површине електроде и молекула или јона у електролиту

[33]. Стога, уколико до хемијске реакције долази применом спољашњег извора напона, или ако напон настаје хемијском реакцијом, таква реакција се назива електрохемијска.

2.2. Електрохемијска ћелија

Електрохемијска ћелија представља систем који може или да произведе електричну енергију на рачун хемијске реакције или да конвертује електричну енергију у хемијску енергију.

Електрохемијски уређај у коме долази до конверзије хемијске енергије у електричну енергију назива се електрохемијски спрег. У електрохемијском спрегу, електрохемијска реакција ће се спонтано одиграти и кроз спољашње коло ће тећи електрична струја све док се не потроши један од реактаната. У електрохемијском спрегу долази до претварања слободне хемијске енергије односно слободне енергије спонтане хемијске реакције у електричну енергију (нпр. комбинација молекуларног водоника и кисеоника за формирање воде), у горивним ћелијама и батеријама [32].

Други тип електрохемијских уређаја, познат као електролизер је електрохемијска ћелија где се доводи електрична енергија за покретање хемијске реакције (нпр. раздвајање воде на елементарни водоник и кисеоник). У електролизеру, реакција се не одиграва спонтано већ се мора применити спољашњи извор напона.

У случају електрохемијског спрега, до процеса оксидације долази на негативној електроди док се процес редукције одиграва на позитивној електроди. Код електролизера је обрнуто, процес оксидације се одиграва на позитивној а процес редукције на негативној електроди. Без обзира о ком систему се ради, процес оксидације се увек одиграва на електроди која се назива анода, док се процес редукције увек одиграва на електроди која се назива катода.

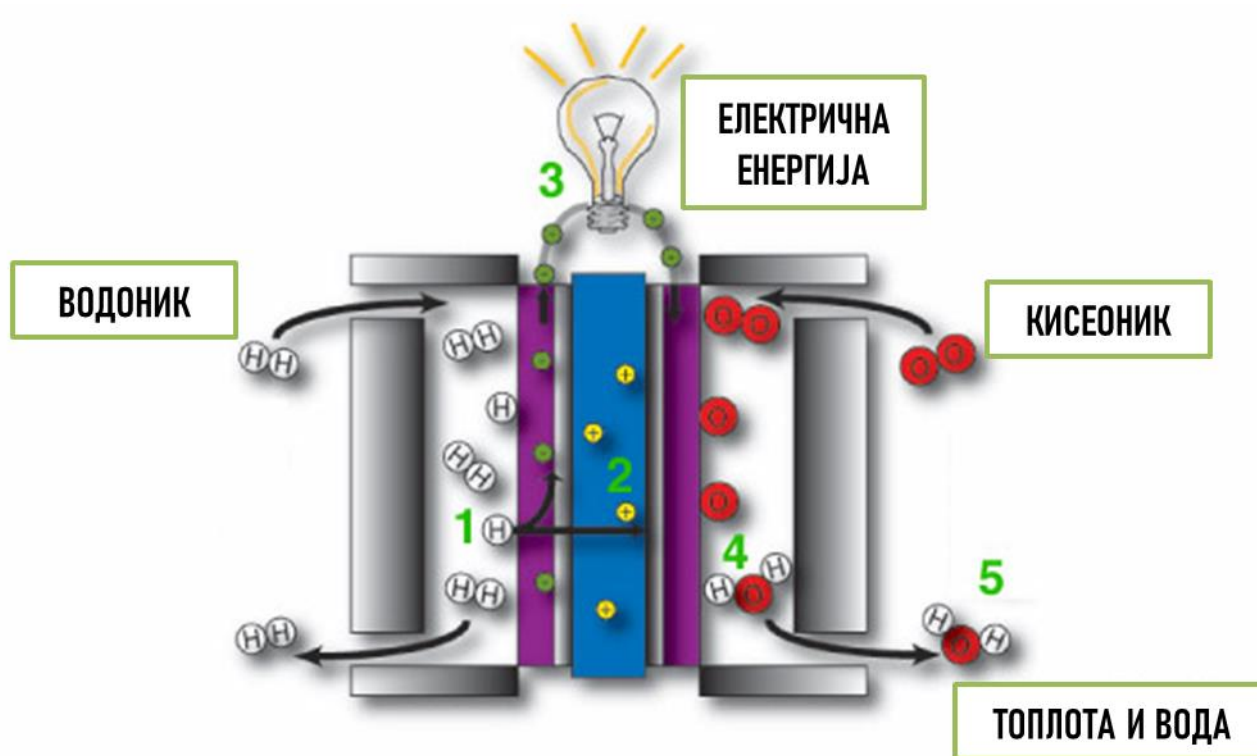
2.3. Горивне ћелије

Процес електролизе, односно разлагање воде на кисеоник и водоник први пут су описали енглески научници, Вилиам Николсон и Антони Чарлиз 1800. године. Вилиам Грове, енглески научник, који је представио концепт водоничне горивне ћелије, 1839. године долази до открића да је могуће произвести електричну струју путем процеса супротног електролизи воде. Открио је да урањањем две платинасте електроде у раствор сумпорне киселине на једном крају, док су друга два краја одвојена у затвореним стакленим цевима са кисеоником и водоником, долази до протока константне струја између електрода. Стаклене цеви су садржале воду заједно са одговарајућим гасовима. Грове је приметио да како струја тече, долази до пораста нивоа воде у обе цеви. Следећи корак је био да се схвати да комбиновање парова електрода повезаних у серију производи већи пад напона, стварајући тако оно што је он назвао гасна батерија, односно прва горивна ћелија [34]. На тај начин је приказан принцип рада прве горивне ћелије, али то није било довољно за било коју практичну употребу. 1890. године, Чарлс Ленгер и Лудвиг Монд развијају прву горивну ћелију са чврстим електролитом, у којој је платина коришћена као катализатор и која је трансформисала угаљ са једне, и ваздух са друге стране у електричну енергију. Даљи развој горивних ћелија наставља се тек 1932. године када долази до развијања горивних ћелија са алкалним електролитом и 1939. године када Томас Бејкон конструише ћелију са електродама од никла која као гориво користи кисеоник и водоник, док као електролит се користи

алкохолна смеша [34]. Тек педесетих година 20. века долази до њихове практичне примене за погон малих електричних уређаја, док шездесетих година започиње употреба горивних ћелија за свемирске летелице. Од 2000. године долази до комерцијализације, значајног развоја и употребе горивних ћелија [35,36].

Горивна ћелија представља уређај који генерише електричну енергију путем електрохемијске реакције, а не сагоревања. Она представља електрохемијски генератор у коме долази до одигравања директне конверзије хемијске енергије која се ослободи у хемијској реакцији између горивних медијума, углавном водоника, и кисеоника обично из атмосфере, у енергију и топлоту. У горивној ћелији, водоник и кисеоник се комбинују како би генерисали електричну енергију, топлоту и воду. Састоји се од две електроде, аноде и катоде, и од мембране односно електролита. Мембрана мора бити добар изолатор, и јонски проводник. Оксидација горива се одиграва на негативној електроди, аноди, при чему долази до отпуштања електрона који теку кроз спољашње коло док на позитивној електроди, катоди, долази до редукције оксиданса односно кисеоника. Принцип рада типичне горивне ћелије, воднонично – кисеоничне, заснива се на довођењу водоника као горива на аноду и кисеоника на катоду горивне ћелије. На слици 2.1. је приказан шематски принцип рада горивне ћелије. На аноди, катализатор дели молекуле водоника на протоне (H^+) и електроне (1). Протони пролазе кроз мембрану електролита (2), док се електрони пробијају кроз коло, производећи електричну струју и вишак топлоте (3). Коло враћа електроне на позитивну страну, катоду, где се везују и спајају са молекулом кисеоника (4). На катоди се протони, електрони и кисеоник комбинују како би произвели молекуле воде (5).

Горивне ћелије се разликују по различитим материјалима електрода, електролиту, врсти горива, а њихови електрохемијски процеси могу да се одвијају на различитим температурама. Свака врста горивних ћелија (или технологија горивних ћелија) има своје предности и недостатке, што их чини прикладнијим за специфична тржишта и примену. Углавном се горивне ћелије деле према врсти електролита, док се према радној температури могу поделити на нискотемпературне где је за рад горивне ћелије потребна температура испод $250^{\circ}C$ и високотемпературне са температуром преко $250^{\circ}C$, при чему је уобичајна радна температура од $60 - 200^{\circ}C$.



Слика 2.1. Шематски приказ принципа рада горивне ћелије [преузето из 37].

Хемијске једначине горивне ћелије кисеоник – водоник:



Горивне ћелије према врсти електролита се деле на: горивне ћелије са алкалним електролитом (енг. *Alkaline fuel cells – AFC*), горивне ћелије са чврстим оксидима као електролитом (енг. *Solid oxide fuel cell – SOFC*), горивне ћелије са фосфорном киселином као електролитом (енг. *Phosphoric acid fuel cell – PAFC*), горивне ћелије са растопљеним карбонатима као електролитом (енг. *Molten carbonate fuel cell – MCFC*), директне метанолске горивне ћелије (енг. *Direct methanol fuel cell – DMFC*) и горивне ћелије са полимерном мембраном као електролитом (енг. *Proton exchange membrane fuel cell – PEMFC*) [34,36].

Међу поменутиим горивним ћелијама, горивне ћелије са полимерном мембраном као електролитом, PEMFC, имају највећи потенцијал за примену [1,38-41]. Горивне ћелије са мембраном за протонску размену користе електроде на бази метала платинске групе, порозне угљеничне електроде које садрже катализатор платине или легуре платине и полимерну мембрану - јон-измењивачку мембрану на бази воденог раствора минералне киселине која је одличан протонски проводник. Ове горивне ћелије углавном функционишу

на температурама од 80 – 100°C, при чему је могућност корозије сведена на минимум. Као гориво се користи гас који садржи водоник, док се као оксиданс користи чист кисеоник или кисеоник из ваздуха. За рад су им потребни прецизни услови влажности, а њихова кисела природа захтева платински катализатор. PEMFC горивне ћелије су релативно малих димензија и мале тежине па су стога водећа технологија горивних ћелија за примену у преносивим уређајима, и транспорту укључујући аутомобиле, аутобусе, камионе. PEMFC представљају најбрже растућу врсту горивних ћелија.

2.4. Кинетика електрохемијских реакција

Општа електрохемијска реакција је дата једначином 2.4 у којој Ox представља оксидовани облик учесника у реакцији, Red , његов редуковани облик, док n представља број размењених електрона између учесника реакције кроз граничну површину електрода – раствор електролита.



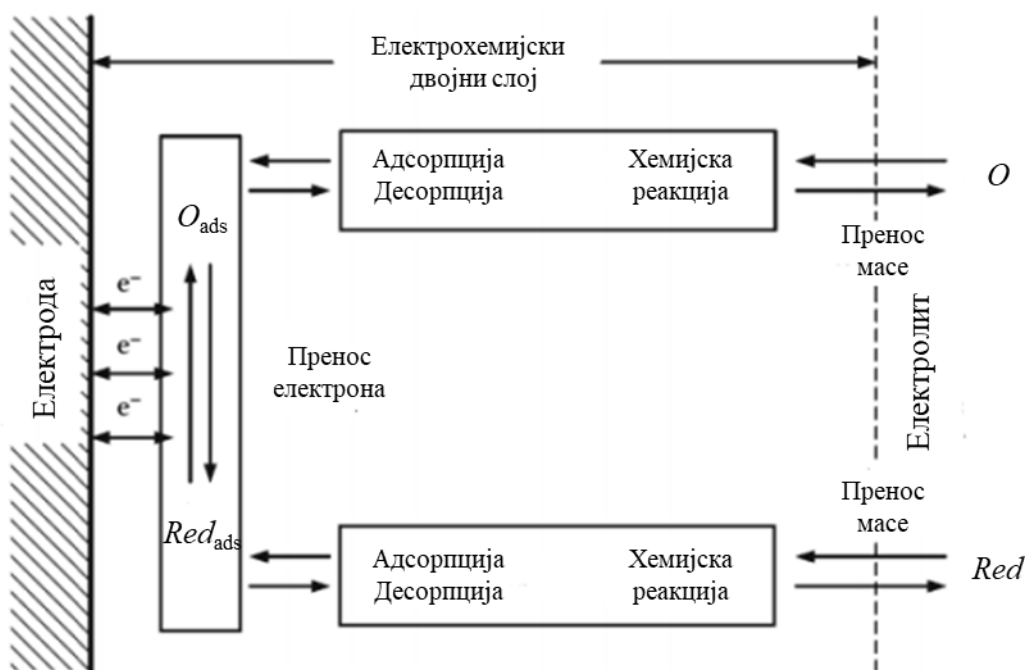
Уколико се у реакцији прелаз електрона кроз граничну површину електрода – раствор електролита одиграва истовремено као један основни ступањ и уколико су сви стехиометријски коефицијенти учесника у реакцији једнаки јединици, електрохемијска реакција је проста електрохемијска реакција [42]. Ове реакције са простом стехиометријом и само променом оксидационог стања реактанта при прелазу електрона кроз границу фаза електрода – електролит а без кидања или формирања хемијских веза, и без појаве процеса адсорпције на површини електроде називају се још једноелектронске или елементарне реакције. Уколико поред размене електрона у електрохемијској реакцији истовремено долази и до хемијске реакције и процеса адсорпције учесника у реакцији (реактаната, интермедијера и производа), као и хемијских промена честица реактанта и електроде, и ако се реакција одиграва кроз низ елементарних ступњева, електрохемијска реакција се тада назива сложена електрохемијска реакција. Реактант мора доћи из дубине раствора до површине електроде, да би се након одигране реакције производ удаљио од површине електроде у дубину електролита како би се ослободило ново место за реакцију. Према томе, обавезни ступњеви у механизму електрохемијске реакције су:

1. Транспорт реагујућих врста из дубине раствора електролита до површине електроде,
2. Размена електрона између реагујућих честица и површине електроде. Овај ступањ представља електрохемијски ступањ,
3. Транспорт производа реакције са површине електроде у дубину раствора електролита.

Изузетак су реакције растварања и талочења метала. Код реакције растварања метала, електрода представља реактант, тако да не долази до наведеног првог ступња. Код реакције талочења метала не долази до транспорта производа реакције са површине електроде у раствор већ се производ реакције талочи на электроду. Поред поменутих обавезних ступњева у механизму, код сложених електрохемијских реакција, може доћи и до одигравања следећих:

1. Адсорпције учесника у реакцији односно реактаната, интермедијера или производа која може бити хемијска која укључује дисоцијативну адсорпцију и физичка адсорпција,
2. Хемијске реакције у којој учествују интермедијери, реактанти или производ реакције. Уколико су реагујуће врсте адсорбоване на површини електроде до одигравања реакције долази на самој површини електроде. Такође, може се одиграти и у раствору електролита као хомогена хемијска реакција реактанта или производа.
3. Површинска дифузија производа електрохемијског ступња. Овај ступањ је типичан за реакције таложења метала у којима површинском дифузијом атом метала доспева до погодног места на електроди за уградњу у кристалну решетку.

На слици 2.2. су приказани могући процеси у разматрању механизма електрохемијске реакције.

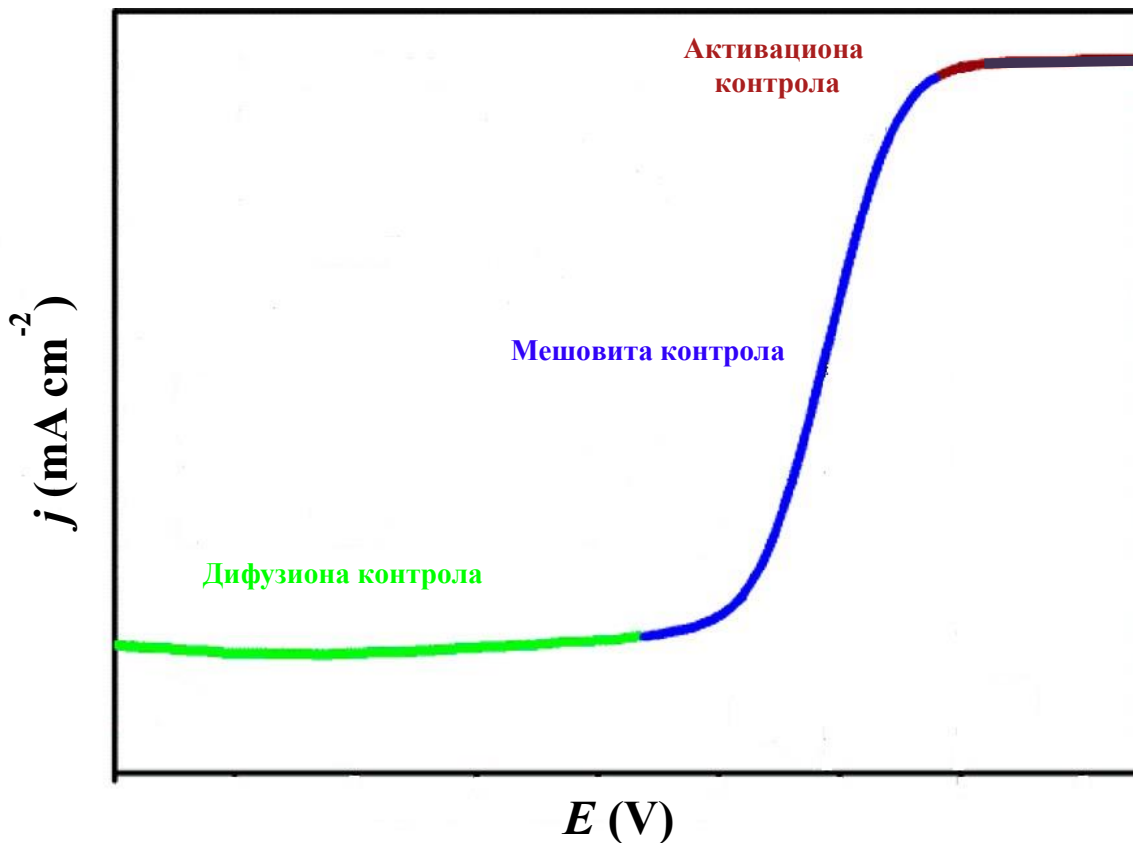


Слика 2.2. Шематски приказ могућих процеса у електрохемијској реакцији.

Са слике 2.2. се може видети да се одигравање електрохемијске реакције састоји се из низа појединачних реакција. Неки од њих су претходна хемијска реакција, пренос масе односно дифузија (дифузија јона из електролита ка електроди), пренос наелектрисања, адсорпција или уградња атома у кристалну решетку, накнадна хемијска реакција [42]. Сваки од ступњева у електрохемијској реакцији одиграва се одређеном брзином, при чему укупну брзину реакције одређује брзина најспоријег ступња који се назива спори ступањ или ограничавајући ступањ. У зависности од тога који је ступањ спор односно који ступањ одређује укупну брзину реакције, у механизму се могу разликовати следеће контроле реакције [42]:

1. Активациона контрола (електрохемијска контрола) – спори ступањ је пренос наелектрисања;
2. Дифузиона контрола – спори ступањ је дифузија јона из дубине електролита ка површини електроде;
3. Мешовита контрола (активационо – дифузиона) – када су ступњеви преноса наелектрисања и дифузије подједнако спори;
4. Реакциона контрола – спори ступањ је хемијска реакција;
5. Уградња атома у кристалну решетку.

Зависност потенцијала од густине струје, поларизациона крива $j - E$, са означеним областима потенцијала у којој је реакција под активационом, дифузионом и мешовитом контролом је приказана на слици 2.3.



Слика 2.3. Дијаграм зависности $j - E$ – поларизациона крива [преузето из 43].

Поред наведене мешовите контроле могуће су још и активационо – реакциона контрола и реакционо – дифузиона контрола. Код неких електрохемијских реакција може доћи до адсорпције интермедијера на површини електроде, па ова реакција представља спори ступањ [42].

Брзина електрохемијске реакције дата је следећом једначином:

$$v = \frac{j}{nF} \quad (2.5)$$

Где n представља број размењених електрона, F – Фарадејву константу која износи 96485 C mol^{-1} , и j је густина струје која се дефинише као однос јачине струје (I) и површине електроде (A):

$$j = \frac{I}{A} \quad (2.6)$$

За просту електрохемијску реакцију, која је дата једначином 2.4 у тексту, важе следећи изрази:

$$j_+ = nFv_+ = nFk_+C_{red} \quad (2.7)$$

$$j_- = -nFv_- = -nFk_-C_{Ox} \quad (2.8)$$

где су j_+ и j_- парцијална анодна и парцијална катодна густина струје, док k_+ и k_- (cm s^{-1}) представљају константе брзина за анодни и катодни смер, редно, а C_{red} и C_{Ox} концентрације учесника реакције (mol cm^{-3}) у дубини раствора електролита.

Укупна густина струје може се добити сабирањем израза за парцијалну анодну (j_+) и парцијалну катодну (j_-) густину струје:

$$j = j_+ + j_- = nFk_+C_{red} - nFk_-C_{Ox} \quad (2.9)$$

Извођењем израза за константу брзине реакције које је дато у литератури [33,42,44], добијамо крајње једначине:

$$k_+ = k_+^{\circ} \exp\left(\frac{\beta_+FE}{RT}\right) \quad (2.10)$$

$$k_- = k_-^{\circ} \exp\left(-\frac{\beta_-FE}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Где су k_+° и k_-° , стандардне константе брзина за анодни и катодни смер, редно, β је фактор симетрије, E је електродни потенцијал, R , универзална гасна константа и T , температура на којој се одиграва реакција.

Даљим извођењем и заменом једначина 2.10 и 2.11 у једначину 2.9 добијамо следећи израз за укупну густину струје реакције:

$$j = nFC_{red}k_+^{\circ} \exp\left(\frac{\beta_+FE}{RT}\right) - nFC_{Ox}k_-^{\circ} \exp\left(-\frac{\beta_-FE}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Када се на електроди одиграва само једна добро дефинисана реакција, разлика између актуелног потенцијала електроде и равнотежног потенцијала назива се пренапетост, η :

$$\eta = E - E_R \quad (2.13)$$

Ако у једначини 2.12 заменимо вредност актуелног електродног потенцијала, E из једначине 2.13, добија се следећа зависност густине струје од пренапетости:

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{\beta_+ F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\beta_- F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (2.14)$$

где је j_0 густина струје измене, а добијена једначина назива се Батлер – Фолмерова једначина и може се приказати графички као зависност густине струје од пренапетости.

За већину реакција, $\beta_+ = \beta_- = 0,5$ (осим у случајевима веома брзих реакција када то не важи) може се увести да је:

$$\beta_+ + \beta_- = 1$$

$$1 + \beta_+ = \beta_-$$

$$\beta_- = \beta; \beta_+ = 1 - \beta$$

Када је актуелни потенцијал електроде једнак равнотежном потенцијалу, пренапетост је тада једнака нули. Кроз систем не протиче нето струја и тада су парцијална анодна и парцијална катодна густина струје једнаке и представљају густину струје измене, j_0 .

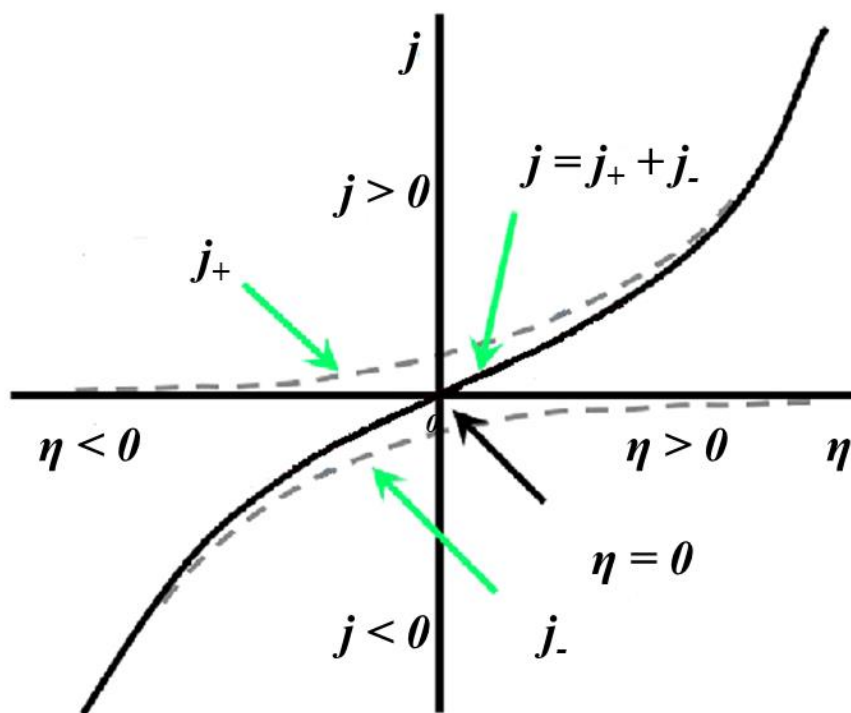
На слици 2.4. су приказане парцијална анодна и парцијална катодна струја и њихов збир што представља поларизациону криву која се може експериментално одредити.

Када су анодне пренапетости доста високе, $\eta > 100 \text{ mV}$, тада парцијална катодна густина струје може да се занемари, укупна густина струје тада постаје једнака анодној парцијалној густини струје па једначина 2.14 постаје:

$$j = j_+ = j_a = j_0 \left(\frac{(1 - \beta) F \eta}{RT} \right) \quad (2.15)$$

Исто важи и када су катодне пренапетости високе, $\eta < -100 \text{ mV}$, парцијална анодна густина струје се може занемарити, па је укупна густина струје тада једнака катодној парцијалној густини струје:

$$j = j_- = j_k = -j_0 \left(- \frac{\beta F \eta}{RT} \right) \quad (2.16)$$



Слика 2.4. Поларизациона крива: зависност густина струје од пренапетости [преузето из 45].

Једначине 2.15 и 2.16 могу се написати и у другом облику. Уколико се дате једначине логаритмују и реше по пренапетости, η , добијају се следећи изрази:

За високе анодне пренапетости:

$$\eta = -\frac{2,3 RT}{(1-\beta)F} \log j_0 + \frac{2,3 RT}{(1-\beta)F} \log j_a \quad (2.17)$$

односно,

$$\eta = a + b \log j_a \quad (2.18)$$

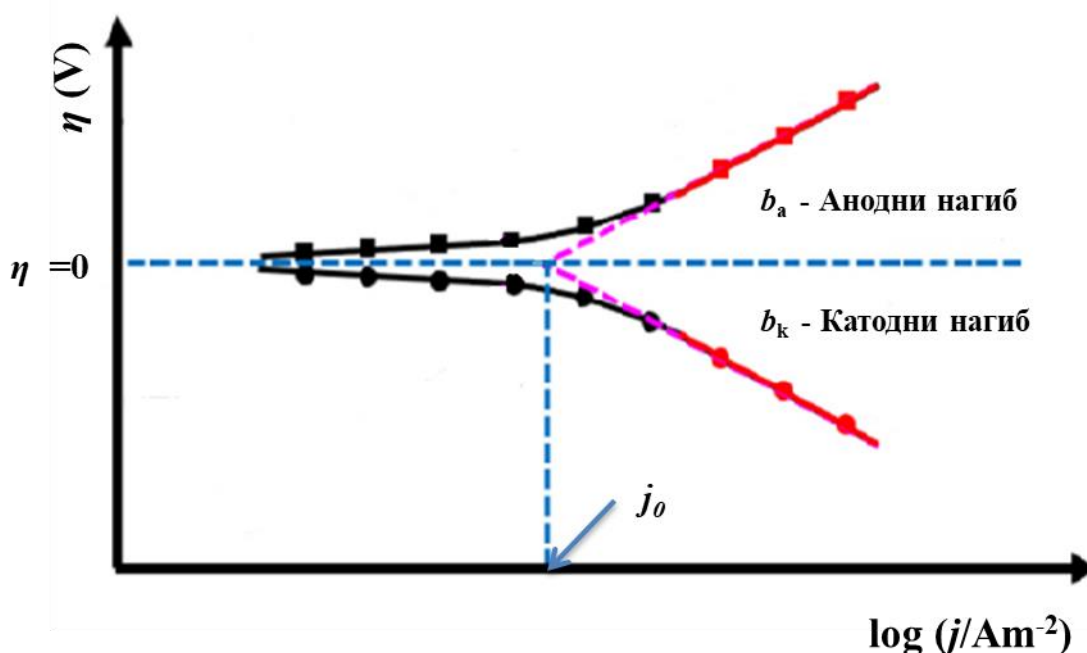
У случају високих катодних пренапетости:

$$\eta = \frac{2,3 RT}{\beta F} \log j_0 - \frac{2,3 RT}{\beta F} \log j_k \quad (2.19)$$

односно,

$$\eta = a + b \log |j_k| \quad (2.20)$$

Једначина 2.18 представља Тафелову једначину за анодну а једначина 2.20, Тафелову једначину за катодну реакцију.



Слика 2.5. Графички приказ зависности пренапетост – логаритам густине струје – Тафелов дијаграм. [преузето из 46].

На слици 2.5. је приказан Тафелов дијаграм. Екстраполацијом Тафелових прави, односно када се праволинијски делови анодне и катодне праве пресеку са вредношћу $\eta = 0$, када је потенцијал електроде једнак равнотежном потенцијалу, вредност густине струје измене се одређује читавањем са графика.

За анодну криву, Тафелов нагиб је дат следећом једначином:

$$b_a = \frac{2,3 RT}{(1 - \beta)F} \quad (2.21)$$

За катодну криву:

$$b_k = - \frac{2,3 RT}{\beta F} \quad (2.22)$$

Вредности Тафеловог нагиба могу износити 118, 59, 40 и 30 mV по декади, у зависности од вредности β (0,5; 1,0; 1,5; и 2,0) [42]. Може се одредити број размењених електрона током реакције, као и који ступањ у механизму одређује укупну брзину реакције, односно који је спор ступањ у реакцији.

2.5. Електрохемијска редукција кисеоника

У зависности од природе катализатора, електрохемијска редукција кисеоника може да се одигра и представи кроз два могућа реакциона пута. Први могући реакциони пут је директна реакција у којој се измени четири електрона – директна четвороелектротнска редукција кисеоника. Овим путем, кисеоник се редукује до воде или хидроксилне групе, у киселој или алкалној средини, редно, без производње водоник – пероксида. Други могући реакциони пут је реакција редукције кисеоника у којој се измени два електрона, којом долази до производње водоник – пероксида као крајњег производа (први корак), или као интермедијера (други корак), који се затим даље редукује до воде или хидроксилног јона [47-49], или може бити каталитички разложен реакцијом диспропорционације. Катализатори на бази платинске групе метала се углавном користе у киселим срединама, док су за примену у алкалној средини, неплеменити метали и њихови оксиди довољно стабилни, мада мање активни [50-52]. На слици 2.6 је дат шематски приказ одигравања механизма реакције редукције кисеоника по директном и серијском реакционом путу. Поред два наведена основна реакциона пута, електрохемијска редукција кисеоника може да се истовремено одиграва по оба, односно паралелним реакционим путем.

Могући реакциони путеви по којима се одиграва електрохемијска редукција кисеоника:

1. У киселој средини:

Директна $4e^-$ редукција:



Серијска редукција:

Први корак: $2e^-$ серијски реакциони пут до H_2O_2 као коначног производа



Други корак: $2e^-$ реакциони пут до H_2O , односно редукција H_2O_2 као интермедијера до H_2O



2. У алкалној средини:

Директна $4e^-$ редукција:



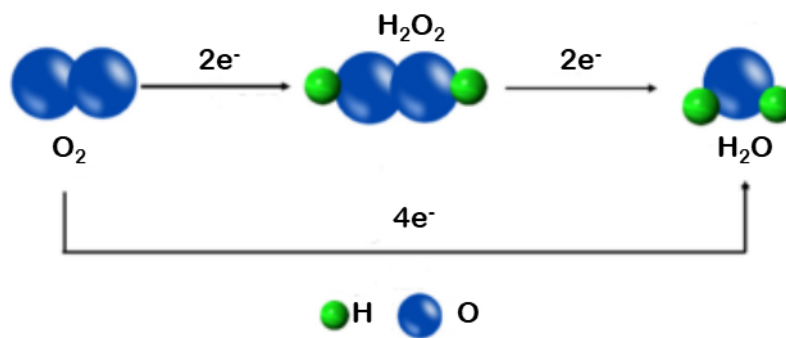
Серијска редукција:

Први корак (размена $2e^-$ до H_2O_2)



Други корак (размена $2e^-$ до H_2O)



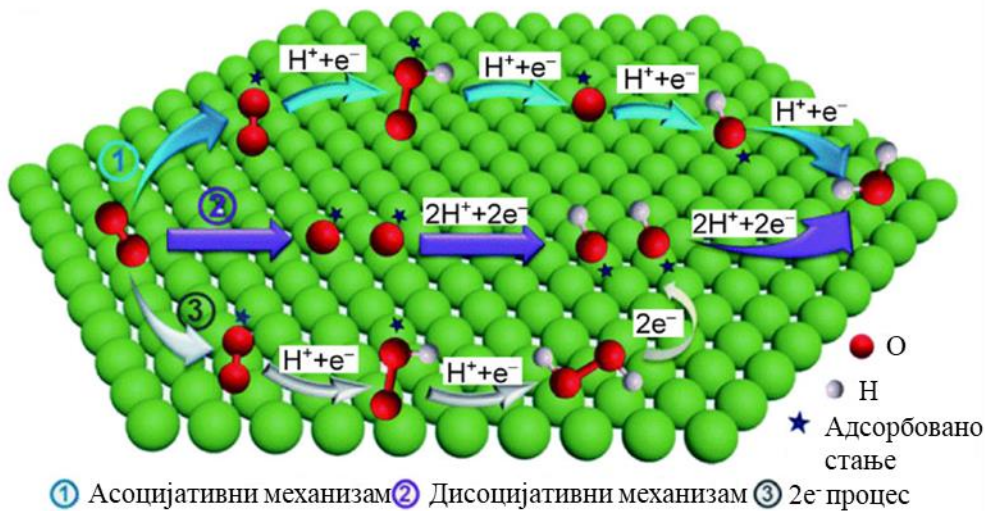


Слика 2.6. Шематски приказ одигравања механизма реакције редукције кисеоника [преузето из 53].

Познато је да се електрохемијска редукција кисеоника на површини електрокатализатора одиграва кроз неколико елементарних корака, као што је илустровано на слици 2.7 [47-49]. Први корак је дифузија и адсорпција молекула кисеоника на површини катализатора, што доводи до адсорбованих молекула кисеоника (означених *, где * представља активно место на површини катализатора). Затим, адсорбовани молекули кисеоника пролазе кроз процес редукције или асоцијативним или дисоцијативним механизмом.

Предложена су три могућа механизма (механизам дисоцијације кисеоника, механизам дисоцијације пероксила и механизам дисоцијације водоник пероксида) да би се описало како се молекул кисеоника редукује до воде, при чему реакција укључује интермедијаре као што су атомски водоник, атомски кисеоник, хидроксил, пероксил и водоник пероксид на металним катализаторима [54,55]. У принципу, сваки механизам се састоји од једног корака раскидања O–O везе и неколико корака протонације. Главна разлика између ова три механизма лежи у томе како долази до кидања O–O везе [54]:

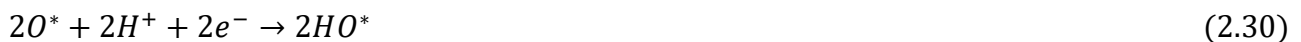
1. У механизму дисоцијације кисеоника, корак кидања O–O везе се дешава кроз O_2 дисоцијацију непосредно након адсорпције O_2 на површини;
2. У механизму дисоцијације преоксила, корак кидања O–O везе се дешава кроз дисоцијацију OOH на O и OH врсте након претходног корака протонације O_2 ;
3. У механизму дисоцијације водоник – пероксида, OOH се даље протонира да би формирао H_2O_2 , а затим се раскидање O–O везе постиже дисоцијацијом H_2O_2 на два OH молекула.



Слика 2.7. Илустрација реакционог пута редукције кисеоника и резултујућих интермедијара на површини катализатора кроз различите механизме [преузето из 47].

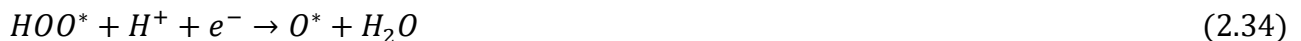
На површини катализатора, директна четворо – електронска редукција може се одвијати дисоцијативним или асоцијативним путем [47,56].

У киселој средини, дисоцијативни 4e⁻ реакциони пут се одвија следећим корацима:

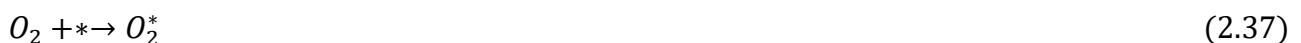


За асоцијативни механизам, постоје два могућа реакциона пута (4e⁻ или 2e⁻). Асоцијативни реакциони пут се може представити следећим корацима:

4e⁻ реакциони пут:



2e⁻ реакциони пут:



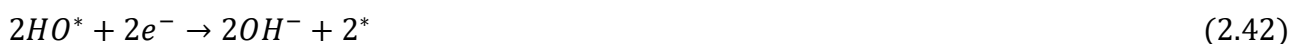
Пут дисоцијације кисеоника, пут дисоцијације пероксила и пут дисоцијације водоник пероксида се такође називају $4e^-$ дисоцијативни реакциони пут, $4e^-$ асоцијативни реакциони пут и $2e^-$ реакциони пут, редно [1,54,57,58].

У $4e^-$ дисоцијативном путу, O–O веза у молекулу O_2 се кида пре него што се редукује. Као што је приказано у једначинама, интермедијери $4e^-$ асоцијативног механизма су OOH^* , O^* и OH^* , док интермедијари $4e^-$ дисоцијативног механизма су OH^* и O^* [59].

Уопшетно, све ове елементарне реакције се могу класификовати у две главне категорије [54,58]. У једној категорији, долази до кидања O–O везе током реакције, укључујући и дисоцијацију O_2^* (једначина (2.29)) и OOH^* (једначина (2.34)). Друга категорија укључује процес протонације, као што је протонација O_2^* (једначина (2.33) и (2.38)), OOH^* (једначина (2.39)), OH^* (једначине (2.31) и (2.36)), и O^* (једначина (2.30) и (2.35)).

У алкалној средини H_2O има улогу донора протона, а одговарајући кораци у механизму редукције кисеоника се одвијају на следећи начин [60]:

Дисоцијативни реакциони пут:



У овом механизму O_2 се прво адсорбује, а затим долази до кидања O–O веза и формирања две адсорбоване атомске O^* врсте. Даље, O^* врста добија два протона и два електрона како би формирала HO^* и на крају формира коначни производ OH^- добијањем два електрона. Стога, овај механизам се може сматрати директним – четворо електронским реакционим путем.

Асоцијативни реакциони пут:

$4e^-$ реакциони пут:

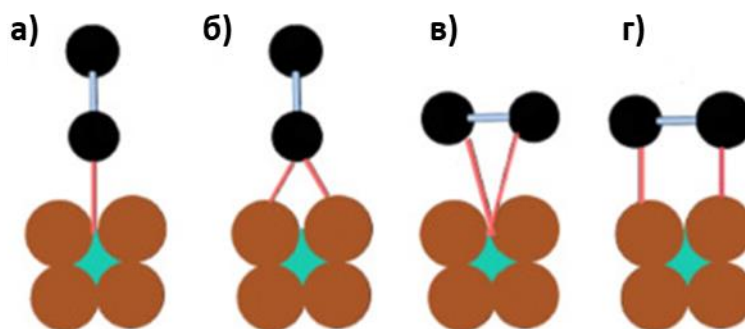


$2e^-$ реакциони пут:



Да ли ће се реакција одиграти по дисоцијативном или асоцијативном механизму, углавном зависи од енергетске баријере за дисоцијацију O_2 на датој површини [60,61]. Претходни прорачуни првог принципа, односно прорачуни теорије функционалне густине (енг. *Density functional theory* – *DFT*), су показали да адсорбоване кисеоничне врсте укључујући OOH^* , OH^* и O^* могу учествовати током одигравања електрохемијске редукције кисеоника [55].

Реакциони пут редукције кисеоника зависиће и од конфигурација адсорпције кисеоника које постоје на активним местима катализатора како је приказано на слици 2.8.



Слика 2.8. Шематски приказ различитих конфигурација адсорпције кисеоника на површини катализатора: а) на врху и на крају; б) крај моста; в) мост са стране на једном месту; и г) мост са стране на два места [преузето из 62].

Према адсорпцији кисеоника на активном месту на површини катализатора, могу се разликовати два типа адсорпције [62-66]:

1. Монодентатна адсорпција кисеоника (“end on” O_2 адсорпција) – један атом кисеоника координисан усправно на катализатор, прати реакциони пут са изменом два електрона и формирањем водоник – пероксида;
2. Бидентатна адсорпција кисеоника (Јегеров модел) – два атома кисеоника усклађена са катализатором, која води до директног пута са изменом четири електрона до воде као производа.

За катализаторе на бази наночестица племенитих метала или нанокластера, директан пут или серијски пут је приказан у литератури у зависности од физичко-хемијских својстава катализатора [60,67,68]. Штавише, афинитет везивања за кисеоничне врсте игра важну улогу у одређивању каталитичке активности за електрохемијску редукцију кисеоника. Веза између каталитичке активности за редукцију кисеоника и енергије везивања кисеоничних врста је уочена на многим металним површинама, што је представљено дијаграмом који се назива вулканска крива [23,69]. Таква варијација у енергијама везивања кисеоничних врста са различитим металним површинама заправо је веома зависна од електронске структуре катализатора. Оптимална електронска структура са одговарајућом енергијом везивања интермедијера ће на крају довести до оптималних каталитичких перформанси за реакцију редукције кисеоника [60].

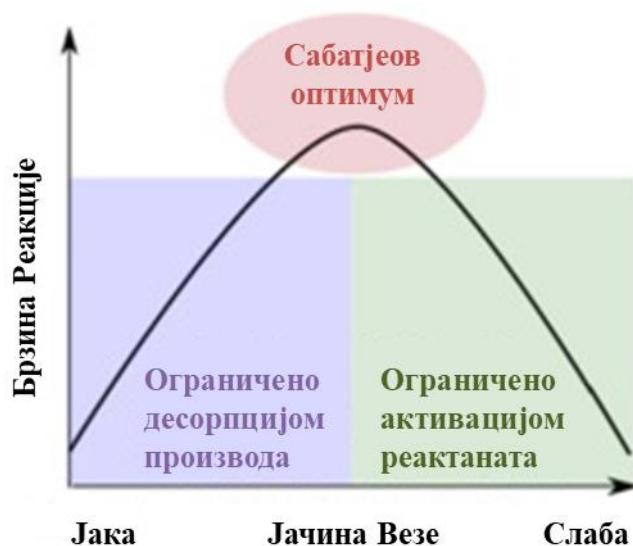
У горивним ћелијама, директна редукција кисеоника уз измену четири електрона је пожељнија јер се добија већа струја и избегава формирање пероксида, H_2O_2 који доводи до

разградње катализатора [12]. Серијски двоелектронски пут је пожељнији у индустријској производњи водоник – пероксида.

На већини металних површина редукција кисеоника се обично одвија дисоцијативним механизмом, због јаке адсорпције O_2 [70]. Електрокаталитичка активност за реакцију редукције кисеоника је у великој мери одређена енергијама везивања високо реактивних кисеоничних интермедијера као што су OOH^* , OH^* , O^* за површину катализатора. Дакле, за добијање високо активних катализатора, предуслов је поседовање знања о томе како контролисати енергију везивања реактивних интермедијера за површину катализатора.

2.6. Каталитичка активност метала за електрохемијску редукцију кисеоника

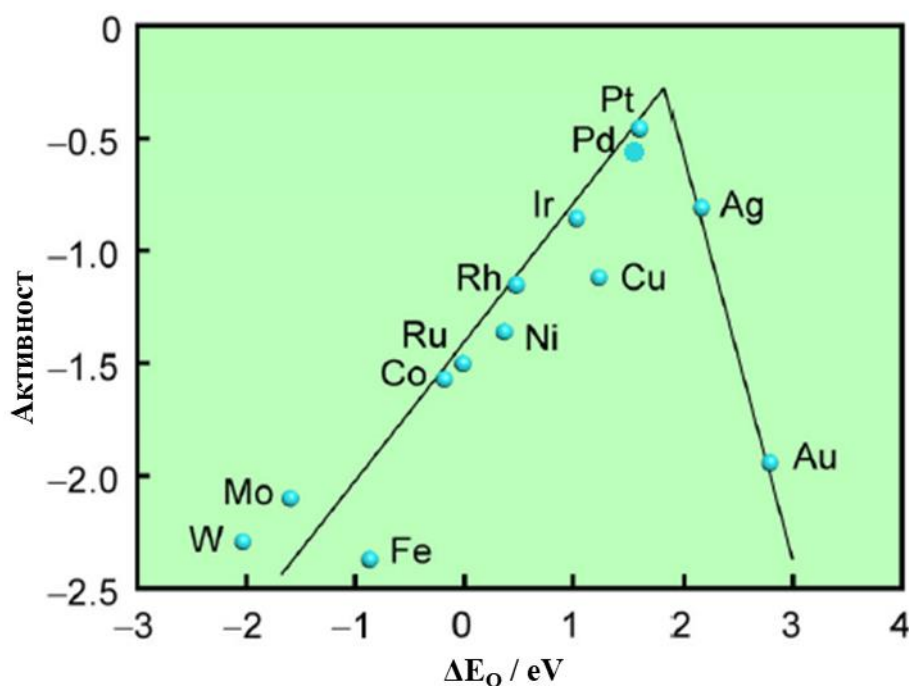
Превише чврсто везивање између реактаната или интермедијера и металних површина ће резултирати високом енергетском баријером активације за процесе протонације, док ће преслабо везивање изазвати потешкоће у кидању O-O везе. Као резултат, прејаке или преслабе способности везивања реактаната или интермедијера за површину катализатора, нису пожељне. Уколико су интеракције између реагујућих врста слабе, адсорбат неће моћи да се веже за површину и реакција неће моћи да се одигра. Ако су интеракције прејаке, адсорбат или производ ће блокирати површину и неће моћи да се десорбује. Још од 20. века, Сабатјеов принцип је дао концептуални оквир за наше размишљање о оптималном катализатору [71-73]. Идеја је да најбољи катализатори треба да вежу атоме и молекуле “средњом” јачином. Не превише слабо, да би могли да активирају реактанте како би се реакција одиграла, и не превише јако да би могли да десорбују производе, како површина не би била блокирана реагујућим врстама. Оваква зависност између каталитичке активности, односно брзине реакције и енергије адсорпције, односно јачине везе, може се графички представити у облику вулканске криве како је приказано на слици 2.9.



Слика 2.9. Зависност брзине реакције од енергије адсорпције – вулканска крива [преузето из 71].

У овом случају, кисеоничне врсте морале би да се вежу за катализатор довољно снажно како би могло доћи до одгиравања реакције на површини, али не прејако, како интермедијери не би блокирали површину катализатора.

Како је већ речено, енергија везивања високо реактивних кисеоничних интермедијера, као што су OON^* , O^* и OH^* , за површину катализатора је кључна за кинетику реакције редукције кисеоника. На основу прорачуна теорије функционалне густине (DFT), Норсков и његова група су израчунали слободну енергију везивања интермедијера за низ метала, а активности различитих метала се могу приказати као функција енергије везивања кисеоника (ΔE_{O}). Корелацијом односа између електрокаталитичке активности и ΔE_{O} добија се вулканска крива, као што је приказано на слици 2.10.



Слика 2.10. Вулканска крива каталитичке активности за електрохемијску редукцију кисеоника у функцији енергије везивања кисеоника [преузето из 47].

На вулканској криви приказаној на слици 2.10, елементи који се налазе на левој страни имају доста јаку везу са O^* или OH^* , због чега су ступњевци који одређују брзину на овим металним површинама ступњевци протонације. Кинетика редукције кисеоника на металима који се налазе на десној страни је ограничена дисоцијативним ступњевцима, што је резултат сувише слабог везивања између интермедијера и ових металних површинама. Положај Pt је веома близу највишој тачки, односно при самом врху вулканске криве, што указује на изузетну електрокаталитичку активност Pt површина. Катализатори код којих је нешто слабије везивање са интермедијерима него у случају Pt, биће ближи оптималном положају вулканске криве. Везивање интермедијера за површину не би требало да буде преслабо, јер може доћи до померања катализатора ниже на вулканској криви, што такође доводи до смањења каталитичке активности. У зависности од јачине везивања ових интермедијарних врста за каталитичка места, ступањ који одређује укупну брзину реакције редукције кисеоника може бити различит [47]. Генерално, за метале који сувише снажно везују кисеоник, активност је ограничена протон – електрон преносом на O^* или OH^* . С друге стране, за метале који сувише слабо везују кисеоник, активност је ограничена протон – електрон трансфером на

O₂* (асоцијативни механизам) или кидањем O-O везе у молекулу O₂ (дисоцијативни механизам), у зависности од примењеног потенцијала [23].

Са дијаграма се види да се платина и паладијум налазе у горњем делу са средњим ΔE₀, што указује да су они одлични електрокатализатори за реакцију редукције кисеоника, док је злато ниже позиционирано, па самим тим му је и нижа каталитичка активност за електрохемијску редукцију кисеоника.

Иако вулканска крива даје квалитативне аргументе за "подешавање" каталитичке активности варирањем јачине везе између интермедијера реакције и површине катализатора, она не може да предвиди и усмери развој нових катализатора који би имали побољшану активност. С тим у вези, истражен је однос између јачине везивања површинског адсорбата и електронске структуре за разне катализаторе. Хамер и Норсков су показали да адсорпциона својства многих атома и малих молекула на прелазним металима зависе првенствено од електронске структуре површине [74-76] која је одређена својом геометријском структуром и хемијским саставом [74]. Најчешћа електронска структура је d-трака за елементарне метале и легуре/оксиде метала [70,76-80] и валентна трака за неметалне угљеничне материјале [70,81,82]. Генерално, катализатори са вишим центрима d-трака би имали јаче адсорпцијске способности [1,83,84]. Стога, каталитичка активност електрокатализатора за реакцију редукцију кисеоника је повезана са њиховим центрима d-трака.

Комбиновањем два метала добијају се тзв. биметални системи који могу довести до повећања каталитичке активности, термодинамичке као и хемијске стабилности у односу на наведена својства појединачних матичних метала. Бројна истраживања о површини, показала су да хемисорпциона својства монослојева једног метала на другом металу могу бити доста различита од особина основних метала [85-88]. Постоје два примарна механизма за модификацију хемијских својстава ових површина. Прво, просечне дужине везе између атома депонованог метала и супстрата су обично различите од оних у појединачним, матичним металима, што доводи до промена услед напрезања тј. геоматријског ефекта. Друго, интеракције хетерометалне везе, које се називају „ефекат лиганда“, између атома депонованог метала и супстрата могу довести до модификације површинске електронске структуре, чиме се мењају хемијска својства површине. Уопштено, ефекат напрезања означава утицај разлике у дужинама везе између спољашњег слоја и унутрашње структуре односно супстрата, а ефекат лиганда се односи на промену изазвану различитим интеракцијама након модификације састава катализатора [1,85]. С обзиром да је тешко раздвојити ова два ефекта, ефекат напрезања и ефекат лиганда, јер се обично јављају заједно, углавном се посматра удружен ефекат ова два наведена феномена [85].

Промена позиција центра d-трака метала се приписује ефекту напрезања тј. геометријском ефекту и ефекату лиганда, односно електронском ефекту [1, 85]. Као што је већ речено, ова два ефекта је тешко разликовати и они обично раде заједно на померању ширине d-траке. Китчен и остали [85] су показали да је ширина d-траке модификована и ефектом напрезања и ефектом лиганда, и да су ефекти ова два механизма кумулативни. Просечна енергија d-траке се повећава или смањује у зависности од тога да ли трака постаје ужа или шира због комбинације ефеката напрезања и лиганда да би се одржало константно пуњење d-траке. Промене у хемијским својствима биметалних површина услед комбинованих ефеката напрезања и лиганда воде до промена просечне енергије d-траке повезаних са променама ширине d-траке [85].

Што се тиче фактора који утичу на центре d-трака металних катализатора на бази Pt, један од фактора је тип легирајућих елемената, који доводи истовремено до промене електронских интеракција као и константе решетке. Концентрација легирајућих елемената би утицала на то у којој мери легирајући елементи мењају центар d-траке. Штавише, индекси степеница,

величине и дефеката ће такође допринети модификацији електронске структуре површина, а тиме и модификацији електрокаталитичких перформанси.

2.7. Преглед литературе за електрохемијску редукцију кисеоника на испитиваним електродама

Један од најважнијих изазова за горивне ћелије је повећање ефикасности електрохемијске редукције кисеоника што захтева развој ефикасних и стабилних електрокатализатора. Примењују се многе стратегије за повећање ефикасности катализатора катодне реакције редукције кисеоника, као што су проналажење катализатора на којем редукција кисеоника почиње да се одиграва на што позитивнијем потенцијалу, чији би број размењених електрона у реакцији износио четири, подешавање наноструктуре катализатора са веома активним местима и великом активном површином [89].

Постоји велики број радова о различитим катализаторима за реакцију редукције кисеоника чије су перформансе, каталитичка активност и стабилност, као и механизам реакције, испитиване и у киселој и у алкалној средини.

Као електрокатализатори за редукцију кисеоника, за употребу у горивним ћелијама, детаљно су испитани племенити метали, као и неплеменити метали, њихови оксиди, легуре, системи на бази наночестица метала наносени на различите подлоге, и наночестице типа језгро – љуска (енг. *Core – Shell*) системи [22, 90-95].

Метали платинске групе су најчешће коришћени катализатори за катодне реакције горивних ћелија, међу којима је платина показала највећу каталитичку активност за електрохемијску редукцију кисеоника [22,23,96,97], а чији је механизам детаљно проучаван на монокристалима платине [98–100], као и на поликристалној платини, Pt(poly) [101], и у киселим и у алкалним растворима. Фундаментална истраживања рађена на монокристалним и поликристалним електродама племенитих метала, као што су злато, паладијум, платина, омогућила су да се стекне увид, и у механизам као и у кинетику реакције редукције кисеоника [26,98-106]. Утврђено је да каталитичка активност за редукцију кисеоника зависи од више фактора као што су: стање површине електроде, односно специфична адсорпција аниона на површини електроде из раствора електролита и степен оксидације површине електроде; структуре површине електроде, као и од рН електролита. На платинским електродама, електрохемијска редукција кисеоника се одиграва директним четвороелектронским реакционим путем [107]. Међутим, услед веома јаке двоструке везе у молекулу кисеоника, чак ни на платинским катализаторима, електрохемијска редукција кисеоника се не одиграва довољно великом брзином. Зато је развој високоефикасних електрокатализатора од великог значаја за њихову широку примену.

Због веома високе цене метала платинске групе, сами метали се скоро никада не користе за практичну употребу у реалним системима. Како би се пронашао исплатив начин за побољшање брзине реакције редукције кисеоника, неопходно је пронаћи нове катализаторе који ће их заменити. Смањење количине самих метала у катализатору и истовремено побољшање њихових каталитичких перформанси је главни изазов за њихову комерцијалну употребу.

Међу различитим типовима катализатора који се истражују, велику пажњу привлаче катализатори на бази наночестица племенитих метала, као и биметалних наночестица на различитим подлогама. Од различитих материјала електрода, угљеничне подлоге се најчешће користе због својих јединствених физичких и хемијских својстава, лаке припреме и

модификације, добре електричне проводљивости, хемијске стабилности, широког опсега потенцијала, ниске цене, подесиве величине, облика, и порозности. Различити наноструктурирани угљенични материјали, као што су угљеничне наноцеви, прашкасти угљеник, графен, стакласти угљеник, коришћени су у хетерогеној катализи и електрокатализи, као подлога за катализаторе у циљу побољшања каталитичке ефикасности, ради бољег искоришћења и смањења оптерећења катализатора. За примену у горивним ћелијама, најчешће се користи чисти угљеник C, за добијање комерцијалних PGM електрокатализатора [108].

2.7.1. Угљеничне електроде – стакласти угљеник

Угљеничне електроде су нашле своје место у бројним применама, од електроанализе и електросинтезе до конверзије енергије [109-113]. Опште је прихваћено да електрохемијска својства материјала на бази угљеника, који се јављају у бројним алотропним облицима, у великој мери зависе од њиховог површинског састава и својстава површине. На њих утиче, и структура електроде и поступак припреме. [109,114-116]. Односи између својстава угљеничних материјала, површинског састава и електрохемијског понашања су прилично сложени и предмет су бројних истраживања већ дуги низ деценија [109]. Стакласти угљеник се широко користи у електрохемији због својстава као што су отпорност на високе температуре, тврдоће, мале густине и ниске електричне отпорности и ниске цене. Стакласти угљеник је врста неграфитног угљеника формираног пиролизом одређеног полимерног прекурсора. Микроструктура стакластог угљеника је састављена од дискретних фрагмената закривљених равни угљеника, попут несавршених наночестица повезаних са фулереном. Стакласти угљеник синтетизован на високим температурама изнад 2000°C показује мрежу наслаганих молекула у облику траке, сличних графиту. Ентитети полиедарских кристала графита су такође детектовани у комерцијалном стакластом угљенику [117,118]. Мрежа насумичних и заплетених угљеничних равни формира густу угљеничну структуру. Због ниске реактивности, велике тврдоће, непропусности и добре електричне проводљивости, стакласти угљеник се најчешће користи као електродни материјал за електроанализу [117,119,120]. Због његове хемијске инертности, такође се често користи као подлога за добијање катализатора у праху како би се процениле њихове каталитичке перформансе у електрохемијским реакцијама. Ипак, при високим анодним потенцијалима може доћи до оксидације угљеника, што доводи до пропадања електроде и потенцијално утиче на процену електрохемијских перформанси катализатора. Без обзира на то, електрохемијска оксидација угљеника може бити корисна за електрохемијске сензоре, пошто је опште прихваћено да електрохемијска оксидација стакластог угљеника активира површину електроде, што доводи до брже кинетике преноса електрона [117,121-124].

2.7.2. Злато на угљеничним подлогама

Електрохемијска редуција кисеоника детаљно је проучавана у киселој и алкалној средини, на различитим златним електродама укључујући поликристално злато, Au(poly) [125-127] и различите монокристале злата [102-104,128,129]. У алкалној средини, у зависности од кристалографске оријентације, механизам по коме се одиграва реакција редуције кисеоника може бити различит [130,131]. За разлику од реакције редуције кисеоника у алкалном раствору на монокристалима злата, у киселој средини, редуција кисеоника се одиграва као $2e^-$ процес на свим површинама монокристала злата [128].

Наночестице (NPs) злата нанешене на угљеник, са мултифункционалним електрокаталитичким перформансама изазвале су велико интересовање, док њихова лака, зелена и ефикасна синтеза остаје огроман изазов. У циљу добијања катализатора за редуkcију кисеоника, побољшане активности и истовремено са смањеним уделом самог злата, доста начина синтезе и припреме електрокатализатора се може пронаћи у литератури, од којих је нашироко проучавано електрохемијско таложење наночестица злата на подлогу од стакластог угљеника [132-134]. Варирањем услова процеса електрохемијског таложења могу се припремити катализатори различите морфологије, чиме варира и њихова електрокаталитичка активност [135-137].

Бројне студије су показале да је активност наночестица злата нанесених на угљеник, Au/GC, једнака или чак премашује активност поликристалног злата, Au(poly) [138-141]. Ове студије су укључивале ефекат величине, броја и преференцијалне оријентације наночестица злата (Au NPs). Поред тога, нађено је повећање активности Au/GC циклизирањем [142,143]. Оваква електрохемијска активација је последица повећања храпавости површине и броја активних места на површини, до чега долази циклизирањем. Иако је активност злата за редуkcију кисеоника много нижа у киселој него у алкалној средини [102], генерално се може побољшати електрохемијском активацијом [142-145]. Стога, активација Au/GC електрода више утиче на позитивно померање потенцијала а мање на повећање густине струје. Ериксон и група су испитали активност за редуkcију кисеоника на катализаторима на бази наночестица злата на угљенику, и открили да активност варира у зависности од величине наночестица злата и удела злата у катализатору [135]. Електрохемијска редуkcија кисеоника у алкалном раствору може послужити као индиректно средство за карактеризацију кристалографске оријентације Au/C катализатора [135-137]. Међу серијама различитих тестираних електрода, катализатор припремљен са нанокластерима Au₂₅ показао је најбољу електрокаталитичку активност и изузетну дугорочну стабилност, што га чини високоефикасним катализатором поредивих перформанси са комерцијалним 20 % Pt/C, за реакцију редуkcије кисеоника [146]. Одличне електрохемијске перформансе катализатора који се састоји од наночестица злата нанесених на порозни угљеник, приписане су малој величини наночестица злата, високом садржају C = O групе и јединственој 3D структури порозног угљеника богатој кисеоничним групама, која може да обезбеди доста активних места и побољшан пренос електрона/маса за реакције које се користе у горивним ћелијама [146]. У алкалном раствору, примећено је да је пораст кинетичке густине струје за редуkcију кисеоника повезан са смањењем величине наночестица злата [147]. Међутим, у киселим растворима, специфична активност депонованих наночестица злата је опадала како се величина наночестица злата смањивала испод ~3 nm [148]. Електроде од наночестица злата на порозном угљенику припремљене су коришћењем нанокластера молекуларног злата као прекурсора који су уграђени у порозне угљеничне матрице. Очигледна електрокаталитичка активност за реакцију редуkcије кисеоника у алкалној средини примећена је код ових катализатора на бази наночестица злата, где су перформансе варирале у зависности од величине наночестица. Генерално, наночестице злата мање величине показују бољу електрокаталитичку активност, иако величина нема утицај на механизам реакције редуkcије кисеоника [149]. Испитивана је електрохемијска редуkcија кисеоника на Au/C катализаторима (20 и 30 тежинских %) у киселим и алкалним растворима коришћењем методе ротирајуће диск електроде, RDE. Добијено је да је специфична активност злата била независна од количине злата у катализатору у оба раствора, што указује да транспорт реактаната кроз слој катализатора не ограничава процес редуkcије кисеоника у овим условима. Масена активност од 20 тежинских % Au/C катализатора била је већа услед мање величине честица злата. Добијени број размењених електрона у реакцији и вредности Тафелових нагиба су слични вредностима поликристалног злата и указују на то да на механизам редуkcије кисеоника не утиче угљенична подлога или конфигурација катализатора [135]. Зхонг и остали су припремили катализаторе на бази наночестице злата

пречника од 3–5 nm на угљенику, и проучавали реакцију редукцију кисеоника у киселом и алкалном раствору. Открили су да се на Au/C катализаторима одиграва и 2e⁻ и 4e⁻ редукција кисеоника [150]. Шупље угљеничне цеви (енг. *Hollow carbon spheres – HCS*) коришћене су као подлога за таложење наночестица злата. Добијени AuHCS катализатори показали су изузетну каталитичку активност и стабилност после 5000 циклуса, као и да се реакција редукције кисеоника одиграва четвороелектронским реакционим путем [151]. Две различите величине кубних, октаедарских и квази – сферичних наночестица злата су синтетисане и уграђене у прах угљеника. Електрокаталитичка активност за реакцију редукције кисеоника овако добијених катализатора испитивана је и у киселим и у алкалним условима. Измерена је специфична активност за реакцију редукције кисеоника, а најбољу активност показали су катализатори добијени од кубних наночестица злата. За катализаторе на бази наночестице злата најмање величине, добијене су највеће масене активности. Тафелова анализа сугерише да је на Au/C катализаторима одговарајућих облика, механизам за реакцију редукције кисеоника исти као и на чистом злату [31]. Такође, припремљени катализатори на бази наночестица злата нанесених на порозни угљеник се могу користити као вишеструки електрокатализатори, а показују значајну активност за 2e⁻ реакцију редукције кисеоника према производњи H₂O₂ [152].

Електрокаталитичка активност за реакцију редукције кисеоника, и у киселом и у алкалном раствору се може значајно побољшати модификацијом и монокристалом злата [153] и поликристалног злата [154,155], као и електрода на бази наночестица злата.

2.7.3. Паладијум – злато на угљеничним подлогама

Паладијум јаче везује кисеоник него платина, док злато има слабу интеракцију са кисеоником, што за развој биметалних наночестица, легуру PdAu чини оптималним кандидатом [156,157]. Електрокаталитичка својства наночестица легура PdAu су одређена углавном њиховом величином, обликом, структуром као и саставом елемената на површини [156].

Вишеслојни нанокластери злата модификовани електрохемијски исталоженим паладијумом показују појачану електрокаталитичку активност за реакцију редукције кисеоника, у односу на нанокластере злата [158]. Показано је да се механизам за реакцију редукције кисеоника у раствору перхлорне киселине мења од 2e⁻ редукције на електроди од злата до 4e⁻ редукције на Pd/Au(poly) електроди, чији се удео повећава са повећањем покривености паладијумом [155]. Такође, у литератури је објављено да додатак паладијума на електроди од наночестица злата нанесених на стакласти угљеник доводи до повећања активности за реакцију редукције кисеоника. [159-161]. Осим тога, на порозним Au наночестицама обложеним слојем Pd са угљеником (AuPd/C/GC) са односом тежинских процената Au/Pd од 0,6, реакција редукције кисеоника се одвија као четвороелектронски процес у киселој средини, премашујући активност Pt(poly) и Pt/GC електроди [159]. Узрок тако високе активности за редукцију кисеоника је порозност слоја Pd љуске на Au језгру. Међу различитим Pd_{1-k}Au_k биметалним угљеничним наножицама, Pd₉Au показује супериорне електрокаталитичке перформансе за реакцију редукције кисеоника [160]. С друге стране, међу различитим мрежама наноланаца, катализатор Au_{0,8}Pd_{0,2} на угљеничној подлози, са порозним Pd омотачем, показао је највећу активност за реакцију редукције кисеоника у раствору перхлорне киселине [161]. У недавно објављеном прегледном раду [162], наведене су и дискутоване различите методе синтезе за легуре Pd-метала, укључујући Pd-Au. Осим тога, сумирана је и упоређена активност за електрохемијску редукцију кисеоника различитих катализатора на бази Pd-Au легура. Када су као подлога коришћене наноцеви од наночестица (енг. *Nanoparticle Nanotube – NNs*),

великог пречника (~ 300 nm), али и велике површине због шупљих и јединствених структурних карактеристика добијена је добра каталитичка активност за реакцију редукције кисеоника у алканој средини. На основу успешне синтезе једнокомпонентних NNs племенитих метала, могу се синтетизовати и биметалне NNs као што је PdAu. Прилагођавањем односа концентрација Pd и Au јона у електролиту и примењеног потенцијала, постигнуте су Pd/AuNN хетероструктуре са контролисаним односом састава које су показивале добру каталитичку активност [67]. PdAu кластери на угљеничним наноплочама су припремљени и коришћени као ефикасни електрокатализатори за реакцију редукције кисеоника. Међу доста узорака, композит са масеним уделом метала од 30% и односом Pd према Au, 1:2, показао је највећу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника, а његове перформансе су упоредиве са перформансама комерцијалног Pt/C катализатора. Такође, може се приметити да је и дугорочна стабилност PdAu композита знатно већа од стабилности комерцијалног Pt/C катализатора [156]. Припремом монодисперзних PdAu наночестица величине 2–7,5 nm методом сол-гел редукције постигнут је позитиван померај потенцијала за 200 mV у поређењу са електродом од стакластог угљеника. Електрокаталитичка активност за реакцију редукције кисеоника легура PdAu добијених електрохемијским таложењем на стакласти угљеник, испитана је и у киселим и у алкалним електролитима и откривено је да је механизам реакције PdAu сличан оном на чистом паладијуму. Поред поређења каталитичке активности на основу почетних потенцијала, добијене PdAu електроде су поређене и израчунавањем специфичних активности на основу електрохемијски активне површине паладијума. У киселој средини, специфична активност нормализована на електрохемијски активну површину паладијума није зависила од састава легуре али се у алкалној средини повећавала са смањењем садржаја паладијума [163]. Биметалне PdAu мреже наноланаца (енг. *Nanochain Networks – NCN*), PdAuNCN синтетисане су једноставним и лаким хемијским поступком. Припремљени PdAuNCN катализатори су имали повећану електрохемијску активну површину и показали побољшану електрокаталитичку активност, као и позитивнији почетни потенцијал за реакцију редукције кисеоника, у поређењу са комерцијалним Pd прашкастим катализатором [164]. Наведена истраживања указују да легуре PdAu могу бити одлична алтернатива за катализаторе на бази наночестица Pt.

2.7.4. Паладијум на угљеничним подлогама

Међу племенитим металима, платина је најактивнија за реакцију редукције кисеоника и одмах поред ње по активности је паладијум који има најсличније карактеристике, хемијска и физичка својства, сличну кристалну структуру и механизам за реакцију редукције кисеоника [165,166]. Детаљно је проучаван структурни ефекат на кинетику реакције редукције кисеоника на монокристалима платине различите оријентације [100,105] и нискоиндексним површинама паладијума [167]. Поред тога, проучавана је каталитичка активност за редукцију кисеоника поликристалне платине, Pt(poly) [101] и паладијума, Pd(poly) [26,106]. Међутим, стабилност и електрокаталитичка активност паладијума је поредива са платином у алкалној средини, док је у киселој средини мања [166].

Због високе цене племенитих метала, уштеда у њиховој потрошњи као електродама у горивим ћелијама је крајњи циљ од великог значаја за комерцијалне потребе. Међу различитим типовима катализатора за редукцију кисеоника, који су до сада развијени, катализатори на бази паладијума привукли су велику пажњу последњих година, укључујући легуре и различите наноструктуре у којима се паладијум комбинује са другим племенитим и неплеменитим металима [22,162,168,169]. Уопштено, електрокаталитичке перформансе катализатора на бази наноматеријала, као и активност и стабилност, су у великој мери

повезане са њиховим саставом, морфологијом, кристалном фазом и материјалима односно подлогама на које се наносе. Легуре на бази паладијума обично показују предности у односу на монометални Pd у електрокатализи. Додавање или супституција других металних или неметалних елемената може променити електронску структуру паладијума и резултирати деформацијом Pd решетке, што доводи до побољшане електрокаталитичке активности и/или стабилности за реакцију редукције кисеоника [170,171]. Постоји много извештаја о катализаторима за редукцију кисеоника који се састоје само од паладијума на различитим угљеничним материјалима, од диспергованих наночестица Pd [172-175] до танких филмова [176-178]. Припремљене су Pd нанокоцке на угљеничној подлози, различите величине наночестица и испитана је њихова електрокаталитичка активност за реакцију редукције кисеоника у алкалном раствору. За поређење коришћене су сферичне Pd наночестице нанете на угљеничну подлогу и комерцијални Pd/C катализатор. Ови катализатори су показали добру каталитичку активност а специфична активност Pd нанокоцки била је више од два пута већа од специфичне активности која је добијена када су коришћене сферичне наночестице Pd, и повећавала се са повећањем величине честица. Масена активност Pd нанокоцки најмање величине одговара активности комерцијалног Pd/C [179]. Активност за реакцију редукције кисеоника катализатора на бази Pd у великој мери зависи од морфологије површине. Пошто је најактивнији монокристал паладијума Pd (100) [105], најактивније Pd наночестице би биле оне којима доминира (100) оријентација и имају кубичну структуру [179,180,181]. Каталитичка активност кубних наночестица Pd на угљеничној подлози показала је већу активност у поређењу са сферним и октаедарским наночестицама паладијума [181]. С друге стране, активност Pd наношипки које имају аспекте (110) оријентације блиска је активности Pt и већа од активности конвенционалних електрокатализатора на бази наночестица паладијума [182]. Стога, контрола кристалографске оријентације површине је један од начина да се повећа електрокаталитичка активност Pd катализатора. Показало се да је активност за реакцију редукцију кисеоника значајно већа на Pd (100) површинама у поређењу са Pd (110) и Pd (111) монокристалним равнима у перхлорној киселини, HClO_4 [167]. Слично истраживање је спроведено у алкалној средини, где је површина са Pd (111) терасама активнија од Pd (100), при $5 \leq n$, док је Pd (100) активнији на површинама са $n \leq 3$, где је n број атомских редова терасе [183]. Међутим, стабилност Pd честица добијених контролисанањем облика може бити проблем јер такве честице брзо губе свој облик током циклизирања електроде [184]. Штавише, чак и добијање малих честица контролисаних облика је тешко, а показало се да оптимална величина честица за катализаторе на бази паладијума износи негде од 3–5 nm, док повећање величине честице значајно може смањити масену активност [174]. Пријављено је да се специфична активност повећава са повећањем величине честица, са 3,0 на 16,7 nm док је обратан ефекат примећен за наночестице платине при смањењу величине са 24,0 на 2,0 nm, услед чега долази до смањење каталитичке активности за редукцију кисеоника, што се у овом случају приписује вишку кисеоничних врста [174,185] на површини, у киселим, и HO_2^- у алкалним условима [166,186]. На Pd/C катализаторима добијеним користећи различите редукционе агенсе, показано је да се реакција редукције кисеоника одиграва по сличном механизму реакције, али да специфична активност у великој мери варира услед различитих морфологија добијених Pd/C катализатора [187]. Такође, структура наночестица има важан утицај на њихова електрокаталитичка својства. У поређењу са наночестицама које имају глатку површину, наноматеријали на бази паладијума са храпавијом површином имају већу активну површину услед чега показују значајно побољшане електрокаталитичке перформансе.

Припрема катализатора на бази паладијума укључује различите методе [188-190] међу којима је широко распрострањено електрохемијско таложење као лак и брз начин за припрему наноструктурираних танких филмова паладијума [191,192], Pd наночестица, наножица, и наношипки [182,188]. Структура депозита веома зависи од врсте анјона који потичу од исталожене паладијумове соли. Постоје истраживања електрохемијског таложења

паладијума на електроду од стакластог угљеника као подлогу, из уобичајено коришћених раствора соли паладијума који садрже или сулфатне [30] или хлоридне јоне [193-195]. У оба случаја, морфологија депозита паладијума зависи од врсте основног раствора за таложење и концентрације соли за таложење, али и од електрохемијских параметара који укључују потенцијал и време таложења. Узимајући у обзир потенцијал таложења, постоји таложење на надпотенцијалима (енг. *Overpotential deposition* – *OPD*), које се одиграва на електродним потенцијалима нижим од оних који су одређени Нернстовом једначином и на подпотенцијалима (енг. *Underpotential deposition* – *UPD*) позитивнијим од оних добијених Нернстовом једначином. Осим тога, потенцијал таложења диктира и брзину процеса таложења, која је већа током *OPD* и мања током *UPD* таложења, што одређује морфологију депозита. То је илустровано у детаљној студији о таложењу паладијума на угљеничним подлогама коришћењем раствора соли PdSO_4 [30], што је резултирало формирањем једнодимензионалних (1D) наножица, дводимензионалних (2D) и тродимензионалних (3D) наночестица и танких филмова у зависности од услова таложења. Електрохемијско таложење Pd на графитној електроди коришћењем PdCl_2 соли за таложење одвија се кроз 2D режим раста, који се мења у 3D померањем потенцијала електроде ка негативнијим вредностима [193]. Таложење Pd на стакластом угљенику се одвија само кроз 3D раст острва [196-198]. За разлику од 2D, 3D структура је порознија и обезбеђује већу електрохемијски активну површину [199]. До сада синтетизоване 3D порозне Pd наноструктуре различитих облика и морфологија имају велику храпавост површине и активна места на површини што доприноси побољшању каталитичке активности за електрохемијску редукцију кисеоника [200]. Такође, електрохемијским таложењем паладијума добијају се дендритске структуре чија се морфологија контролише подешавањем потенцијала таложења [201,202]. Дендритске структуре паладијума добијене електрохемијским таложењем Pd на чистој Au електроди имају већу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника од комерцијалног Pt/C [203]. За катализаторе формиране електрохемијским таложењем паладијума на електроду од стакластог угљеника, редукција кисеоника се одиграва четвороелектронским реакционим путем и у киселим и у алкалним растворима, пратећи реакциони механизам сличан оном на чистом паладијуму [26,176,204]. Уопштено, употребом електрокатализатора на бази наночестица паладијума, редукција кисеоника се одиграва као директна реакција са изменом четири електрона, иако се у литератури може наћи да се редукција кисеоника одиграва делимично изменом два електрона због постојања оксида паладијума на површини [26]. Поред тога, паладијум показује боље каталитичке перформансе у алкалним него у киселим електролитима, што се може приписати одсуству адсорбујућих анјона у алкалној средини [162, 205].

2.7.5. Платина на угљеничним подлогама

Електрокатализатори на бази платине могу се класификовати у три главне групе: чиста платина, легуре платине и језгро-љуска структуре платине, који показују различиту активност и стабилност у односу на своју структуру/геометрију и електронско стање. Иако је платина најактивнији метал за електрохемијску редукцију кисеоника, она има недостатке, као што су ниска стабилност и висока цена. Смањење количине чисте платине у катализатору и истовремено побољшање његових каталитичких перформанси је главни изазов за комерцијалну употребу.

Обећавајући пут за постизање овог циља је синтеза електрокатализатора који се састоје од различитих наночестица Pt нанетих на јефтиније електропроводне материјале [206–208]. Као што знамо, катализатори на бази наночестица платине се обично стављају на угљеничне подлоге са већом специфичном површином, како би се побољшала њихова дистрибуција и

самим тим побољшало коришћење катализатора [41, 209–212]. Угљенични материјали као што су угљеничне наноцеви и графен се широко користе [29, 213,214]. Међутим, што се тиче дугорочне стабилности, катализатори на бази платине могу да имају проблеме са растварањем платине и корозијом угљеничног носача у киселим радним условима. Стога, развој економичног електрокатализатора за горивне ћелије је вођен повећањем масене и специфичне активности и смањењем употребе платине уз високу стабилност [215]. Уобичајени правци истраживања у циљу решавања поменутих недостатака су смањење потрошње Pt у електрохемијској ћелији, иако је сада присутно доста приступачних метода за постизање високе исплативе ефикасности и трајности. Каталитичка активност за редукцију кисеоника и трајност таквих катализатора могу се побољшати подешавањем морфологије, састава, површинске структуре и величине Pt наночестица [206–208].

Међу различитим методама за припрему наноструктурираних катализатора на бази Pt [216–219], електрохемијско таложење је широко истражено због своје једноставности [220,221]. Главни параметри који утичу на количину и структуру Pt катализатора су потенцијал таложења, време и температура, тип раствора за таложење и његова концентрација и тип носача [221–224].

Pt катализатори добијени електрохемијским таложењем наночестица платине на електроду од стакластог угљеника, показују већу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника у односу на комерцијалну Pt/C електроду [221]. Pt наноструктурирани катализатори октаедарског, тетраедарског или изоедарског облика показали су високе перформансе за реакцију редукције кисеоника у раствору перхлорне киселине [68], што је указало на неопходност прилагођавања услова за добијање наночестица Pt контролисаног облика [68,208,222,225]. Pt наночестице на подлогама од различитих материјала на бази угљеника, синтетисане су коришћењем разних метода за развој високо активног и издржљивог катализатора за реакцију редукције кисеоника [226]. На пример, електрокатализатори на бази угљеничних наноцеви и наночестица Pt, са 30 тежинских % Pt, показују бољу активност за реакцију редукције кисеоника од комерцијалног Pt/C при чему се постиже висока ефикасност и повећана стабилност у PEMFC горивним ћелијама [227,228]. Такође, Pt наночестице синтетисане и нанесене на подлогу од прашкастог угљеника (енг. *Ketjen Black – KB*), Pt/KB, показале су бољу каталитичку активност и стабилност за реакцију редукције кисеоника у киселој средини, од комерцијалног катализатора на бази Pt, Pt/C што се у овом случају може приписати јачој адхезији између наночестица Pt и KB подлоге [229]. Pt наночестице на различитим угљеничним подлогама као што су прашкасти угљеник, Pt/CB, угљеничне наноцеви са једним зидом (енг. *single-walled carbon nanotubes – SVCNT*), Pt/SVCNT, вишезидне угљеничне наноцеви (енг. *multi-walled carbon nanotubes – MVCNT*), Pt/MVCNT, и Pt/ графен (Pt/G) су синтетисане једноставним хемијским методама. Њихове физичке, хемијске и електрохемијске карактеристике које се односе на каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника и стабилност у PEM горивним ћелијама су детаљно проучаване различитим техникама и упоређене. Показано је да различите угљеничне подлоге не утичу значајно на величину Pt честица током синтезе али да се на површини угљеничних подлога налазе дефекти, који могу да утичу на интеракцију између метала и подлоге, и на могућност активације металних нано – катализатора. Електрохемијска истраживања *in-situ* откривају да различити угљенични носачи утичу и на каталитичку активност и на стабилност катализатора за реакцију редукције кисеоника. На основу овог истраживања, добијени су Pt катализатори који показују високу активност и стабилност за реакцију редукције кисеоника у PEM горивној ћелији, при чему најбоље перформансе је показао катализатор на бази Pt наночестица, када су вишезидне угљеничне наноцеви, MVCNT, коришћене као подлога [230]. Пријављен је исплатив, ефикасан и издржљив PtSAC електрокатализатор (енг. *single-atom catalyst – SAC*) нанешен на прашкасти угљеник који показује одличну толеранцију на CO/метанол за катодну реакцију редукције кисеоника.

Такав катализатор је показао одличне перформансе у ћелији, са веома малим уделом од $0,09 \text{ mgPtcm}^{-2}$, што одговара искоришћењу платине од $0,13 \text{ gPt kW}^{-1}$ у горивној ћелији [231]. За припрему катализатора на бази наночестица Pt са угљеничном подлогом, коришћена је једноставна микроталасна техника. Pt наночестице су уграђене на угљеничној подлози (Vulcan XC-72R) и активном угљу (F400) коришћењем брзе и ефикасне поменуте методе. Мале и добро дисперговане наночестице повећале су електрохемијски активну површину док је снажна интеракција између метала и подлоге допринела високој стабилности електрокатализатора. Постигнута је изузетна активност и висока селективност за реакцију редукције кисеоника, у и киселој и у алкалној средини [232]. Високо активни и издржљиви хибридни катализатори (НС) на бази Pt наночестица, састављени од малог редукованог графен оксида (eng. *small reduces graphene oxide* – srGO) и угљеничних наноцеви (CNT), припремљени су као катализатори за реакцију редукције кисеоника за употребу у PEMFC горивним ћелијама. Pt/srGO и Pt/CNT су припремљени наношењем наночестица платине на подлоге srGO и CNT користећи полиол процес, док су хибридни катализатори са различитим односима Pt/CNT и Pt/srGO припремљени механичким мешањем две компоненте. Припремљени НС катализатори показивали су одличне перформансе за реакцију редукције кисеоника и високу стабилност током 1000 циклуса на убрзаном тесту издржљивости (ADT). Детаљна анализа структурних и електрохемијских особина синтетисаних катализатора сугерише да су синергијски ефекти одличних карактеристика угљеничних подлога као што су велика специфична површине srGO и одлична електрична проводљивост CNT-а, одговорни за повећану ефикасност и издржљивост катализатора [233].

Легирање платине са другим металима може да промени јачину везе између електрокатализатора и кисеоничних интермедијера, што може да доводе до веће каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника. Такође може помоћи у исплативости горивне ћелије додатним смањењем укупног садржаја платине у катализатору.

2.7.6. Паладијум – платина на угљеничим подлогама

Иако су Pt /C електроде најефикаснији катализатори за редукцију кисеоника, њихова активност се може побољшати додавањем другог метала [97]. Паладијум је добар кандидат с обзиром на то да је на дијаграму вулканске криве, активност за реакцију редукције кисеоника паладијума, одмах поред платине [23]. Штавише, постоје извештаји да је активност Pd(100) већа од активности Pt(110) [167] и да се додатком танких паладијумових филмова на Pt(111), активност за редукцију кисеоника у алкалном раствору повећава [234]. Стога је познавање електрохемијских перформанси монокристала важна веза са катализаторима заснованим на наночестицама. PdPt биметалне наночестице на материјалима на бази угљеника привукле су велику пажњу као катализатори за реакцију редукције кисеоника. Редуковањем соли Pt помоћу Pd наночестица добијени Pd-Pt биметални нанодендрити су били два и по пута активнији (на основу еквивалентне масе Pt) од комерцијалног Pt /C [235]. Веома издржљив и активан катализатор који се састоји од Pt слоја на наночестицама легуре Pd Pt постигао је скоро три пута већу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника и бољу стабилност у поређењу са комерцијалним најсавременијим Pt /C катализатором [236]. Pd Pt наноцветови су показали побољшану електрокаталитичку активност у поређењу са комерцијалним Pt и Pd угљеничним катализаторима [237], док су нанокоцке од легуре PdPt показале побољшану електрокаталитичку активност за редукцију кисеоника у поређењу са Pd нанокоцкама [238]. Порозни угљенични– PtPd катализатори, са различитим величинама макропора, показали су синергетски ефекат између PtPd наночестица и порозних угљеничних носача, као и високу активност и одличне перформансе за реакцију редукције кисеоника [239]. Синтетисане су PtPd наночестице и упоређене су каталитичке перформансе

Pd₃Pt₁ катализатора на различитим угљеничним подлогама, угљеничне наноцеви са једним зидом, SWCNT, графенских нанолистова, GNS, и графитних нановлакна, GNF. Добијени катализатори су показали одличне перформансе а редослед каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника је био Pd₃Pt₁/GNS > Pd₃Pt₁/SWCNT > Pd₃Pt₁/GNF [240].

Поред тога, PtPd наночестице нанесене на подлоге или на бази угљеника или од других материјала, све више су проучаване као катализатори за примену у горивним ћелијама, али и за развој сензора. PtPd наночестице у комбинацији са церијумовим наношипкама показале су високу ефикасност у директним горивним ћелијама етанола [241]. Језгро-љуска структура, Pd@Pt показале су добре електрокаталитичке перформансе за реакцију оксидације метанола [242]. Поред тога, катализатор на бази PtPd биметалне легуре диспергован у јонској течности и имобилизован на наноглини [243], и DNK модулиране PtPd наночестице [244], успешно су примењене за развој биосензора са великим потенцијалом за њихову примену у електрохемијској анализи [243,244].

2.8. Теоријске основе коришћених метода и техника

У овом делу дисертације биће дат преглед и опис коришћених експерименталних метода и њихове теоријске основе.

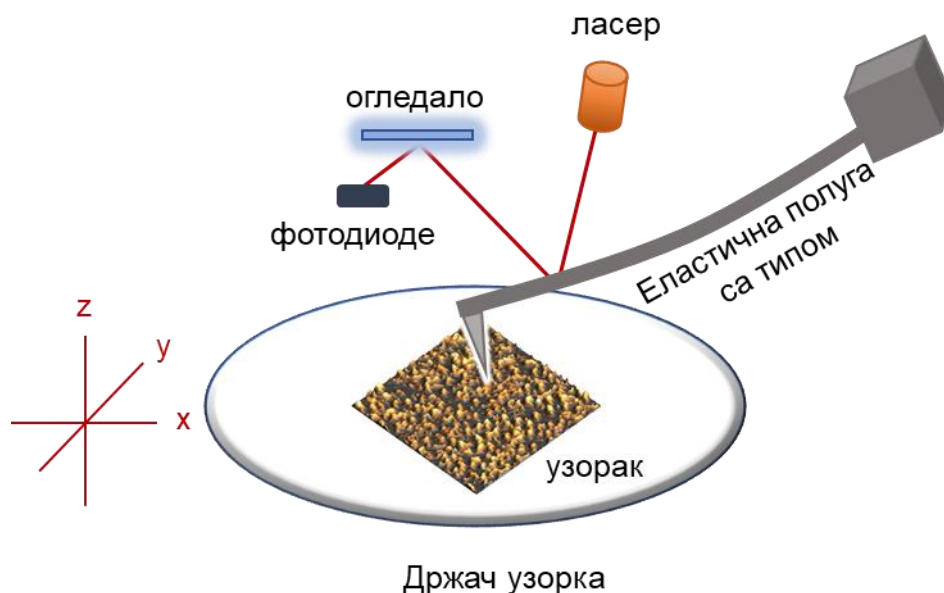
2.8.1 Микроскопија атомских сила

Микроскопија скенирајућом сондом (енг. *scanning probe microscopy* - SPM) заснива се на мерењу међумолекулских сила које се јављају између атома врха сонде и атома испитиваног узорка. У најзначајније SPM технике спадају скенирајућа тунелска микроскопија (енг. *scanning tunneling microscopy* – STM) и микроскопија атомских сила, AFM (енг. *atomic force microscopy* – AFM). Техници микроскопије атомских сила насталој 1986. године као резултат истраживања које су спровели Герд Биниг, Келвин Квејт и Кристоф Гербер [245], претходила је техника скенирајуће тунелске микроскопије откривена 1982. од стране Герда Бинига и Хајнриха Рорера [246]. STM техника као сонду користи оштар тип, а принцип рада се заснива на мерењу струје тунелирајућих електрона између оштрог типа и површине узорка, при чему основно ограничење ове технике је немогућност испитивања непроводних материјала [245]. За разлику од STM-а, АФМ техника се користи за испитивање свих врста узорака, како проводних тако и непроводних, а као сонда се користи еластична полуга са типом. Принцип рада АФМ-а заснива се на мерењу Ван дер Валсових привлачних сила између типа и узорка [245], кретањем еластичне полуге са типом по површини узорка на удаљености од 0,1 до 100 nm. На слици 2.11 је приказан принцип рада АФМ-а.

Скенирајућа сонда се састоји од еластичне полуге која је осетљива на силу и оштрог типа који се налази на слободном крају еластичне полуге. Интеракција између врха сонде и површине испитиваног узорка доводи до деформације односно померања еластичне полуге, које детектује оптички систем. Ласерски зрак је усмерен на горњу страну еластичне полуге на месту где се налази тип. Оптички зрак се рефлектује, а потом га детектује четворосегментна фотодиода, осетљива на положај еластичне полуге.

У зависности од начина кретања еластичне полуге са типом у односу на узорак, разликујемо два режима рада АФМ-а, статички и динамички режим [247,248].

У статичком режиму, који се још назива контактни режим, оштар тип се доводи у контакт са површином узорка и топографија се снима тако што тип клизи преко површине и одступа од основног положаја када наиђе на неравнине. Током контактеног начина рада, тип додирује површину узорка и електронска повратна спрега прати силу интеракције између типа и узорка, како би се одступање током скенирања одржало константним. Латералне силе које делују на тип током снимања у контактном режиму, утичу на мерења храпавости површине узорка. Да би се избегли ефекти трења и других бочних сила код снимања топографије у контактном режиму, и да би била могућа снимања топографија меких материјала, АФМ може да ради тако што тип повремено додирује површину узорка, односно у режиму тапкања (енг. *tapping mode*). Тапкајућим режимом рада се мери топографија типом који осцилује по површини узорка и ограничава контакт између типа и површине, како не би дошло до оштећења ни типа ни узорка. Микроскопија атомских сила је погодна за испитивање свих врста узорака, како проводних и полупроводних, тако и непроводних. Контактни режим се често користи приликом снимања тврђих материјала док се тапкајући режим користи за узорке који лагано пријањају за подлогу и чија се површина може лако оштетити. Типови за АФМ се обично праве од дијаманта, силицијума или SiN, док је еластична полука од силицијума са различитим металним превлакама.



Слика 2.11. Принцип рада АФМ-а.

Код динамичког режима, који се још назива и бесконтактни начин рада, еластична полука са типом се доводи јако близу површине узорка (на неколико nm). Полука осцилује изнад површине узорка, а тип се помера горе-доле. Осцилације полуке близу своје резонантне фреквенције се може описати као синусоидно кретање, а детектују се промене резонантне фреквенције или амплитуде.

Овај начин рада се назива фазни начин рада микроскопа (енг. *phase imaging microscopy*) и користити се за испитивање релативне промене хемијског састава по површини узорка,

мапирање површине, на основу директне везе између фазног помераја полуге типа и еластичности (тврдоће) појединих тачака на површини у току скенирања.

У оквиру ове дисертације, за карактеризацију испитиваних електрода микроскопијом атомских сила коришћен је тапкајући режим. Одабиром овог начина рада, омогућено је истовремено снимање топографских и фазних слика. Фазни начин рада приказује разлику у хемијском саставу површине мерећи разлике у адхезији и вискоеластичности честица присутних на површини. Прати се фазни померај осцилације полуге, који има велику осетљивост на мале промене у одређеним карактеристикама, као што су тврдоћа и еластичност материјала.

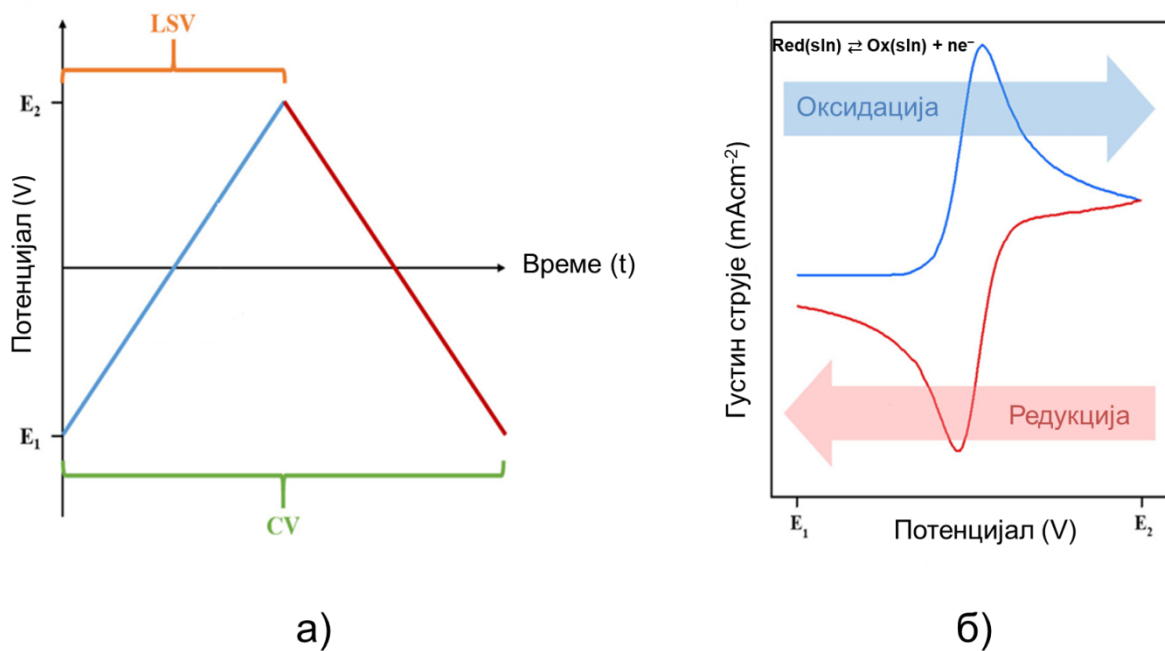
2.8.2. Циклична и линеарна волтаметрија

Технике цикличне волтаметрије, CV (енг. *Cyclic voltammetry – CV*) и линеарне волтаметрије, LSV (енг. *Linear sweep voltammetry – LSV*) спадају у најчешће коришћене класичне електрохемијске технике. На слици 2.12 је илустрован принцип цикличне и линеарне волтаметрије.

Циклична волтаметрија се користи за електрохемијску карактеризацију површине, углавном као почетна метода испитивања. Основни принцип цикличне волтаметрије заснива се на промени потенцијала радне електроде, током времена t , константном брзином v , између одређених вредности потенцијала E_1 и E_2 , па у супротном смеру до почетне вредности потенцијала E_1 , како је то приказано на слици 2.12а. У случају када се потенцијал радне електроде у току времена мења само између вредности потенцијала E_1 и E_2 (слика 2.12а), константном брзином v , коришћена техника се назива линеарна волтаметрија. Као одговор се добија зависност струје од електродног потенцијала, а добијени волтамограми се обично приказују као зависност густине струје од потенцијала. Облик цикличног волтамограма, односно број, величина, као и положај струјних пикова указују на реверзибилност и механизам реакције. На основу цикличног волтамограма могуће је одредити потенцијал на коме реакција почиње да се одиграва, који су ступњеви у механизму реакције присутни, електрохемијски ступњеви или хемијски ступњеви реакције, као и њихов редослед. Такође, могуће је одредити да ли су реагујуће врсте растворене у електролиту или адсорбоване на електроди, као и који је тип адсорпције присутан. Изглед типичног цикличног волтамограма је приказан на слици 2.12б [249].

За основну повратну реакцију у којој учествује само врста Red: $\text{Red (sln)} \rightleftharpoons \text{Ox (sln)} + ne^-$, на цикличном волтамограму приказаном на слици 2.12б, у анодном правцу се одиграва оксидација врсте Red, којој одговара анодни струјни пик, док у супротном смеру односно катодном правцу, долази до редукције врсте Ox, којој одговара катодни струјни пик. Уопштено, карактеристични параметри цикличног волтамограма су: густина струје анодног и катодног пика, $j_{p,a}$, $j_{p,k}$, као и потенцијали анодног и катодног пика $E_{p,a}$, $E_{p,k}$ [250–252].

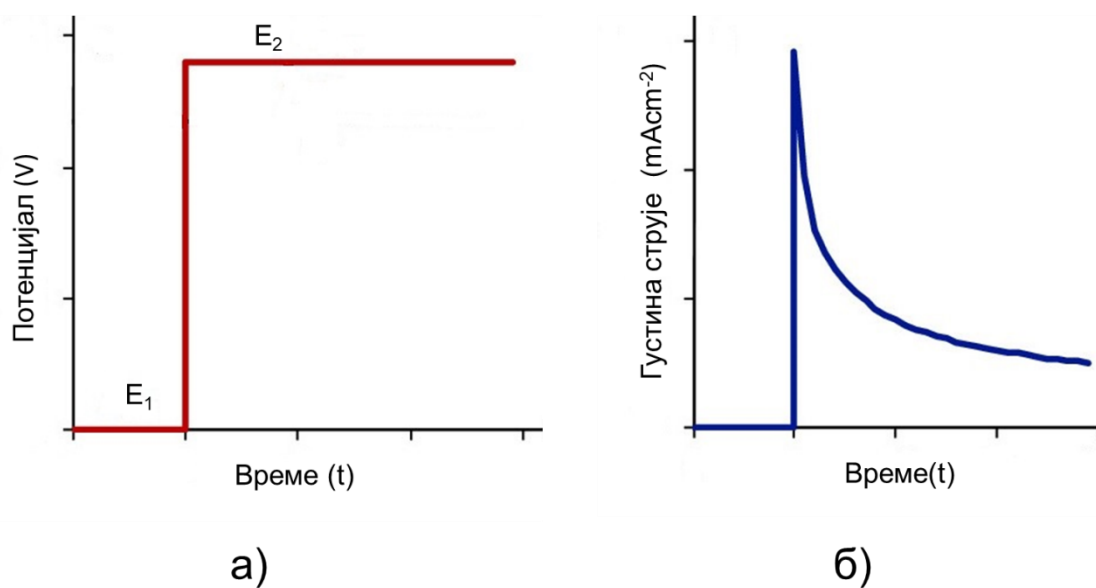
У овој дисертацији, циклична волтаметрија је коришћена за електрохемијску карактеризацију испитиваних електрода у одговарајућим растворима за таложење, као и у основним електролитима, док је линеарна волтаметрија коришћена у циљу добијања поларизационих криви за реакцију редукције кисеоника.



Слика 2.12. Циклична и линеарна волтаметрија: а) промена потенцијала радне електроде са временом; б) циклични волтамограм [преузето из 249].

2.8.3. Хроноамперометрија

Метода хроноамперометрије је нашироко коришћена метода у електрохемији услед њене једноставности (припреме и анализе). На слици 2.13 је приказан принцип хроноамперометријске методе.



Слика 2.13. Принцип хроноамперометријске методе: а) улазни сигнал; б) излазни сигнал [преузето из 253].

Метода хроноамперометрије представља потенциостатску методу која се заснива на томе да се радној електроди наметне константни потенцијал при чему се мери струја у функцији од времена. Добијени резултати мерења се приказују као зависност густине струје од времена а добијена крива се назива хроноамперометријска крива или хроноамперограм, како је представљено на слици 2.136 [253].

У мирном електролиту, као одговор на промену потенцијала, електрохемијски активне врсте ће дифундовати на површину радне електроде као функција примењеног потенцијала. На почетку промене пулса потенцијала са почетне вредности E_1 (потенцијал на коме се не одиграва никаква реакција на електроди) на неку другу вредност потенцијала E_2 , струја која произилази из флуksа јона до површине електроде, доводи до раста капацитивне струје, која затим брзо опада, како би се избалансирала та промена потенцијала. Концентрација електрохемијски активних врста у близини површине електроде опада са растојањем од електроде и долазак врста на површину је ограничен дифузијом, стога Фарадејска струја близу површине електроде опада током времена како се достигне граница транспорта масе. Ове струје дају типичну опадајућу криву, која је описана Котреловом једначином [254].

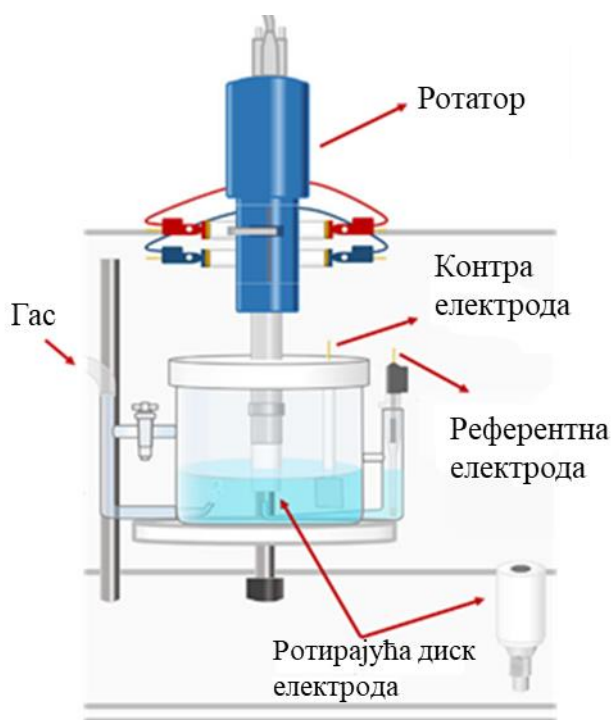
Метода хроноамперометрије је у овој дисертацији коришћена за електрохемијско таложење Au, Pd и Pt наночестица на электроду од стакластог угљеника, применом различитих константних потенцијала, у току различитих времена. Посматрањем промене вредности густине струје са временом може се закључити како се реакција таложења одиграва.

2.8.4. Метода ротирајуће диск електроде

Метода ротирајуће диск електроде, RDE спада у хидродинамичке методе које укључују конвективан транспорт масе од и према електроди, ротирањем електроде. Једна од најважнијих предности хидродинамичких метода је та да брзина конвективног преноса масе ка електроди по величини превазилази кинетику процеса дифузије. То доводи до тога да је релативни допринос преноса масе укупној кинетици процеса много мањи него у случају прости дифузије код стационарних електрода, што је од посебног значаја код испитивања електрохемијских реакција попут реакције редукције кисеоника.

На слици 2.14 је приказан шематски приказ ротирајуће диск електроде који се састоји од класичне електрохемијске ћелије и ротатора у који се поставља радна електрода.

Радна електрода се састоји из глатке кружне цилиндричне електроде која је утиснута у непроводни материјал (углавном од тефлона или епокси смоле), а само је површина пресека изложена електролиту. Мерења се изводе тако што радна електрода постављена вертикално, ротира око своје вертикалне осе различитим брзинама. Са повећањем брзине обртаја долази до интензивнијег транспорта реактанта ка површини електроде. Тиме долази до смањивања дебљине Нернстовог дифузионог слоја и повећавања вредности густине струје која се мери. Дакле, гранична дифузиона струја директно зависи од брзине ротирања радне електроде. Са повећањем брзине ротирања радне електроде долази до смањивања дебљине дифузионог слоја и пораста граничне дифузионе струје као и проширивања Тафелове области потенцијала.



Слика 2.14. Шематски приказ радне поставке ротирајуће диск електроде [преузето из 255].

Помоћу ротирајуће диск електроде се врши испитивање каталитичке активности. Ротирањем радне електроде долази до кретања електролита у приелектродном слоју и успоставља се равномеран доток масе по целој површини радне електроде. Техника линеарне волтаметрије се користи у циљу добијања поларизационих кривих. Умањује се утицај преноса масе кроз електролит, и омогућава се израчунавање кинетичких параметара при спором преносу електрона у условима мешовите, односно активационо – дифузионе контроле. Као резултат мерења, приказује се зависност густине струје од електродног потенцијала, односно поларизациона крива.

Анализом поларизационих кривих у области активационе и мешовите контроле могу се добити подаци на основу којих се конструишу Тафелови и Кутецки – Левич (К–L) дијаграми, редно. Даље, на основу добијених података као што су вредност Тафеловог нагиба, укупан број размењених електрона, линеарност и паралелност К–L дијаграма, може се стећи увид у механизам реакције редукције кисеоника.

Тафелов дијаграм се може дефинисати као функција потенцијала од кинетичке густине струје и графички се може представити као зависности E од логаритма j_k .

Кутецки – Левич једначина помоћу које се анализирају добијени RDE подаци дата је следећим изразом:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_l} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.51)$$

где је j измерена густина струја, j_k и j_l су кинетичка и гранична дифузиона густина струја, редом, ω је брзина ротирања (rad s^{-1}).

B је константа која се може изразити као:

$$B = 0,62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (2.52)$$

где је n укупан број размењених електрона, F је Фарадејева константа, C_{O_2} је растворљивост кисеоника, D_{O_2} је коефицијент дифузије кисеоника и ν је кинематичка вискозност електролита.

К–L дијаграм се представља као зависност реципрочне вредности густине струје ($1/j$) у функцији реципрочне вредности квадратног корена брзине ротирања ($\omega^{-1/2}$) [250]. Коришћењем експерименталне вредности нагиба, $1/B$, може се израчунати укупан број размењених електрона помоћу једначине (2.52).

Кинетичка густина струје се може израчунати директно из израза који добијамо преуређивањем К–L једначине. Кинетичка струја из једначине (2.51) се може изразити као:

$$j_k = \frac{j}{\left(1 - \frac{j}{j_l}\right)} \quad (2.53)$$

Када знамо вредност кинетичке струје, специфична активност (енг. *specific activity* – SA) се може израчунати као однос кинетичке струје и електрохемијски активне површине [256,257]:

$$SA = \frac{i_k}{ECSA} \quad (2.54)$$

Електрохемијски активна површина (енг. *electrochemically active surface area* – ECSA) за PGM катализаторе може се одредити из редукционог пика оксида, адсорпционог/десорпционог пика водоника, или оксидационог пика адсорбованог монослоја угљен – монооксида.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

У оквиру експерименталног дела биће дат опис припреме радних електрода и коришћених техника за испитивање морфологије површине електрода и електрохемијску карактеризацију, као и за испитивање електрокаталитичких особина за електрохемијску редукцију кисеоника.

Испитивање морфологије површине вршено је микроскопијом атомских сила док су за електрохемијску карактеризацију и испитивање електрокаталитичких особина за реакцију редукције кисеоника коришћене стандардне електрохемијске технике цикличне волтаметрије и линеарне волтаметрије са ротирајућом диск електродом.

3.1. Припрема радних електрода

Као радна електрода коришћена је диск електрода од стакластог угљеника, GC пречника 5 mm, утиснута у тефлонски носач, на коју су електрохемијским поступком таложене честице злата, паладијума и платине. У циљу добијања биметалних електрода, добијене електроде Au/GC и Pt/GC су даље модификоване спонтаним таложењем наночестица паладијума.

Пре сваког експеримента GC електрода је механички полирана силикон–карбид брусним папиром гранулације p2400 и p4000, затим, воденом суспензијом Al₂O₃ различите величине честица (1 μm, 0,3 μm, 0,05 μm), на подлози за полирање. Између сваког корака полирања електрода је детаљно испирана ултра чистом водом (Millipore, отпорности 18 MΩ cm). На крају, уроњена електрода у Millipore води је третирана у ултразвучном купатилу (три пута по три минута) ради уклањања остатака абразивног средства. Након механичког полирања, површина GC електроде је електрохемијски активирана циклизирањем у области потенцијала од 0,00 V до 1,20 V у односу на реверзибилну водоничну электроду (RHE) у деаерисаном 0,1 M HClO₄ раствору и у области потенцијала од 0,15 V до 1,35 V (vs. RHE) у 0,1 M NaOH раствору. Како би били сигурни да је површина GC електроде чиста и да нема заосталих честица Au, Pd или Pt из претходних експеримената, снимани су циклични волтамограми у области потенцијала од -0,10 V до 1,50 V (vs. RHE) у 0,1 M HClO₄ раствору, и од 0,05 V до 1,65 V (vs. RHE), у 0,1 M NaOH раствору.

3.1.1. Електрохемијско таложење

Електрохемијско таложење извођено је методом хроноамперометрије. Честице злата, паладијума и платине таложене су из раствора соли који су садржали јоне Au, Pd и Pt, редом, на различитим задатим потенцијалима током различитих изабраних времена. Тако добијене електроде су испиране Millipore водом.

3.1.2. Спонтано таложење

Спонтано таложење вршено је урањањем претходно добијених Au/GC и Pt/GC електрода, у раствор који је садржао јоне Pd, током изабраних времена, на потенцијалу отвореног кола. По израњању из раствора, електроде су испиране Millipore водом како би се прекинуо процес спонтаног таложења.

3.2. Карактеризација радних електрода

Микроскопија атомских сила коришћена је за испитивање морфологије површина радних електрода док је за електрохемијску карактеризацију коришћена техника цикличне волтаметрије. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника и електрокаталитичке активности вршено је коришћењем ротирајуће диске електроде техником линеарне волтаметрије.

3.2.1. Испитивање морфологије површине микроскопијом атомских сила

Микроскопија атомских сила Au/GC, PdAu/GC и Pd/GC електрода вршена је користећи Multimode Quadrex SPM (Veeco Instruments, Inc.) са силиконским типом (Tip Vista, T190R-25, 190 kHz са пречником мањим од 10 nm) коришћењем тапкајућег режима. У случају испитивања Pt/GC и PdPt/GC електрода, микроскопија атомских сила вршена је користећи Micro 40 (NT-MDT) AFM-а са силиконским типом.

Истовремено је снимана топографија површине односно топографска слика и фазна слика испитиваног узорка. Топографија површине нам даје увид у стање површине, храпавост као и расподелу и величину острва наночестица на испитиваним електродама. Фазна слика даје увид у хемијски састав и могуће је разликовати присуство више хемијских компоненти.

За обраду резултата коришћен је програм WSxM [258] који омогућава процену латералне величине и висине исталожених наночестица, покривеност подлоге депозитом као и храпавост површине.

3.2.2. Електрохемијска карактеризација техником цикличне волтаметрије

Електрохемијска карактеризација испитиваних електрода вршена је техником цикличне волтаметрије у 0,1 М HClO₄ и 0,1 М NaOH растворима. Сви електрохемијски експерименти су урађени на собној температури. Коришћена је ћелија са три електроде. Као контра електрода коришћена је Pt жица, док је као референтна електрода коришћена Ag/AgCl (3М KCl) електрода. Као радне електроде коришћене су GC, Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC електроде. Сви потенцијали су прерачунати у односу на реверзибилну водоничну електроду (RHE) користећи Нернстову једначину:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl, 3M KCl} + RT/zF \times pH + E^{\ominus}_{Ag/AgCl, 3M KCl} = E_{Ag/AgCl, 3M KCl} + 0,0592 \times pH + 0,209V$$

где је $E_{Ag/AgCl, 3M KCl}$ вредност измереног потенцијала, $E^{\ominus}_{Ag/AgCl, 3M KCl}$ је стандардни потенцијал Ag/AgCl, 3М KCl електроде у односу на стандардну водоничну електроду (SHE) на 25°C и износи 0,209 V.

Члан RT/zF састоји се из гасне константе, R , температуре, T , броја размењених електрона, z , и Фарадејеве константе, F и износи 0,0592 V. На основу наведеног, прерачуната вредност

потенцијала за раствор 0,1 М HClO₄ (pH 1) износи $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl, 3M KCl} + 0,268 \text{ V}$, док је за раствор 0,1 М NaOH (pH 13) та вредност $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl, 3M KCl} + 0,979 \text{ V}$.

Сва електрохемијска мерења изведена су на бипотенциостату Pine Instruments AFCBP1. Брзина промене потенцијала при којој су снимани сви волтамограми износила је 50 mV s^{-1} . Густина струје изражена је у односу на геометријску површину радних електрода $0,196 \text{ cm}^2$.

3.3. Испитивање електрокаталитичке активности радних електрода за електрохемијску редуkcију кисеоника

За испитивање реакције редуkcије кисеоника и електрокаталитичке активности радних електрода је коришћена техника линеарне волтаметрије са ротирајућом диск електродом. Поларизационе криве су снимане у 0,1 М HClO₄ и 0,1 М NaOH растворима засићеним кисеоником, у катодном правцу за пет различитих брзина ротирања. Код испитивања електрода које су садржале Pd и Pt наночестице, пре сваког мерења електроде су држане одређено време на одабраним потенцијалима како би се исталожене честице Pd и Pt јаче везале за подлогу и редуковале до металног стања. У случају PdAu/GC електроде, одабрани потенцијал је био 0,20 V у киселој и 0,35 V у алкалној средини, током 15 минута, и 0,10 V у киселој и 0,20 V у алкалној средини током 10 минута, у случају Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC електрода.

3.4. Коришћени раствори

Као радни раствори за карактеризацију и испитивање електрокаталитичке активности добијених електрода коришћени су 0,1 М HClO₄ и 0,1 М NaOH. За припрему ових раствора коришћена је ултра чиста киселина HClO₄ (Merck), NaOH грануле (Merck) и Millipore вода.

Коришћени раствори за електрохемијско таложење били су $10^{-4} \text{ M HAuCl}_4 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $10^{-4} \text{ M PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $10^{-4} \text{ M PdCl}_2 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $10^{-4} \text{ M H}_2\text{PtCl}_6 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, док је за спонтано таложење коришћен раствор $1\text{mM PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. За припрему раствора за таложење коришћене су соли HAuCl₄(aq) (MaTeck GmbH), PdSO₄ × 2H₂O (Alfa Aesar), PdCl₂ (Alfa Aesar) и H₂PtCl₆ (Alfa Aesar), као и ултрачиста киселина H₂SO₄ (Merck) и Millipore вода.

Током извођења електрохемијских мерења, раствори су били деаерисани 99.9995 % N₂ (Messer), или засићени 99.9995 % O₂ (Messer).

У 0,1 М HClO₄ раствору, растворљивост кисеоника (C_{O_2}) је $1,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [259], коефицијент дифузије кисеоника (D_{O_2}) је $1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [259], а кинематичка вискозност електролита (ν) износи $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [259].

Растворљивост кисеоника (C_{O_2}) у 0,1 М NaOH раствору износи $1,22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ [260], коефицијент дифузије кисеоника (D_{O_2}) је $1,90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [260], а кинематичка вискозност електролита (ν) има исту вредност као у 0,1 М HClO₄ раствору, $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [259].

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У оквиру овог дела дисертације биће приказани и дискутовани резултати припреме радних електрода, површинске и електрохемијске карактеризације, као и испитивања каталитичких особина и поређења каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника.

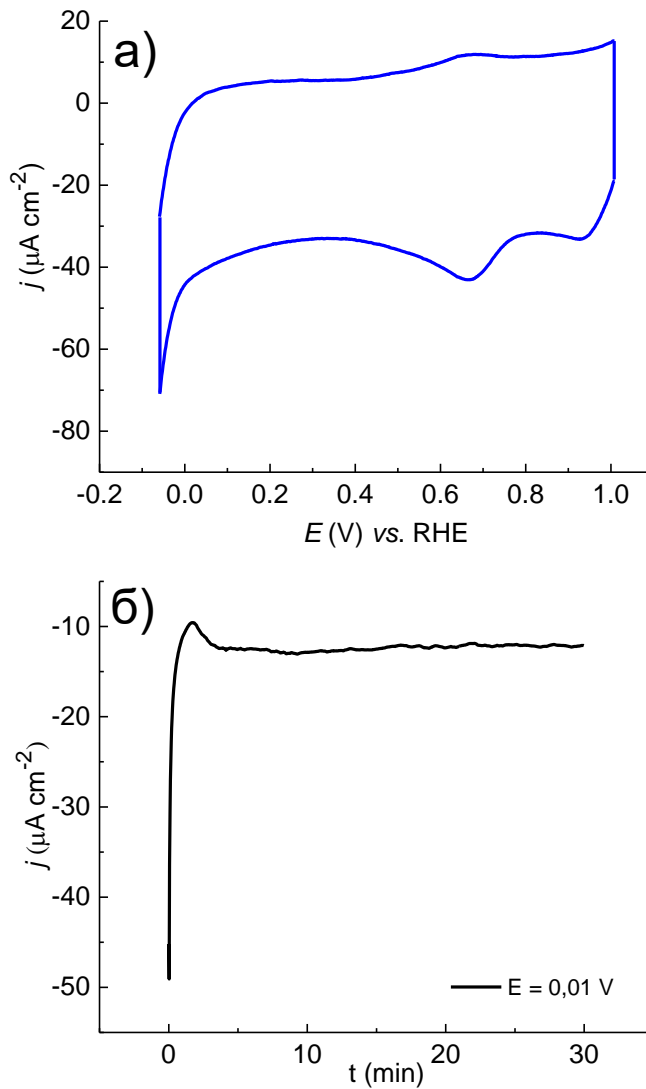
4.1. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама

4.1.1. Припрема Au/GC електрода електрохемијским таложењем

Au/GC електроде су добијене електрохемијским таложењем наночестица злата на подлогу од стакластог угљеника на константном примењеном потенцијалу коришћењем методе хроноамперометрије. Електрохемијско таложење је вршено из раствора 1×10^{-4} M HAuCl₄ + 0,5 M H₂SO₄. Да би се стекао увид и одабрао потенцијал таложења, GC електрода је прво уроњена у раствор 1×10^{-4} M HAuCl₄ + 0,5 M H₂SO₄, како би се снимила крива електрохемијског таложења цикличном волтаметријом. На слици 4.1 је приказана крива електрохемијског таложења као и одговарајућа крива хроноамперометрије. Циклични волтамограм је снимљен у катодном правцу у области потенцијала од 1,0 V до -0,07 V, као што је приказано на слици 4.1a. Горња граница од 1,0 V је изабрана како би се избегла оксидација исталоженог злата на површини GC електроде која се јавља на позитивнијим потенцијалима. На основу литературе се може претпоставити да пораст катодне струје до кога долази у виду таласа, почевши од 1,0 V ка негативнијим потенцијалима, потиче од редукције адсорбованог AuCl₄⁻ комплекса [261–263]. На потенцијалу од око 0,7 V се јавља пик који одговара редукцији Au(III) до Au(0). Електрохемијско таложење почиње да се одиграва на потенцијалу од око 0,35 V и наставља даље на негативнијим потенцијалима. Добијени резултати су у складу са претходним истраживањима [261].

Електрохемијска карактеризација и тест активности за реакцију редукције кисеоника добијених Au/GC електрода су урађени за више одабраних потенцијала таложења. Примењени различити потенцијали таложења нису показали значајну разлику у резултатима тестираних електрода. На основу тога, Au/GC електроде које ће даље бити испитане добијене су на потенцијалу таложења од 0,01 V. На основу стандардног равнотежног потенцијала за Au³⁺/Au који износи 1,40 V [264], израчунати Нернстов равнотежни потенцијал за таложење из раствора злата (10^{-4} M Au³⁺, pH = 0) износи 1,34 V. Добијена вредност значи да се процес таложења Au наночестица одиграва у OPD области таложења.

На слици 4.1б је приказана крива хроноамперометрије снимљена током 30 минута на потенцијалу таложења од 0,01 V. На почетку долази до наглог скока густине струје што је карактеристично за процес електрохемијске нуклеације [261]. Након тога, густина струје постепено опада и достиже плато, што указује на дифузиони режим [261,265]. Процес таложења се даље одиграва при константној густини струје, односно истом брзином. Након електрохемијског таложења наночестица злата на електроду од стакластог угљеника применом константног потенцијала таложења од 0,01 V и различитих времена таложења од 5, 10 и 30 минута, испитано је електрохемијско понашање добијених Au/GC електрода.

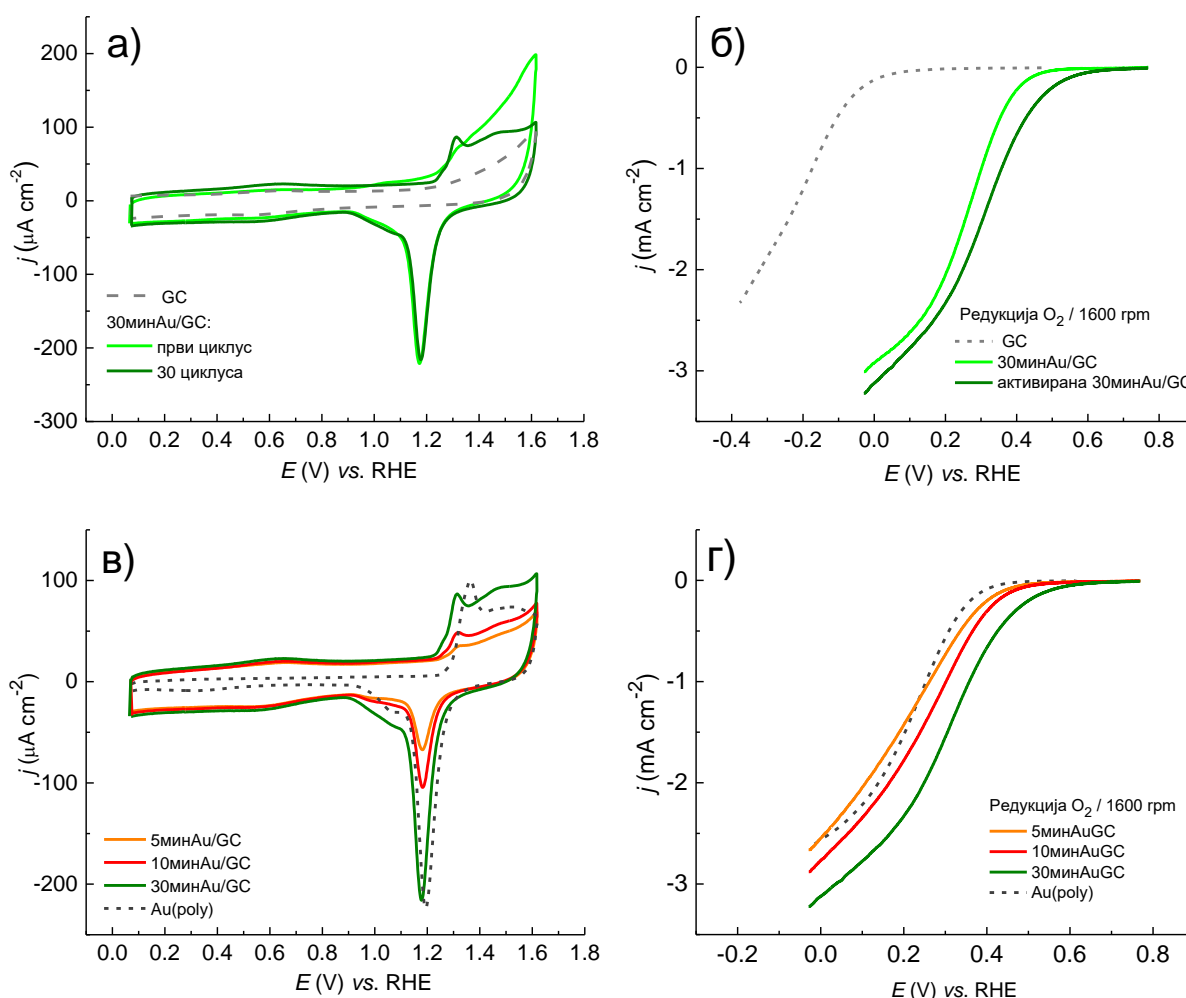


Слика 4.1. Електрохемијско таложење Au наночестица на GC електроду из раствора 10^{-4} M HAuCl_4 + 0,5 M H_2SO_4 : а) циклични волтамограм GC електроде снимљен при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} ; б) хроноамперометријска крива снимљена на потенцијалу таложења од 0,01 V током 30 минута у 10^{-4} M HAuCl_4 + 0,5 M H_2SO_4 раствору.

За електрохемијску карактеризацију коришћена је техника цикличне волтаметрије док је испитивање каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника вршено техником линеарне волтаметрије методом ротирајуће диск електроде у 0,1 M HClO_4 као што је приказано на слици 4.2. Ради поређења приказани су и циклични волтамограми чисте GC електроде као и Au(poly) електроде. Све добијене Au/GC електроде су прво електрохемијски активирани циклизирањем у области потенцијала од 0,05 V до 1,60 V у раствору 0,1 M HClO_4 , као што је приказано за 30минAu/GC електроду на слици 4.2а. Наиме, на првом цикличном волтамограму на слици 4.2а може се уочити шири двојни слој и процеси оксидације/редукције који се одигравају на исталоженим наночестицама злата. Процес оксидације наночестица злата почиње на око 1,22 V са формирањем AuOH на површини злата у раствору перхлорне киселине на којој нема адсорбованих ањона [266,267]. На потенцијалима позитивнијим од око 1,45 V, преовлађује формирање AuO. Редукција оксида се одиграва циклизирањем потенцијала у катодном правцу, са пиком редукције на 1,18 V.

Након 30 циклуса почиње да долази до изражаја пик на 1,31 V, који је повезан је са присуством површинских дефеката укључујући присуство степеница, њихову густину и оријентацију [269,269]. Повећање интензитета овог оксидационог пика је повезано са повећањем броја површинских дефеката до којих долази узастопним циклизирањем потенцијала. Такође, током циклизирања долази и до делимичне дезинтеграције и преуређивања наночестица злата, што су приметили и други аутори [134,270,271].

За исту электроду, на слици 4.2б су приказане одговарајуће поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника добијене методом ротирајуће диск електроде у раствору 0,1 M HClO₄ засићеним кисеоником, при истој брзини обртаја од 1600 обртаја по минути (eng. *Rotation per minute* – rpm). Електрохемијски активирана Au/GC електрода показује бољу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника, што је последица утицаја циклизирања на дезинтеграцију и преуређивање наночестица злата.



Слика 4.2. Електрохемијско понашање различитих Au/GC електрода у 0,1 M HClO₄ раствору: а) електрохемијска активација 30минAu/GC електроде; б) одговарајуће поларизационе криве за редукцију кисеоника; в) циклични волтамограми Au/GC електрода, добијени током различитих времена таложења; г) одговарајуће поларизационе криве. Сви волтамограми су снимани при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹.

На слици 4.2в су приказани циклични волтамограми Au(poly) и различитих Au/GC електрода добијених електрохемијским таложењем наночестица злата на потенцијалу од 0,01 V у току

5, 10 и 30 минута таложења, након електрохемијске активације. На нижим потенцијалима се може уочити шира област двојног слоја Au/GC електроде у односу на Au(poly) электроду што указује на утицај GC подлоге. При вишим потенцијалима, анодни и катодни пикови који потичу од оксидације и редукције исталожених Au наночестица на Au/GC електродама су у сагласности са карактеристичним пиковима за Au(poly) электроду. Оксидација на Au/GC електродама почиње на потенцијалу од 1,22 V, док се на потенцијалу од 1,18 V јавља главни редукциони пик. Са повећањем времена таложења сви карактеристични пикови постају израженији. Најизраженији пикови су добијени за најдуже време таложења, што значи да је највећа количина злата исталожена на GC подлогу за 30 минута. То се може видети када се упореди покривеност подлоге наночестицама злата, односно прецизније израчунавањем електрохемијски активне површине испитиваних електрода. Електрохемијски активна површина Au/GC електрода рачуната је као однос између количине наелектрисања која одговара редукцији оксида злата за Au/GC електроде и поликристалног злата, Au(poly) ($400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), нормализовано на геометријску површину GC електроде ($0,196 \text{ cm}^2$). Наелектрисања израчуната из редукционих пикова оксида злата (CV на слици 4.2в) за Au/GC електроде добијене током 5, 10 и 30 минута таложења су: $112 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $184 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и $388 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, што даје вредности електрохемијски активне површине од: $0,055 \text{ cm}^2$, $0,09 \text{ cm}^2$ и $0,19 \text{ cm}^2$, редом. Добијена вредност електрохемијски активне површине, $0,19 \text{ cm}^2$ за 30минAu/GC электроду указује да је постигнута скоро пуна покривеност подлоге наночестицама злата што је потврђено и AFM техником, што ће бити приказано у тексту испод.

На слици 4.2г су приказане одговарајуће поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника добијене након 5, 10 и 30 минута таложења злата и електрохемијског активирања. Ради поређења су приказане и поларизационе криве за GC электроду и Au(poly) электроду. Au/GC електрода добијена након 30 минута таложења показује најбољу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника, што је у складу са повећањем ECSA Au/GC електроде која је израчуната из количине наелектрисања за редукцију оксида злата. Почетни потенцијал за редукцију кисеоника на Au(poly) електроди износи 0,47 V, док је за све испитиване Au/GC електроде већи и износи 0,57 V за 5минAu/GC и 10минAu/GC електроде и око 0,67 V за 30минAu/GC электроду.

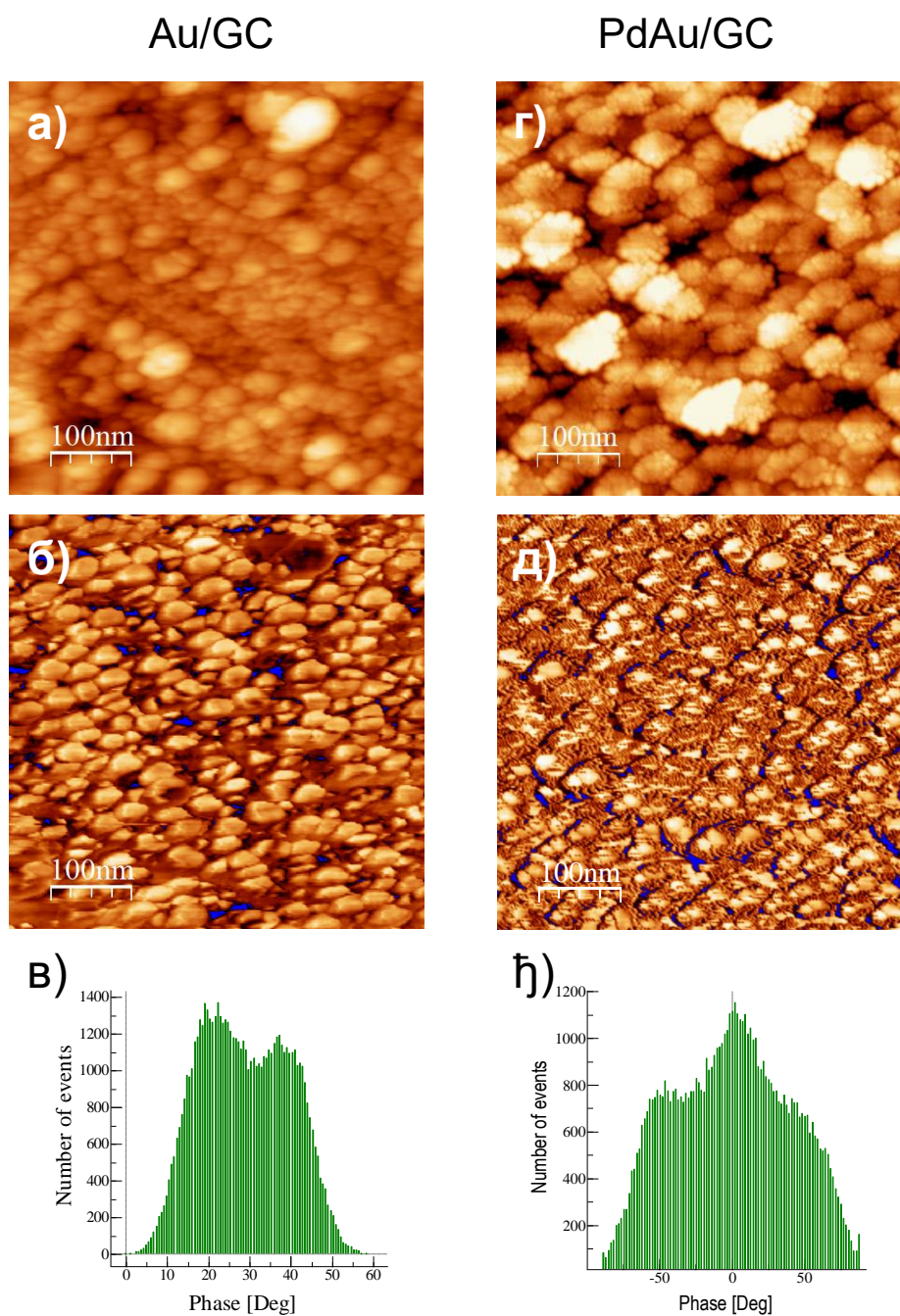
За најактивнију электроду, добијену за 30 минута таложења злата, означену са 30минAu/GC, почетни потенцијал за електрохемијску редукцију кисеоника је за око 200 mV позитивнији у односу на почетни потенцијал за Au(poly) электроду. Даље ће само та Au/GC електрода која је показала највећу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника бити детаљно испитана и коришћена за припрему PdAu/GC електрода.

4.1.2. Припрема PdAu/GC електрода спонтаним таложењем паладијума

PdAu/GC електроде су припремане урањањем најактивније Au/GC електроде у раствор за таложење $1 \text{ mM PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ током 3 и 30 минута. Прелиминарно испитивање њихове каталитичке активности указује да се спонтаним таложењем паладијума на потенцијалу отвореног кола, на претходно припремљену 30минAu/GC электроду за време таложења од 30 минута, добија PdAu/GC електрода која показује најбољу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника од свих испитиваних. Чак и након 3 минута таложења уочава се допринос додатка паладијума у каталитичкој активности. У наставку ће бити представљени резултати за PdAu/GC электроду добијену спонтаним таложењем паладијума на 30минAu/GC током 30 минута.

4.1.3 Испитивање морфологије површине Au/GC и PdAu/GC електрода микроскопијом атомских сила

Au/GC електрода добијена током 30 минута електрохемијског таложења наночестица злата на потенцијалу таложења од 0,01 V показала је највећу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника. Модификација такве електроде додатком паладијума током 30 минута спонтаног таложења на потенцијалу отвореног кола допринела је каталитичкој активности. PdAu/GC електрода показује најбољу активност за редукцију кисеоника што ће бити приказано.



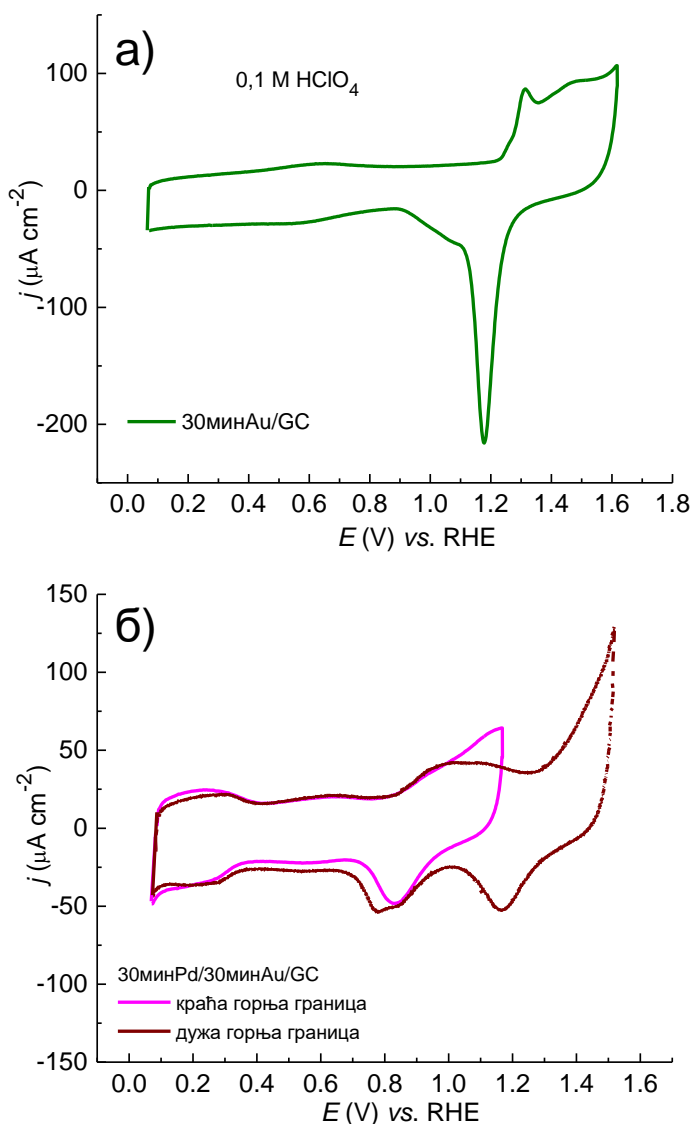
Слика 4.3. AFM слика: а) топографија површине 30минAu/GC електроде (z-скала = 20 nm); б) одговарајућа фазна слика (z-скала = 62,2 Deg); в) расподела фазног помераја; г) топографија површине 30минPd30минAu/GC elektrode (z-скала = 20 nm); д) одговарајућа фазна слика (z-скала = 77,2 Deg); ђ) расподела фазног помераја.

На слици 4.3 приказана је топографија површине и фазна AFM слика 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електрода. На топографској AFM слици, слика 4.3а, се види да се површина 30минAu/GC електроде састоји од великих острва злата са глатким ивицама распоређеним по целој GC подлози. Процењена просечна висина острва злата износи 8,5 nm (што је приближно 35 монослојева Au), док је просечна храпавост површине 1,9 nm. Фазна AFM слика, слика 4.3б, показује да покривеност GC подлоге острвима злата износи (93 ± 2) %. Расподела фазног помераја, слика 4.3в, указује да се 30минAu/GC електрода састоји од две различите хемијске компоненте. Топографија површине 30минPd30минAu/GC електроде приказана на слици 4.3г, показала је да су острва PdAu већа, са неравним и испуцалим ивицама. Просечна висина острва је 7,4 nm и нижа је у односу на појединачна Au острва што указује да се таложење паладијума одиграва претежно по њиховим ивицама. Просечна храпавост површине 30минPd30минAu/GC електроде износи 2,9 nm, што је већа вредност у односу на храпавост површине 30минAu/GC електроде. Са одговарајуће фазне AFM слике, слика 4.3д, процењена покривеност површине износи (98 ± 2) %. Фазна расподела, слика 4.3ђ, указује да се PdAu/GC електрода састоји од три различите хемијске компоненте, што се у овом случају односи на угљеник, злато и паладијум.

4.1.4. Електрохемијска карактеризација Au/GC и PdAu/GC електрода техником цикличне волтаметрије

На слици 4.4 су приказани циклични волтамограми 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електрода снимљени у киселој средини. На слици 4.4а је приказан циклични волтамограм 30минAu/GC електроде, снимљен у области потенцијала од 0,05 V до 1,60 V, у деаерисаном раствору 0,1 M HClO₄. Шира област двојног слоја указује на утицај GC подлоге. Процес оксидације започиње на потенцијалу од око 1,22 V и претходи му специфична адсорпција OH⁻ јона на нижим потенцијалима, слично као и на Au(poly) електроди [267]. На потенцијалу од око 1,31 V јавља се оштар пик који потиче од формирања AuOH, уз измену једног електрона. На вишим потенцијалима долази до постепене измене другог електрона и формирања AuO оксида. Главни редукциони пик се јавља на потенцијалу од око 1,18 V. На нижим потенцијалима може се уочити талас налик рамену редукционог пика који је присутан и на Au (poly) електроди (слика 4.2в) и потиче од редукције специфично адсорбованих OH⁻ јона [267].

На слици 4.4б су приказана два циклична волтамограма 30минPd30минAu/GC електроде са различитом горњом границом потенцијала. Први волтамограм је снимљен у области потенцијала од 0,05 V до 1,15 V где долази само до оксидације/редукције наночестица паладијума односно пре почетка оксидације наночестица злата. Након постепеног отварања горње границе потенцијала, како би се пратила оксидација/редукција и паладијума и злата, снимљен је и приказан други циклични волтамограм у области потенцијала од 0,05 V до 1,50 V. На оба волтамограма, на нижим потенцијалима се може уочити процес адсорпције/десорпције водоника који је карактеристичан за паладијум, чиме се потврђује његово присуство. Отварање горње границе потенцијала омогућава праћење процеса оксидације и редукције и паладијума и злата. Горња граница потенцијала од 1,50 V је изабрана како би се избегао почетак реакције издвајања кисеоника, која се јавља на позитивнијим потенцијалима.

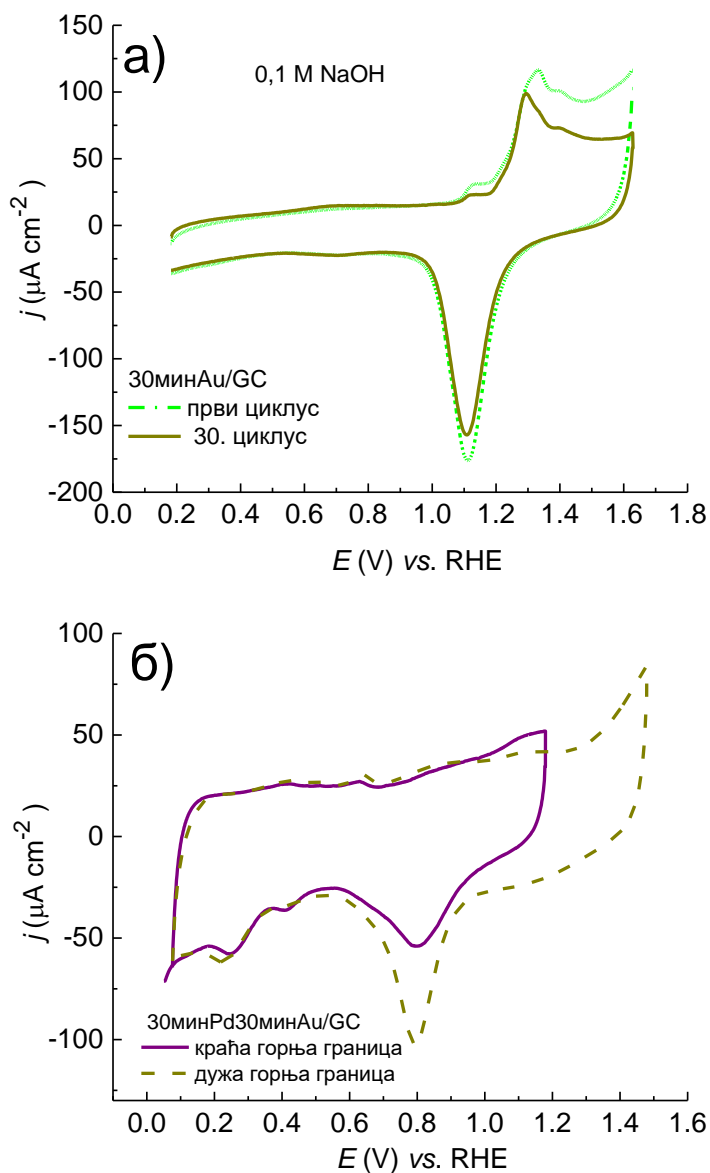


Слика 4.4. Циклични волтамограми 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електрода снимани у 0,1 М HClO₄ раствору, при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹: а) 30минAu/GC електрода; б) 30минPd30минAu/GC електрода.

Циклични волтамограми показују два одвојена редукциона пика који потичу од редукције оксида паладијума на потенцијалу од око 0,83 V и редукције оксида злата на потенцијалу од 1,18 V. Смањење густине струје пикова оксидације/редукције паладијума и адсорпције/десорпције водоника, до кога долази на потенцијалу од 1,52 V, указује да долази до делимичног растварања паладијума на вишим потенцијалима [272]. Процес оксидације паладијума почиње на потенцијалу од око 0,77 V док се главни редукциони пик јавља на потенцијалу од 0,83 V.

На слици 4.5. су приказани циклични волтамограми 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електрода у алкалној средини. Као и у киселој средини, 30минAu/GC електрода је прво електрохемијски активирана циклизирањем у деаерисаном раствору 0,1 М NaOH у области потенцијала од 0,20 V до 1,65 V. Први и последњи циклус је приказан је на слици 4.5а. Промене у анодном делу потичу од повећања броја површинских дефеката и преуређивања наночестица злата као што је већ описано (слика 4.2а).

Циклични волтамограм 30минAu/GC електроде има све карактеристичне оксидационо/редукционе пикове као за поликристално злато у алкалној средини [273, 274]. На нижим потенцијалима област двојног слоја је шира, што указује на утицај GC подлоге. У предоксидационој области, којој одговара област потенцијала од 0,48 V до 1,18 V, долази до специфичне адсорпције/десорпције OH⁻ јона, што је карактеристично за Au(poly) површину [266,144]. На потенцијалу од око 1,13 V почиње формирање AuOH и наставља се на вишим потенцијалима са појавом главног пика оксидације на потенцијалу од 1,28 V. На потенцијалу од 1,11 V долази до појаве главног редукционог пика.



Слика 4.5. Циклични волтамограми 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електроде снимани у 0,1 M NaOH раствору при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹: а) 30минAu/GC електрода; б) 30минPd30минAu/GC електрода.

На слици 4.5б су приказани циклични волтамограми исте 30минPd30минAu/GC електроде у деаерисаном раствору 0,1 M NaOH. Први волтамограм је сниман у области потенцијала од 0,10 V до 1,20 V где долази само до процеса оксидације/редукције паладијума. Други

волтамограм је сниман у области потенцијала од 0,10 V до 1,50 V, где долази до оксидације/редукције паладијума и почетка оксидације злата, која се јавља на позитивнијим потенцијалима. Поред потврде присуства паладијума на основу редукционог пика на оба волтамограма, на нижим потенцијалима уочавају се карактеристични пикови за процес адсорпције/десорпције водоника који се јављају на површини паладијума. Процес оксидације почиње на потенцијалу од око 0,58 V са појавом пика слабог интензитета на 0,62 V, који потиче од PdOH_{ads}, и наставља се на вишим потенцијалима са формирањем виших оксида паладијума. Главни редукциони пик се јавља на потенцијалу од 0,80 V, што је близу вредности од 0,78 V добијеној за поликристални паладијум у раствору 0,1 M NaOH [26]. Електрохемијски активна површина за 30минPd30минAu/GC електроду је израчуната као однос између протеклог наелектрисања током редукције PdO оксида за 30минPd30минAu/GC електроду и Pd(poly) електроду (424 μC/cm²) [27]. Количина наелектрисања израчуната из оксидо/редукционих пикова са цикличних волтамограма на сликама 4.4 и 4.5 за 30минPd30минAu/GC електроду, износи 130 μC cm⁻², што даје вредност електрохемијски активне површине од 0,06 cm².

4.1.5. Електрохемијска редукција кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама

Због нестабилности, односно делимичног растварања наночестица злата у киселој средини, при промени брзине ротирања долази до преклапања LSV кривих за реакцију редукције кисеоника. Такође, због делимичног растварања паладијума, преклапање LSV кривих постаје још израженије након додатка паладијума. Због тога, није било могуће урадити детаљну кинетичку анализу, и биће приказано само поређење каталитичке активности испитиваних електрода при једној истој брзини ротирања. У случају испитивања редукције кисеоника у алкалној средини не долази до растварања депозита и преклапања поларизационих кривих, те је могуће извршити детаљну кинетичку анализу.

4.1.5.1. Електрохемијска редукција кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама у раствору 0,1 M HClO₄

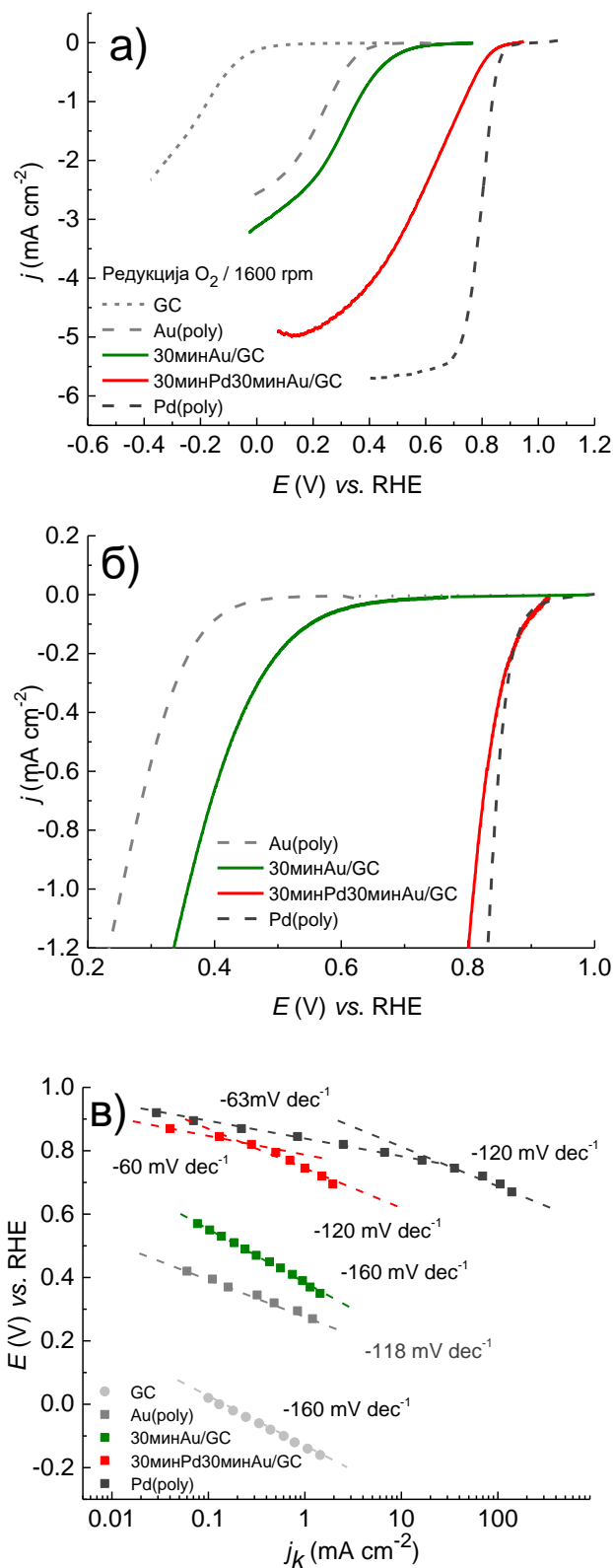
На слици 4.6. су приказане поларизационе криве 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електрода и одговарајући Тафелови дијаграми.

Поларизационе криве снимљене у 0,1 M HClO₄ раствору засићеним кисеоником, при брзини ротирања од 1600 обртаја по минути су приказане на слици 4.6а. Ради поређења, су приказане и поларизационе криве GC, Au(poly) и Pd(poly) електрода. Густине струја су дате у односу на геометријску површину GC електроде. Поларизациона крива за Pd(poly) електроду је узета из литературе [26].

На слици 4.6б је приказана област активационе контроле, а густине струја су дате у односу на електрохемијски активну површину.

Почетни потенцијал за редукцију кисеоника на 30минAu/GC електроди је 0,67 V, док за 30минPd30минAu/GC електроду почетни потенцијал износи 0,92 V, што одговара вредности која је добијена за поликристални паладијум у раствору перхлорне киселине [26]. Позитивни померај у почетном потенцијалу од 250 mV указује да је додаток паладијума Au/GC

електроди допринео значајном побољшању каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника.



Слика 4.6. Поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника на GC, Au(poly), 30минAu/GC, 30минPd30минAu/GC и Pd(poly) електродама у 0,1 М $HClO_4$ раствору: а) густине струје су дате у односу на геометријску површину GC електроде; б) за

област активационе контроле, густине струје су дате у односу на електрохемијски активну површину; в) одговарајући Тафелови дијаграми. Брзина промене потенцијала је била 50 mV s^{-1} .

На слици 4.6в су приказани одговарајући Тафелови дијаграми. Пошто је GC електрода слаб и лош катализатор за реакцију редукције кисеоника, реакција се одиграва споро, малом брзином, а добијена већа вредност Тафеловог нагиба од -160 mV/dec је очекивана. Иста вредност Тафеловог нагиба од -160 mV/dec је добијена за 30минAu/GC електроду. За Au(poly) електроду, добијени Тафелов нагиб износи -118 mV/dec , па се висока вредност Тафеловог нагиба добијена за 30минAu/GC електроду приписује утицају GC подлоге. Иако је на основу почетних потенцијала каталитичка активност ове електроде знатно побољшана у поређењу са активношћу Au(poly) електроде, вредност Тафеловог нагиба указује да се реакција и даље одиграва споро односно малом брзином.

Додатком паладијума на 30минAu/GC електроду, долази до пораста брзине реакције на 30минPd30минAu/GC електроди што се огледа у мањим Тафеловим нагибима. Добијене су две вредности Тафеловог нагиба за 30минPd/30минAu/GC електроду, за различите области потенцијала због различитог оксидационог стања паладијума. Редукција кисеоника почиње на потенцијалу где је паладијум делимично оксидован и наставља да се одиграва на негативнијим потенцијалима, уз истовремену редукцију Pd оксида до металном стању. Стога, вредност Тафеловог нагиба од -60 mV dec^{-1} одговара вишим, док вредност од -120 mV dec^{-1} одговара нижим потенцијалима. Промена у нагибу обично подразумева промену ступња који одређује укупну брзину реакције, међутим у овом случају, и у активационој и у мешовитој области потенцијала измена првог електрона је ступањ који одређује укупну брзину реакције. Добијене вредности су у сагласности са резултатима добијеним на различитим катализаторима на бази паладијума, од поликристалног паладијума [26] до Pd наночестица на подлози од злата [155], или различитих угљеничних подлога [181,275].

Стога, иако механизам за реакцију редукције кисеоника може бити исти, кинетика зависи од површинског стања електроде. У литератури [276] је детаљно анализирано значење Тафеловог нагиба у зависности од различитих фактора који утичу на површинско стање као и утицај електродног потенцијала на механизам реакције редукције кисеоника.

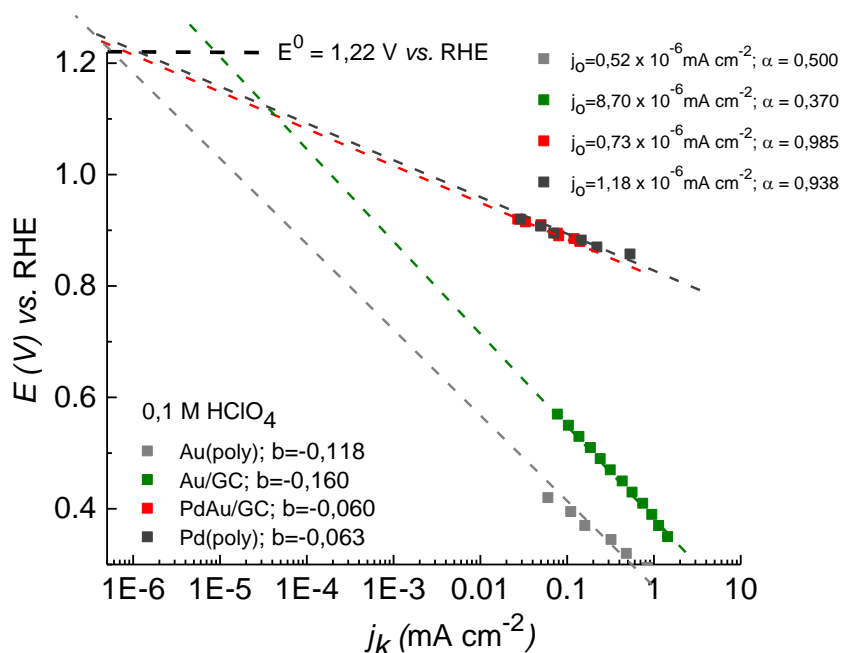
Како би се стекао бољи увид у кинетику, екстраполацијом Тафеловог дијаграма се могу добити одговарајући кинетички параметри. Тако је густина струје измене, j_0 добијена из Тафеловог дијаграма, екстраполацијом густине струје до пресека са равнотежним потенцијалом за редукцију кисеоника (vs. RHE) како је то приказано на слици 4.7.

Директна редукција уз измену четири електрона, у којој је O_2 редукован до два молекула H_2O , дата је једначином 2.23 у теоријском делу ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\ominus = 1,23 \text{ V}$, где је, E^\ominus стандардни потенцијал (за $1 \text{ M} [\text{H}^+]$, $\text{pH}=0$) vs. SHE [277]). Корекцијом за $0,1 \text{ M HClO}_4$ ($\text{pH}=1.1$), користећи Нернстову једначину, добија се вредност равнотежног потенцијала од $1,17 \text{ V vs. SHE}$, односно $1,22 \text{ V vs. RHE}$.

Специфична активност за реакцију редукције кисеоника на датом потенцијалу је рачуната према једначини 2.54 која је дата у теоријском делу.

Привидни коефицијент преноса, α , је израчунат из Тафеловог нагиба по једначини:

$$\alpha = 2.3 \frac{RT}{bF} = 0.0591/b \quad (4.1)$$



Слика 4.7. Екстраполација Тафеловог дијаграма за Au(poly), 30минAu/GC, 30минPd30минAu/GC и Pd(poly) електроду у 0,1 М HClO₄ раствору.

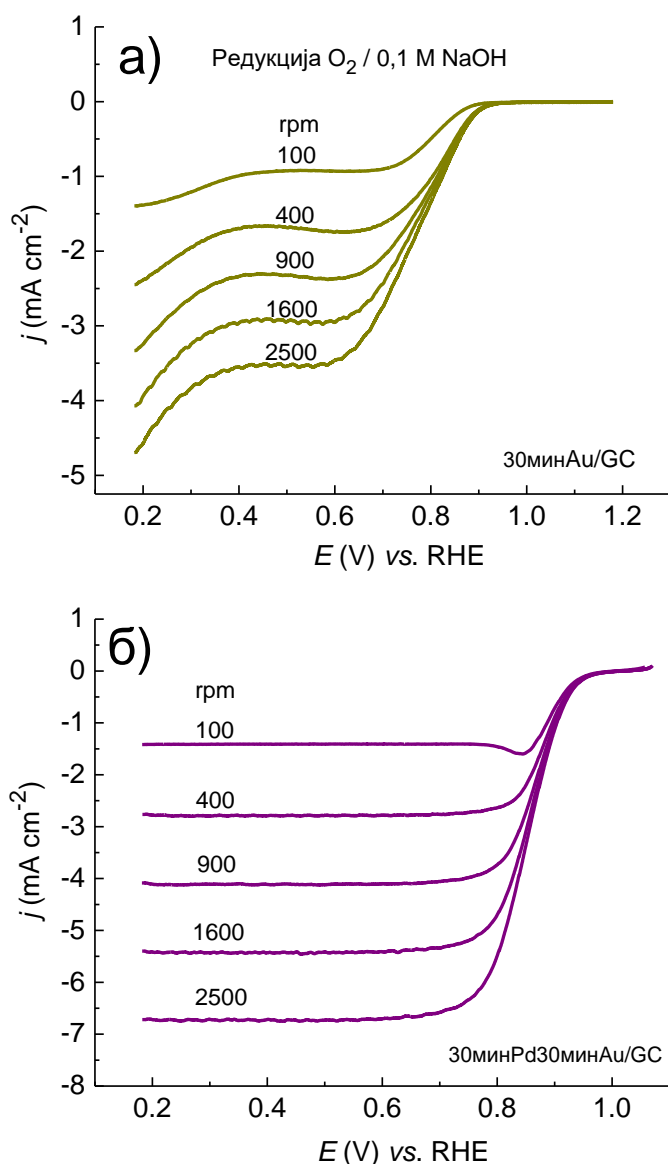
У табели 4.1 су приказане вредности потенцијала полуталаса ($E_{1/2}$), специфичне активности (SA) на потенцијалу од 0,90 V као и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника 30минAu/GC, 30минPd30минAu/GC, Au (poly) и Pd(poly) електрода у 0,1 М HClO₄ раствору, одређени из поларизационих кривих које су снимљене при брзини ротирања од 1600 обртаја у минути.

Табела 4.1. Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Au(poly), 30минAu/GC, Pd(poly) и 30минPd30минAu/GC електродама у 0,1 М HClO₄ раствору.

| Катализатор | $E_{1/2}$ (V) | SA на 0.90 V (mA cm ⁻²) | Тафелов нагиб (mV dec ⁻¹) | | $j_0 / 10^{-6}$ (mA cm ⁻²) | α |
|-------------------|---------------|--|---|-----------|---|----------|
| | | | I област | II област | | |
| Au(poly) | 0,210 | -0,002 | -118 | - | 0,52 | 0,500 |
| 30минAu/GC | ~0,310 | -0,002 | -160 | - | 8,70 | 0,370 |
| Pd(poly) | 0,800 | -0,050 | -63 | -120 | 1,18 | 0,938 |
| 30минPd30минAu/GC | 0,600 | -0,050 | -60 | -120 | 0,73 | 0,985 |

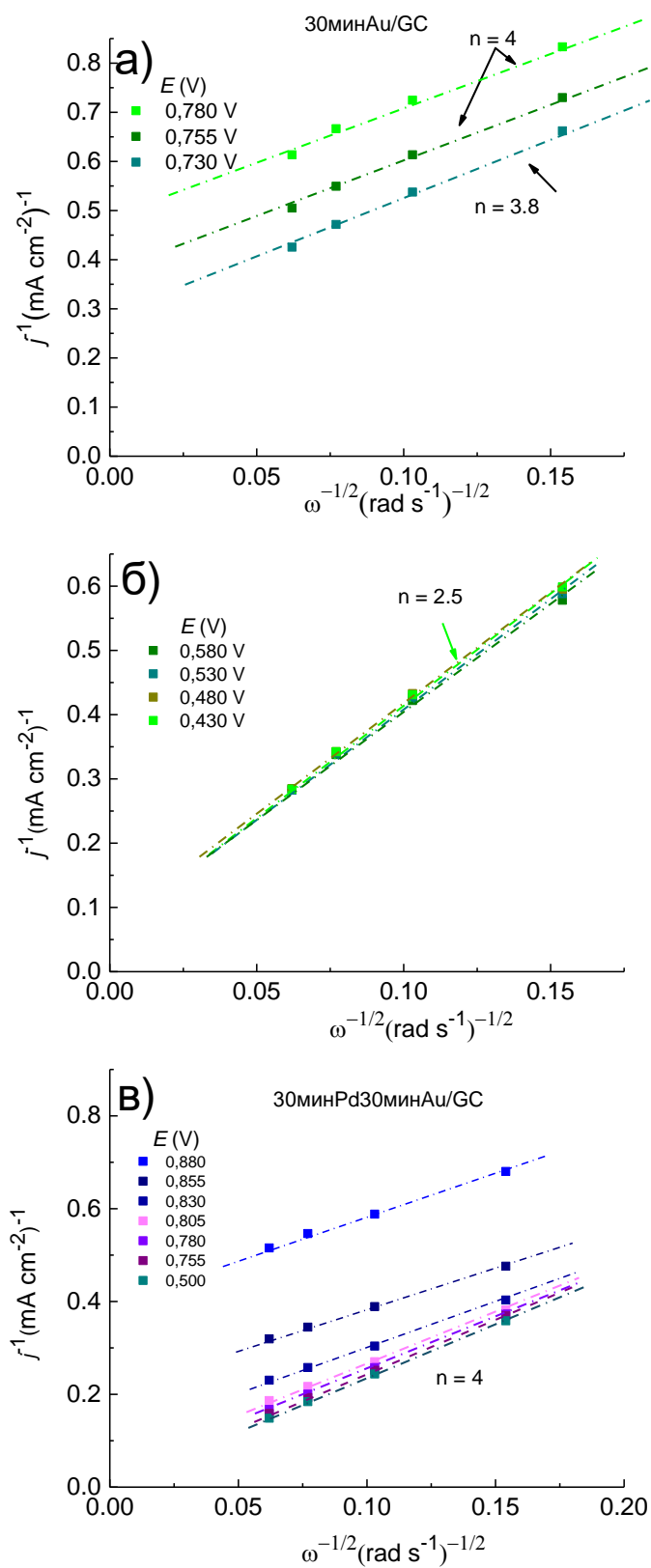
4.1.5.2. Електрохемијска редукција кисеоника на Au/GC и PdAu/GC електродама у раствору 0,1 М NaOH

Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника на 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електродама снимљене у раствору 0,1 М NaOH засићеним кисеоником су приказане на слици 4.8. LSV криве за 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електроде су снимљене у катодном правцу, за пет различитих брзина ротирања, ω , и приказане на сликама 4.8а и 4.8б, редом. На поларизационим кривама се могу јасно уочити три различите области: област активационе, мешовите и дифузионе контроле. Ако упоредимо поларизационе криве за 30минPd30минAu/GC електроду са цикличним волтамограмом приказаним на слици 4.5б, можемо видети да редукција кисеоника почиње у области потенцијала у којој почиње редукција Pd оксида.



Слика 4.8. Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника у 0,1 М NaOH раствору снимане при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹ на: а) 30минAu/GC електроди; б) 30минPd30минAu/GC електроди.

Одговарајући К–Л дијаграми су приказани на слици 4.9.



Слика 4.9. К – Л дијаграми за реакцију редукције кисеоника у 0,1 М NaOH раствору на: а) 30минAu/GC електроди за ниже пренапетости; б) 30минAu/GC електроди за више пренапетости; в) 30минPd30минAu/GC електроди.

Подаци који су коришћени за конструисање K–L дијаграма очитани су са поларизационих кривих из области мешовите контроле. K–L дијаграми за 30минAu/GC електроду су представљени одвојено, за две области потенцијала, за област нижих (4.9a) и област виших пренапетости (4.9b), како би се избегло преклапање. Добијени K–L дијаграми су линеарни што указује на кинетику првог реда у односу на молекулски кисеоник, али нису паралелни што значи да се укупан број електрона мења са потенцијалом. Укупан број размењених електрона израчунат је помоћу једначине 2.52. На нижим пренапетостима добијени број размењених електрона је 4, док је на вишим пренапетостима тај број 2, што указује да се механизам реакције мења из 4e-ског у 2e-ски.

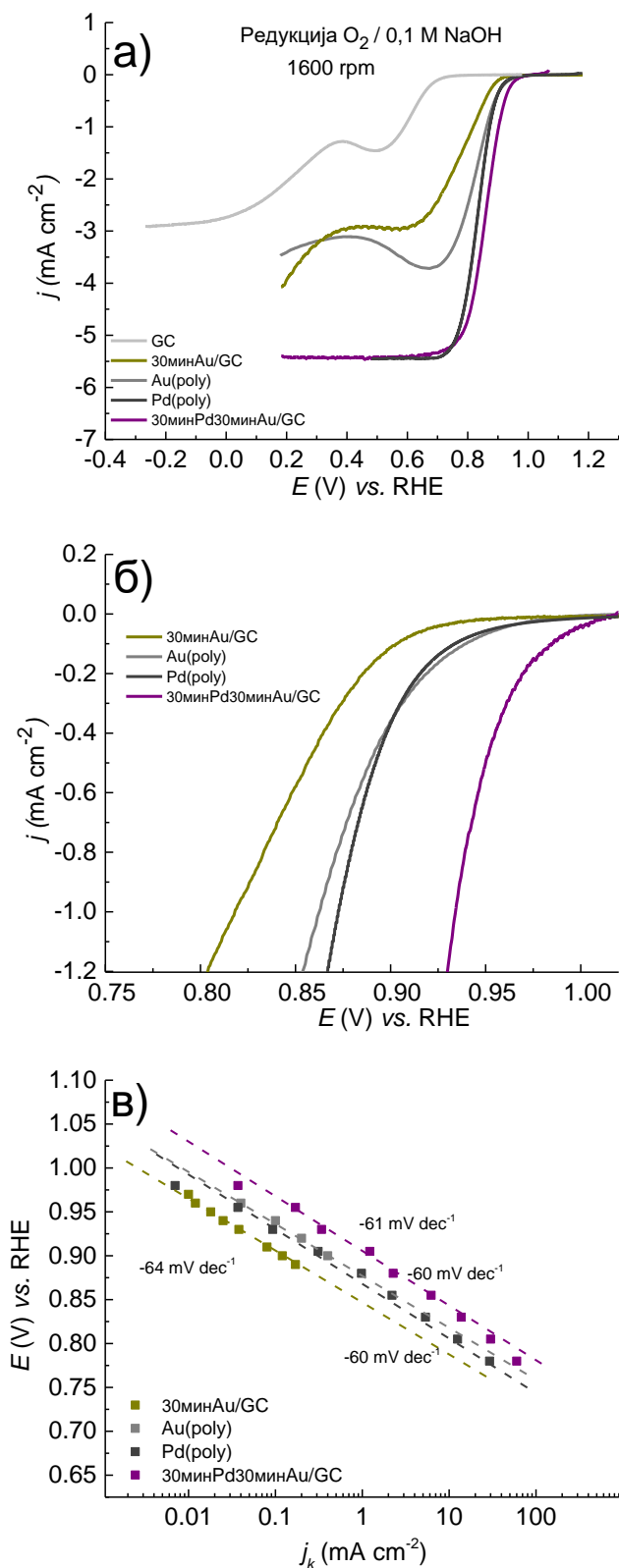
K–L дијаграм за 30минPd30минAu/GC електроду је представљен на слици 4.9в. Добијени K–L дијаграми за 30минPd30минAu/GC електроду су линеарни што значи да се реакција одиграва кинетиком првог реда у односу на молекулски кисеоник. На нижим потенцијалима, K–L дијаграми су паралелни што значи да је укупан број размењених електрона исти и да се не мења са потенцијалом. Укупан број размењених електрона је четири, односно реакција се одиграва 4e-ским реакционим путем.

На слици 4.10 су приказане поларизационе криве за редукују кисеоника на 30минAu/GC и 30минPd30минAu/GC електродама, при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути. Такође су приказане и поларизационе криве за Au(poly) и Pd(poly) електроде ради поређења.

Са слике 4.10a се може видети да је почетни потенцијал за редукују кисеоника 0,95 V за 30минAu/GC електроду и 0,98 V за Au(poly) електроду. Иако је постигнута пуна покривеност GC електроде наночестицама злата, каталитичка активност 30минAu/GC електроде не премашује активност Au(poly) електроде као што је био случај када је електрода испитивана у киселој средини. Међутим, мора се имати у виду да је испитивана Au(poly) електрода изразито активна у 0,1 M NaOH раствору. Почетни потенцијал за редукују кисеоника за 30минPd30минAu/GC електроду износи 1,03 V. Постигнута је већа каталитичка активност у односу на Au(poly) електроду. Реакција редукује кисеоника почиње и одиграва се на биметалним наночестицама које се састоје од злата и паладијума. Међутим, у целој области потенцијала, поларизациона крива се и у активационој, мешовитој и дифузионој области понаша као поларизациона крива поликристалног паладијума. Поред тога, активност 30минPd30минAu/GC електроде у 0,1 M NaOH раствору премашује и активност Pd(poly) електроде, што се може приписати синергетском ефекту злата и паладијума. Добијена вредност почетног потенцијала за реакцију редукује кисеоника на 30минPd30минAu/GC електроди је за 60 mV позитивнија од почетног потенцијала за Pd(poly), који износи 0,98 V. На поларизационим кривама, слика 4.10a, густине струја су дате у односу на геометријску површину GC електроде.

На слици 4.10б су приказане исте поларизационе криве у области активационе контроле, при чему је густина струје дата у односу на електрохемијски активну површину.

На слици 4.10в су приказани одговарајући Тафелови дијаграми. Добијена вредност Тафеловог нагиба за Au(poly) електроду је -60 mV dec^{-1} , што одговара вредности која се добија за поликристалну електроду од злата са већим уделом степеница [278]. Приближна вредност од -64 mV dec^{-1} је добијена за 30минAu/GC електроду што указује да се електрода понаша слично као Au(poly) електрода. На основу вредности Тафелових нагиба и литературе може се претпоставити да ступањ који одређује укупну брзину реакције јесте дифузија адсорбованог кисеоника која је праћена дисоцијативном адсорпцијом кисеоника и 4e⁻ директном редукују.



Слика 4.10. Поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника на 30минAu/GC, Au(poly), Pd(poly) и 30минPd30минAu/GC електродама у 0,1 M NaOH раствору: а) густине струје су дате у односу на геометријску површину GC електроде; б) за област активационе контроле, густине струје су дате у односу на електрохемијски активну површину; в) одговарајући Тафелови дијаграми. Брзина промене потенцијала је била $50\ mV\ s^{-1}$.

У случају 30минPd30минAu/GC електроде, добијена вредност Тафеловог нагиба од -61 mV dec^{-1} је једнака вредности која се добија за Pd(poly) електроду, што значи да је размена првог електрона ступањ који одређује укупну брзину реакције.

Четвороелектронски реакциони пут у коме је O_2 редукован до 4 OH^- јона у алкалној средини може се представити једначином 2.26 датом у теоријском делу ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, $E^\ominus = 0,40 \text{ V}$), где је, E^\ominus стандардни потенцијал (за 1 М $[\text{OH}^-]$, pH=14) vs. SHE [277]. Корекцијом за 0,1 М NaOH (pH=13), користећи Нернстову једначину, добија се вредност равнотежног потенцијала од 0,46 V vs. SHE, односно 1,23 V vs. RHE.

Густина струје измене, j_0 , је добијена из Тафеловог дијаграма екстраполацијом густине струје до пресека са равнотежним потенцијалом за реакцију редукције кисеоника (vs. RHE) у 0,1 М NaOH раствору, као што је то илустровано у случају одређивања густине струје измене за испитиване електроде у киселој средини.

Специфична активност за реакцију редукције кисеоника на датом потенцијалу је рачуната према једначини 2.54 која је дата у теоријском делу, док је привидни коефицијент преноса, α , израчунат из Тафеловог нагиба по једначини 4.1.

У табели 4.2 су приказане вредности потенцијала полуталаса ($E_{1/2}$), специфичне активности (SA) на потенцијалу од 0,90 V и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника Au (poly), 30минAu/GC, Pd(poly) и 30минPd30минAu/GC електрода у 0,1 М NaOH раствору, при брзини ротирања од 1600 обртаја у минути.

Каталитичка активност за реакцију редукције кисеоника испитиване 30минAu/GC електроде се разликује у киселој и алкалној средини што се може видети по разлици између почетних и равнотежних потенцијала, која износи 0,55 V за 0,1 М HClO_4 и 0,28 V за 0,1 М NaOH. Мања разлика потенцијала, односно мања пренапетост указује на већу каталитичку активност ове електроде у алкалној средини.

Додатак паладијума доприноси побољшању каталитичке активности и у киселој и у алкалној средини. У киселој средини, 30минPd30минAu/GC електрода показује већу активност у односу на Au(poly) електроду, али не и у односу на Pd(poly) електроду. У алкалној средини, 30минPd30минAu/GC електрода је показала изуетну каталитичку активност и премашила активност поликристалног паладијума. Разлика у активности на основу разлике почетних и равнотежних потенцијала за редукцију кисеоника износи 0,30 V у 0,1 М HClO_4 и 0,20 V у 0,1 М NaOH што указује да је у алкалној средини постигнута боља каталитичка активност.

Табела 4.2. Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Au(poly), 30минAu/GC, Pd(poly) и 30минPd30минAu/GC електродама у 0,1 М NaOH раствору.

| Катализатор | $E_{1/2}$ (V) | SA на 0.90 V (mA cm ⁻²) | Тафелов нагиб (mV dec ⁻¹) I област | Тафелов нагиб (mV dec ⁻¹) II област | $j_0 / 10^{-6}$ (mA cm ⁻²) | α |
|-------------------|---------------|--|---|--|---|----------|
| Au(poly) | 0,820 | -0,24 | -60 | - | 1,15 | 0,985 |
| 30минAu/GC | 0,780 | -0,01 | -64 | - | 0,56 | 0,923 |
| Pd(poly) | 0,830 | -0,20 | -60 | -60 | 1,21 | 0,985 |
| 30минPd30минAu/GC | 0,860 | -2,60 | -61 | -60 | 4,30 | 0,968 |

4.2. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника на Pd/GC електродама

4.2.1. Припрема Pd/GC електрода електрохемијским таложењем

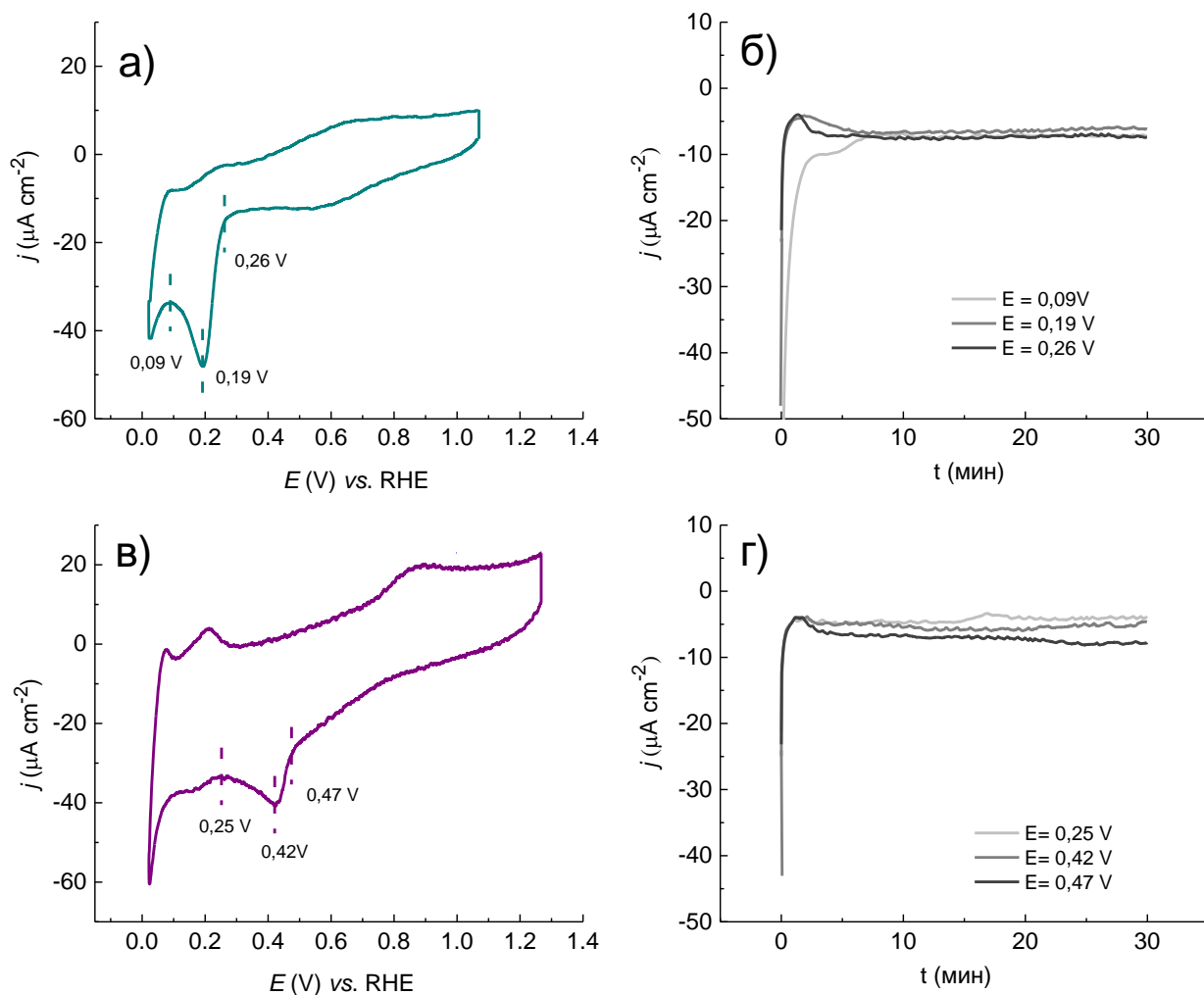
Pd/GC електроде су добијене електрохемијским таложењем паладијума на подлогу од стакластог угљеника. Таложење је вршено из раствора две различите паладијумове соли, PdCl₂ или PdSO₄, на различитим константним примењеним потенцијалима.

Структура односно морфологија талоба ће зависити од врсте ањона који потичу из различитих раствора за таложење, концентрације соли, као и од примењеног потенцијала таложења и времена таложења. Према ранијим истраживањима [279,280], као резултат електрохемијског таложења паладијума на Pt(111) и Au(111) електроде, користећи PdCl₂ и PdSO₄ соли, прво је формиран псевдоморфни монослој паладијума у оба случаја. У присуству хлоридних ањона у раствору за таложење, формирање овог монослоја паладијума се одиграва у UPD области потенцијала. Са друге стране, у присуству сулфатних ањона формирање монослоја паладијума је кинетички отежано и одиграва се у OPD области потенцијала [280].

Нернстов равнотежни потенцијал за електрохемијско таложење паладијума из два различита раствора, 1×10^{-4} M PdSO₄ × 2H₂O + 0,05 M H₂SO₄ и 1×10^{-4} M PdCl₂ + 0,05 M H₂SO₄, у оба случаја (10^{-4} M Pd²⁺, pH = 1) износи 0,80 V, узимајући у обзир да је стандардни равнотежни потенцијал за Pd²⁺/Pd 0,95 V [281]. Сходно томе, иако се користе две различите соли које садрже различите ањоне, обе соли су растворене у истом основном 0,05 M H₂SO₄ раствору како би се нагласио утицај различитих ањона. Присуство сулфатних ањона у основном 0,05 M H₂SO₄ раствору отежава процес таложења у UPD области потенцијала, стога се таложење у оба случаја, за одабране потенцијале, одиграва у OPD области потенцијала [280].

На слици 4.11 су приказане криве електрохемијског таложења различитих Pd/GC електрода добијене цикличном волтаметријом, као и одговарајуће хроноамперометријске криве. Снимљени су циклични волтамограми GC електроде у 0,05 M H₂SO₄ раствору који садржи или PdSO₄ или PdCl₂ со. Процес таложења паладијума на GC електроди у оба случаја се одиграва прво при ниским густинама струја, почевши од Нернстовог потенцијала, након чега долази до повећања густина струја на нижим потенцијалима. До електрохемијског таложења долази на релативно високим густинама струје, и то на потенцијалу позитивнијем за 200 mV, уколико се користи PdCl₂ со уместо PdSO₄.

На слици 4.11а је приказан циклични волтамограм GC електроде у 1×10^{-4} M PdSO₄ × 2H₂O + 0,05 M H₂SO₄ раствору, снимљен у катодном правцу у области потенцијала од 1,07 V до 0,02 V. Скенирањем од горње границе потенцијала, 1,07 V па до близу 0,27 V, где почиње таложење паладијума, облик криве се значајно не мења. Густина струје даље расте и достиже максималну вредност на потенцијалу од око 0,19 V. Појава најизраженијег катодног пика може се приписати паралелним процесима таложења паладијума и адсорпције водоника (с обзиром да се налази у Н UPD области) на већ исталоженим наночестицама паладијума. Даље је забележен пад катодних струја све до потенцијала од 0,09 V, након чега долази до пораста густине струје због истовременог таложења паладијума и издајања водоника на наночестицама паладијума. Добијени резултат је у складу са запажањима за сличне услове таложења као што је описано у литератури [30].



Слика 4.11. Електрохемијско таложење Pd наночестица на GC електроду из раствора: а) 1×10^{-4} M $\text{PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05$ M H_2SO_4 ; в) 1×10^{-4} M $\text{PdCl}_2 + 0,05$ M H_2SO_4 ; б), и г) хроноамперометријске криве снимљене на различитим потенцијалима током 30 минута таложења у растворима 1×10^{-4} M $\text{PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05$ M H_2SO_4 , и 1×10^{-4} M $\text{PdCl}_2 + 0,05$ M H_2SO_4 . Циклични волтамограми су снимљени при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} .

Електрохемијско таложење паладијума из соли која садржи сулфатне јоне извршено је на три различита примењена потенцијала: на почетном потенцијалу таложења од $0,26 \text{ V}$, на потенцијалима од $0,19 \text{ V}$ и $0,09 \text{ V}$, који се налазе у H UPD области и непосредно пре издвајања водоника.

На слици 4.11б су приказане криве хроноамперометрије снимљене у раствору PdSO_4 соли током 30 минута на поменутиим различитим потенцијалима таложења. Као и у случају електрохемијског таложења наночестица злата и на почетку таложења паладијума долази до наглог скока густине струје, што је карактеристично за процес електрохемијске нуклеације [261]. Након седам минута, густина струје за сваку криву достиже константну вредност од око $-7,5 \mu\text{A cm}^{-2}$, што значи да се даље таложење одиграва истом брзином, указујући да процес постаје дифузионо контролисан.

Циклични волтамограм GC електроде, снимљен у области потенцијала од $1,27 \text{ V}$ до $0,02 \text{ V}$ у 1×10^{-4} M $\text{PdCl}_2 + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ раствору, је приказан на слици 4.11в. На потенцијалу од око $0,52 \text{ V}$ почиње таложење паладијума, док на потенцијалу од $0,42 \text{ V}$ густина струје достиже своју максималну вредност. Претпоставља се да се таложење одиграва редукацијом

паладијума, односно Pd^{2+} катјона. На потенцијалу од 0,87 V се запажа пик који потиче од оксидације исталоженог паладијума. Појава катодног и анодног пика у Н UPD области потенцијала (на 0,17 V и 0,22 V) се може приписати истовременом процесу таложења паладијума и процесу адсорпције/десорпције водоника на већ исталоженим Pd наночестицама. Пораст густине струје на потенцијалима нижим од 0,07 V се може приписати издвајању водоника на већ исталоженом паладијуму. Као и у претходном случају, таложење је вршено применом различитих потенцијала таложења: 0,47 V и 0,42 V, као и на потенцијалу од 0,25 V, који се налази у области Н UPD пика.

На слици 4.11г су приказане хроноамперометријске криве снимљене у раствору PdCl_2 соли током 30 минута на различитим примењеним потенцијалима таложења. Након 7 минута густина струје достиже константну вредност од око $5,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ за таложење на потенцијалима од 0,25 V и 0,42 V, и око $7,0 \mu\text{A cm}^{-2}$ за 0,47 V. Пораст струје се може приписати повећању електрохемијски активне површине, а разлика у профилима густине струје, при примени различитих потенцијала, начину нуклеације и раста честица на површини електроде у току електрохемијског таложења [224,282].

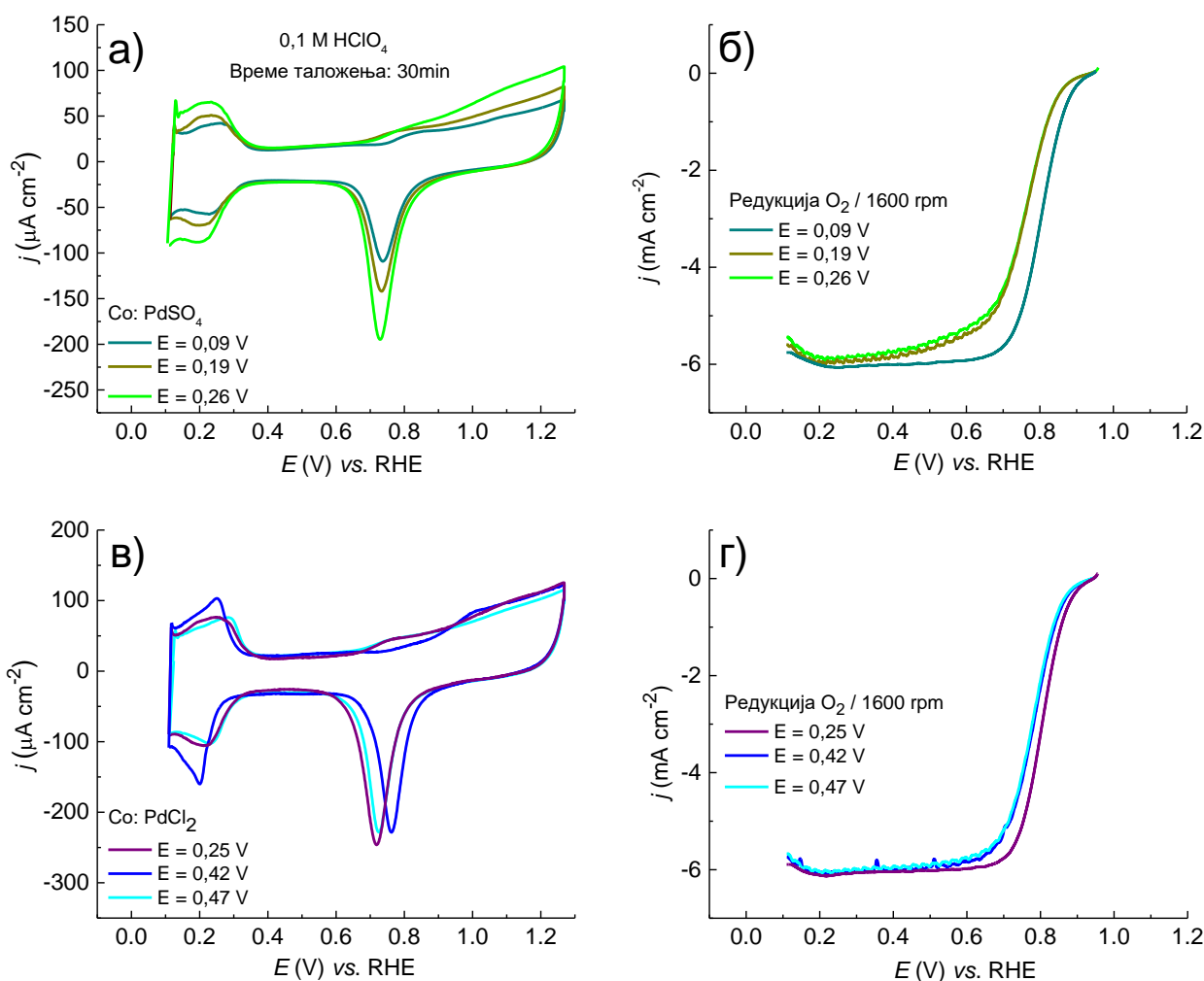
Након електрохемијског таложења Pd наночестица применом различитих потенцијала из раствора Pd соли, извршена је електрохемијска карактеризација добијених Pd/GC електрода у 0,1 M HClO_4 раствору. Такође, урађена је и прелиминарна провера каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника.

Циклични волтамограми различитих Pd/GC електрода и поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника су приказани на слици 4.12. Са слике 4.12 се може видети да у оба случаја, односно када су Pd/GC електроде добијене коришћењем PdSO_4 или PdCl_2 соли, најбоља активност за реакцију редукције кисеоника је постигнута када је електрохемијско таложење вршено применом најнижег катодног потенцијала.

На слици 4.12а су приказани циклични волтамограми Pd/GC електрода добијених применом различитих потенцијала таложења: 0,09 V, 0,19 V и 0,26 V, током 30 минута таложења из 1×10^{-4} M $\text{PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05$ M H_2SO_4 раствора.

На слици 4.12б су приказане одговарајуће поларизационе криве снимљене у 0,1 M HClO_4 раствору засићеним кисеоником при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути. Pd/GC електрода добијена применом потенцијала од 0,09 V показала је најбољу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника.

На исти начин су окарактерисане Pd/GC електроде добијене таложењем из 1×10^{-4} M $\text{PdCl}_2 + 0,05$ M H_2SO_4 раствора, применом три различита потенцијала таложења: 0,25 V, 0,42 V и 0,47 V, током 30 минута. Циклични волтамограми Pd/GC електрода у 0,1 M HClO_4 раствору су приказани на слици 4.12в док су одговарајуће поларизационе криве снимљене при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути у 0,1 M HClO_4 раствору засићеним кисеоником приказане на слици 4.12г. Pd/GC електрода добијена применом потенцијала од 0,25 V показала је најбољу каталитичку активност.

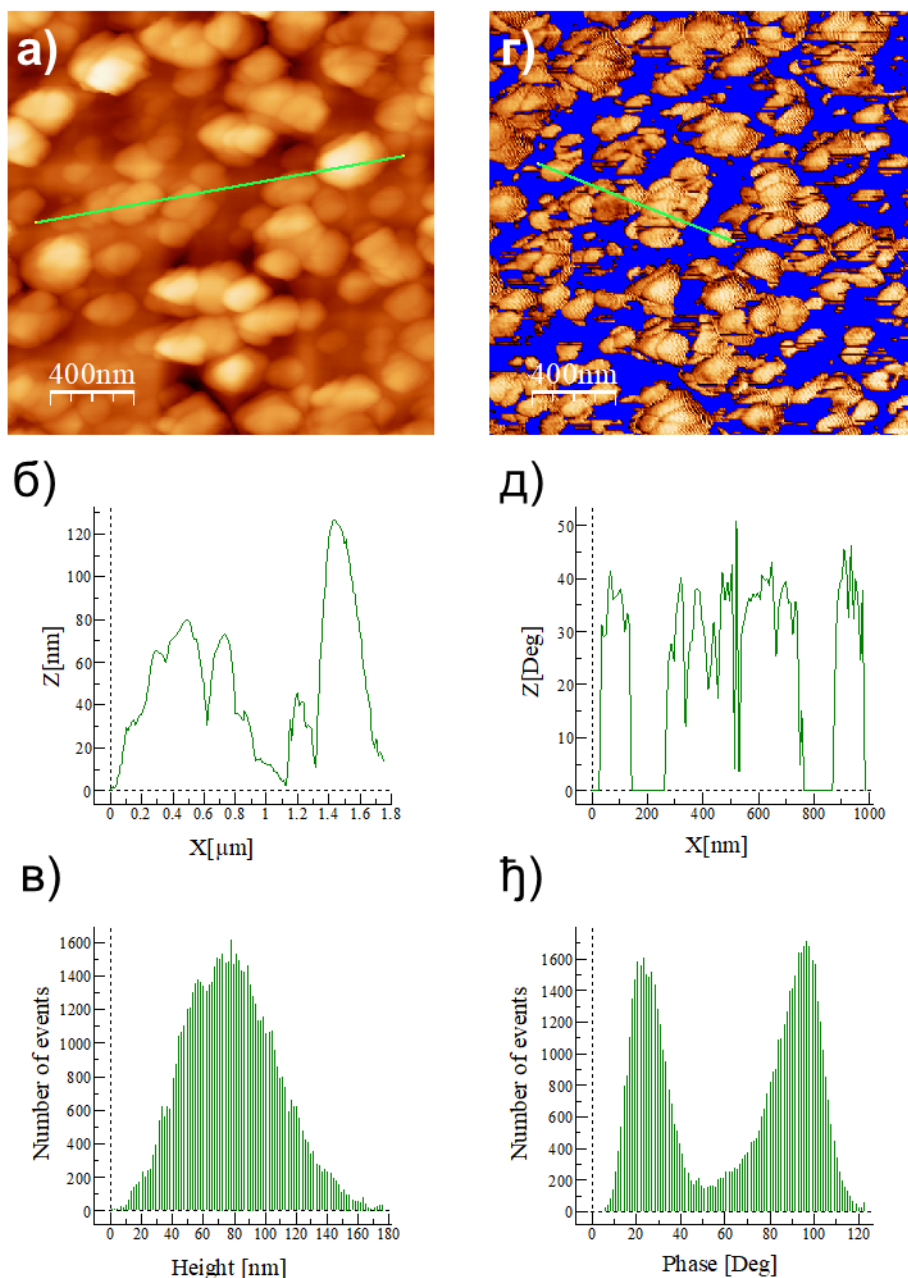


Слика 4.12. Електрохемијска карактеризација Pd/GC електрода у 0,1 М HClO₄ раствору: а) циклични волтамограми Pd/GC електрода добијених таложењем из раствора PdSO₄ соли; б) одговарајуће поларизационе криве за редукцију кисеоника; в) циклични волтамограми Pd/GC електрода добијених таложењем из раствора PdCl₂ соли; г) одговарајуће поларизационе криве. Сви волтамограми су снимани при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹.

Површинска и електрохемијска карактеризација, као и детаљна кинетичка анализа, биће приказане за електроде које су показале најбољу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника.

4.2.2. Испитивање морфологије површине Pd/GC електрода микроскопијом атомских сила

На слици 4.13 је приказана топографија површине и фазна AFM слика Pd/GC електроде добијене након 30 минута таложења паладијума из раствора PdSO₄ соли (10⁻⁴ M PdSO₄ × 2H₂O + 0,05 M H₂SO₄), на константном потенцијалу од 0,09 V.



Слика 4.13. Топографија површине (лева колона) и фазна (десна колона) AFM слика Pd/GC електроде добијене након 30 минута електрохемијског таложења из раствора PdSO₄ соли на константном потенцијалу таложења од 0,09 V: а) топографија површине (z-скала = 198 nm); б) попречни пресек дуж линије приказане на слици; в) расподела висина Pd наночестица; г) фазна слика, z-скала = 147 Deg; д) попречни пресек дуж линије приказане на слици; ђ) расподела фазних углова која показује присуство две хемијски различите компоненте.

На слици 4.13а је приказана топографија површине из које се може видети да су наночестице паладијума насумично распоређене по површини GC подлоге.

Попречни пресек дуж линије приказане на слици 4.13б, показује да се латерална величина појединачних и агломерисаних Pd наночестица креће у опсегу од 50-200 nm.

Расподела висина Pd наночестица, слика 4.13в, показује да се оне налазе у опсегу од 10-160 nm, са просечном вредношћу од 80 nm. На почетку таложења, наночестице паладијума на површини GC подлоге прате острвски начин раста. Како се таложење наставља, ове Pd наночестице даље претежно расту у висину пратећи начин раста слој по слој. То доводи до значајног повећања храпавости површине са процењеном просечном вредношћу од 23 nm. На слици 4.13г је приказана фазна AFM слика, где се због рзличитих хемијских особина, Pd наночестице јасно уочавају на GC подлози.

Исталожене Pd наночестице су представљене златном бојом, док је део GC површине који није прекривен Pd наночестицама, представљен као плава позадина. Са више фазних AFM слика је процењена средња вредност покривености GC површине Pd наночестицама, која износи $(55 \pm 5)\%$. Из попречног пресека приказаног на слици 4.13д, латерална величина (nm) појединачних Pd наночестица (или њихових агломерата) се види на x-оси, док се фазни угао (Deg), који показује хемијске промене, види на z-оси.

На слици 4.13ђ је приказана расподела фазног угла на којој се јасно виде две хемијски различите компоненте, GC и Pd.

На слици 4.14 је приказана топографија површине као и фазна AFM слика Pd/GC електроде добијене електрохемијским таложењем паладијума из раствора PdCl₂ соли (1×10^{-4} M PdCl₂ + 0.05 M H₂SO₄) током 30 минута, на константном потенцијалу од 0,25 V.

На AFM слици топографије површине 4.14а, се види да се на површини GC подлоге налазе густо паковане Pd наночестице, које су много мање него у случају таложења из раствора PdSO₄ соли.

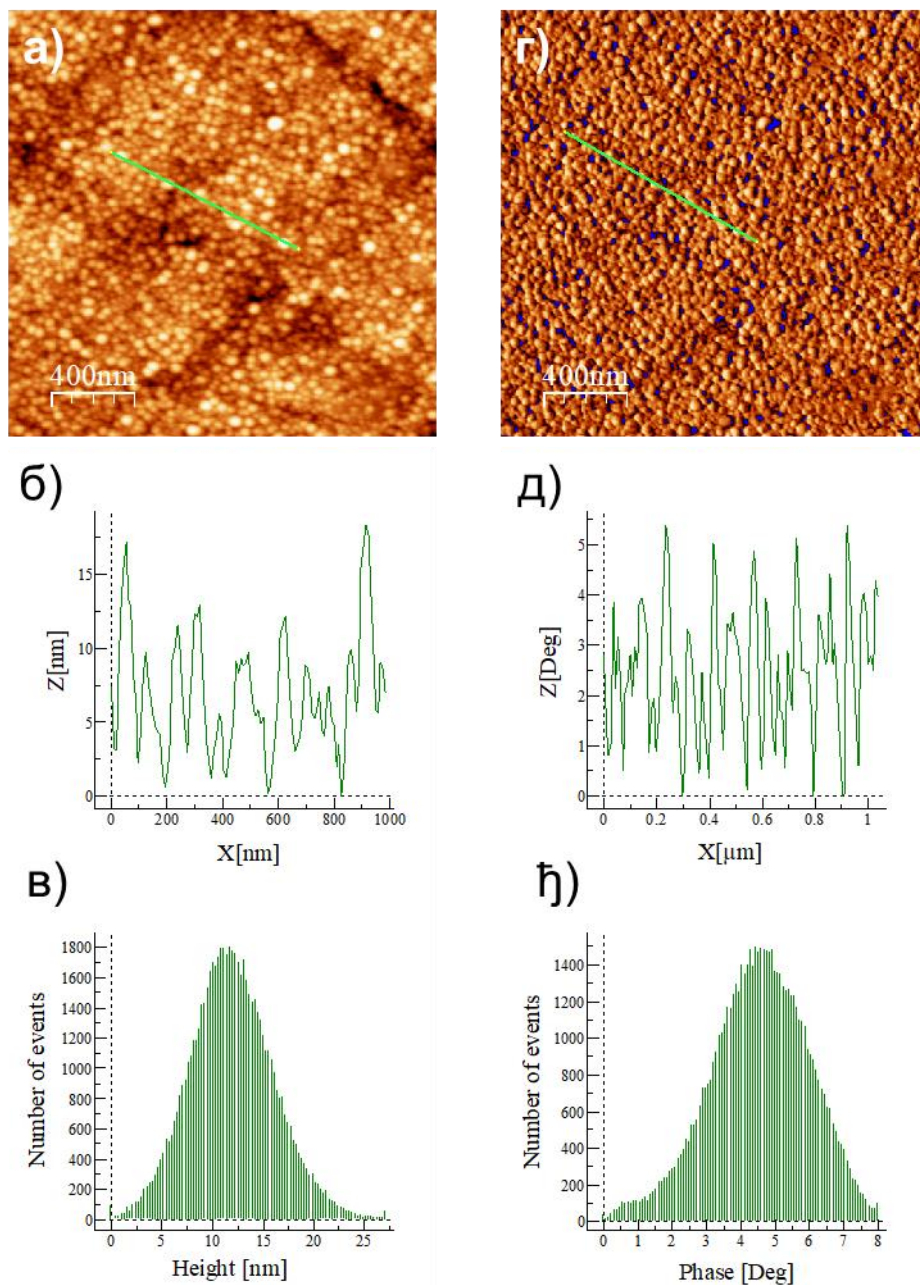
Попречни пресек дуж линије приказане на слици 4.14б, показује да се латерална величина појединачних и агломерисаних Pd наночестица креће у опсегу од 10-50 nm.

Расподела висина Pd наночестица приказана на слици 4.14в показује да се оне налазе у опсегу од 1-25 nm, са просечном вредношћу која износи 12 nm. Релативно мале Pd наночестице се таложе на GC подлогу пратећи острвски начин раста, што доводи до умереног повећања храпавости површине, са процењеном просечном вредношћу од 3,3 nm.

На слици 4.14г је приказана фазна AFM слика, са које је процењена покривеност GC површине Pd наночестицама која износи $(95 \pm 5)\%$.

Попречни пресек дуж линије приказане на слици 4.14г је дат на слици 4.15д, на којој z-оса показује фазне углове, односно хемијску разлику између Pd острва и GC подлоге, док x-оса приказује латералну величину појединачних Pd наночестица.

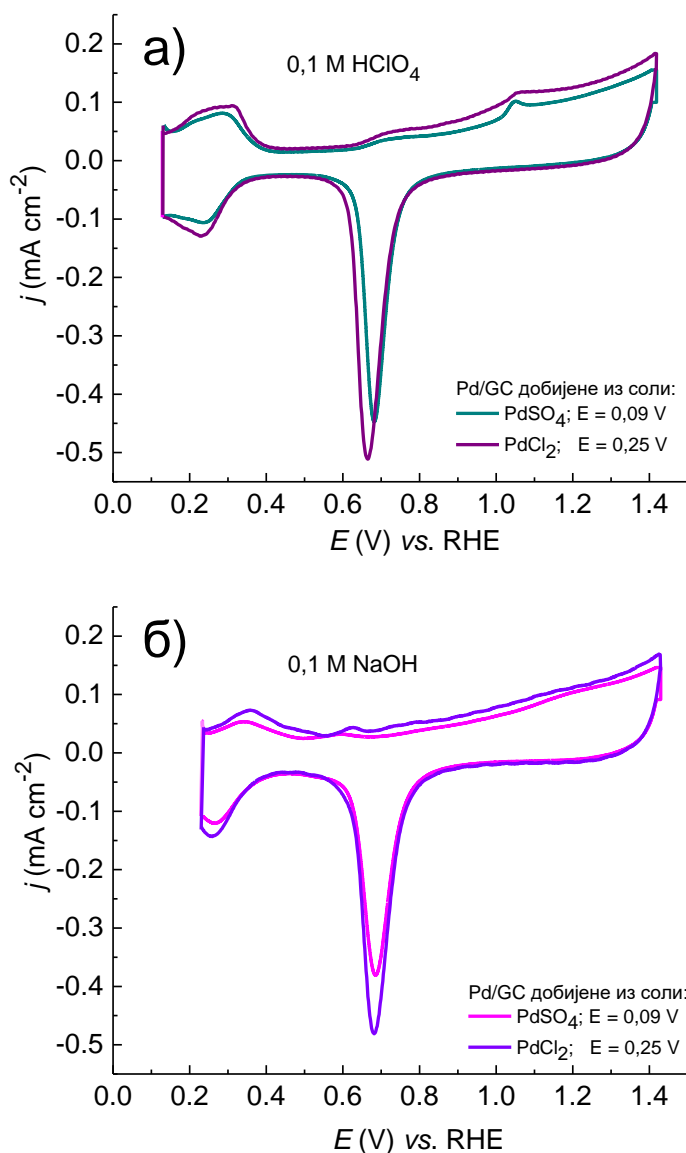
На слици 4.14ђ је приказана расподела фазног угла где се уочавају, две хемијски различите компоненте, са израженим уделом паладијума и малим уделом GC подлоге.



Слика 4.14. Топографија површине (лева колона) и фазна (десна колона) AFM слика Pd/GC електроде добијене након 30 минута електрохемијског таложења из раствора PdCl₂ соли на константном потенцијалу таложења од 0,25 V: а) топографија површине (z-скала = 27,4 nm); б) попречни пресек дуж линије приказане на слици; в) расподела висина Pd наночестица; г) фазна слика, z-скала = 8,8 Deg; д) попречни пресек дуж линије приказане на слици; ђ) расподела фазних углова која показује присуство две хемијски различите компоненте.

4.2.3. Електрохемијска карактеризација Pd/GC електрода техником цикличне волтаметрије

На слици 4.15 су приказани циклични волтамограми различитих Pd/GC електрода снимљени у 0,1 М HClO₄ раствору, у области потенцијала од 0,10 V до 1,40 V и у 0,1 М NaOH у области потенцијала од 0,20 V до 1,40 V. Доња граница потенцијала је изабрана како би се избегло издвајање водоника. Присуство реверзибилних катодних и анодних пикова на нижим потенцијалима потврђује карактеристичан процес адсорпције/десорпције водоника до кога долази на исталоженим Pd наночестицама [283].



Слика 4.15. Циклични волтамограми Pd/GC електрода, добијени током 30 минута на константом потенцијалу таложења из раствора PdSO₄ и PdCl₂ соли снимљени при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹ у: а) 0,1 М HClO₄; б) 0,1 М NaOH.

На вишим потенцијалима долази до процеса оксидације и редукације исталожених Pd наночестица што је праћено појавом оксидационо/редукционих пикова. Положај и интензитет оксидационо/редукционих пикова зависе од горње границе потенцијала, услед постепеног

формирања Pd оксида. И за Pd(poly) [26,27,284] и за Pd/GC електроде [182], Pd⁰ се оксидује до Pd²⁺ до потенцијала од 1,40 V и у киселој и у алкалној средини, док са даљим повећањем потенцијала долази до стварања виших Pd оксида. Како би се избегло стварање виших Pd оксида до чега долази на вишим потенцијалима, наведени потенцијал је изабран као горња граница потенцијала.

На слици 4.15а су приказани циклични волтамограми различитих Pd/GC електрода у раствору 0,1 M HClO₄. На цикличном волтамограму за Pd/GC электроду добијену из раствора PdSO₄ соли на потенцијалу таложења од 0,09 V током 30 минута, формирање Pd оксида почиње на потенцијалу од 0,63 V и наставља се даље на вишим потенцијалима. У супротном смеру, катодном, главни редукциони пик се јавља на потенцијалу од 0,68 V. Циклични волтамограм Pd/GC електроде, добијене након 30 минута таложења из раствора PdCl₂ соли на константном потенцијалу од 0,25 V, показује да на потенцијалу од 0,62 V почиње формирање оксида паладијума док се главни редукциони пик уочава на потенцијалу од 0,66 V.

На слици 4.15б су приказани циклични волтамограми различитих Pd/GC електрода у 0,1 M NaOH раствору. За Pd/GC електроде добијене током 30 минута електрохемијског таложења из раствора PdSO₄ соли на константном потенцијалу од 0,09 V, и из раствора PdCl₂ соли на константном потенцијалу од 0,25 V, карактеристични пикови за процес адсорпције/десорпције водоника се могу уочити на нижим потенцијалима. На вишим потенцијалима, почевши од око 0,67 V долази до постепеног формирања PdOH_{ads}, што је праћено формирањем PdO на нешто вишим потенцијалима [26]. Главни PdO редукциони пик се јавља на потенцијалу од око 0,68 V, за обе Pd/GC електроде.

Тип изабране Pd соли коришћене за таложење, као и изабрани примењени потенцијал, утиче на раст Pd честица, структуру депозита, покривеност GC подлоге Pd наночестицама као и на електрохемијски активну површину електрода.

Покривеност GC подлоге Pd наночестицама добијена је користећи фазни AFM (видети слике 4.13 и 4.14). Са друге стране, електрохемијски активна површина је израчуната као однос између протекле количине наелектрисања током редукције PdO оксида за Pd/GC електроде и поликристални паладијум (424 μC/cm²) за горњу границу потенцијала од 1,40 V [27,283]. Наелектрисања израчуната из PdO редукционог пика (видети цикличне волтамограме приказане на сликама 4.15а и 4.15б) за Pd/GC электроду добијену користећи растворе PdSO₄ и PdCl₂ соли, су: 584 и 757 μC cm⁻², што даје вредност електрохемијски активне површине од 0,27 и 0,35 cm².

Вредност електрохемијски активне површине за Pd(poly) је узета из литературе [285], где је рачуната преко наелектрисања за оксидацију CO_{ads}, узимајући у обзир да је наелектрисање за CO монослој адсорбован на Pd(poly) површини било 424 μC cm⁻². Добијена вредност наелектрисања за Pd(poly) је 445 μC cm⁻², што даје вредност електрохемијски активне површине од 0,21 cm².

4.2.4. Електрохемијска редукција кисеоника на Pd/GC електродама

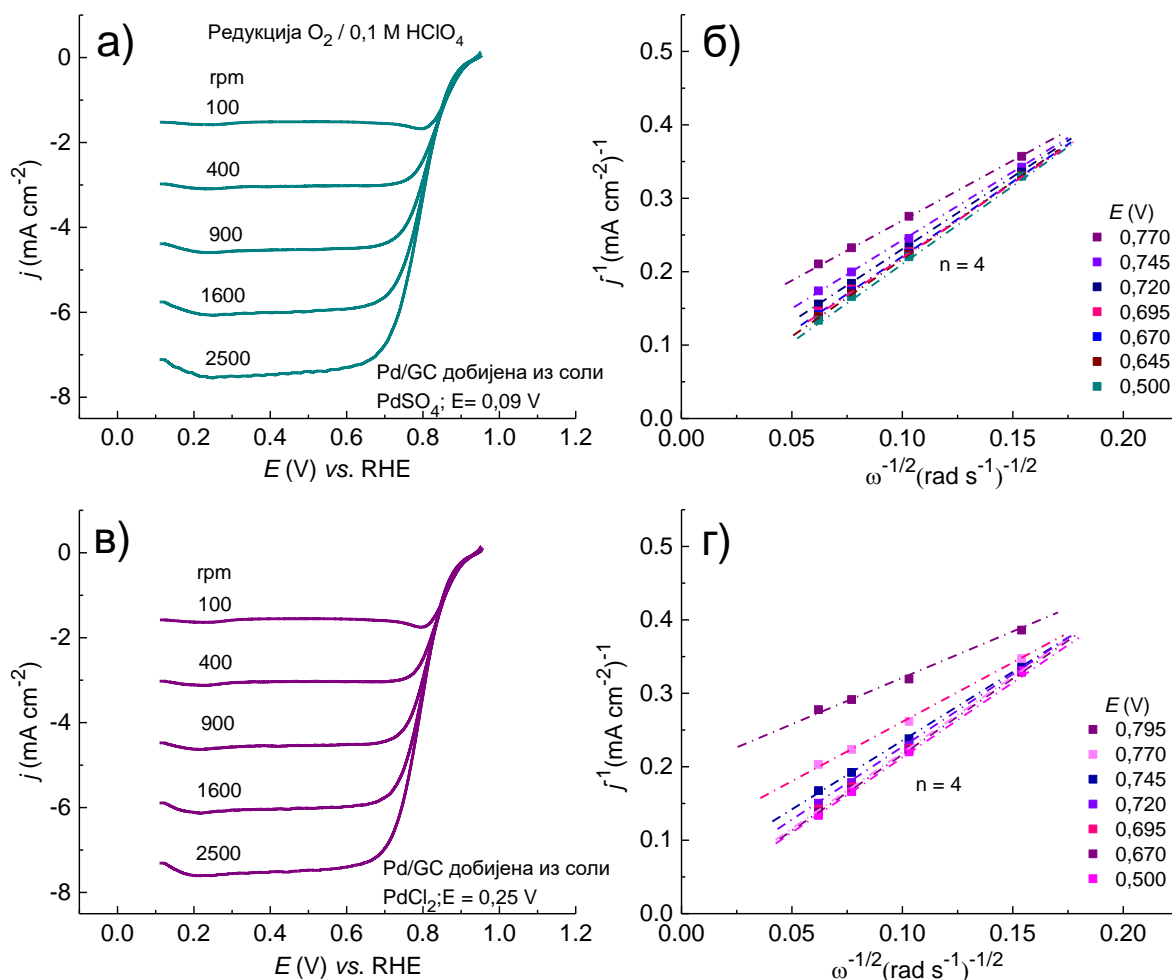
Каталитичка активност Pd/GC електрода за редукцију кисеоника може да варира у зависности од морфологије површине, хемијског стања исталоженог паладијума и количине односно степена покривености површине Pd наночестицама. Као што је наведено у тексту, ови параметри су мењани коришћењем раствора две различите Pd соли и различитих

потенцијала таложења. У овој дисертацији ће бити приказани резултати за електроде које су показале најбољу каталитичку ативност и које су биле детаљно испитане.

Електрохемијска редукција кисеоника на добијеним Pd/GC електродама испитана је у киселој и алкалној средини линеарном волтаметријом користећи методу ротирајуће диск електроде. Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника су снимане у катодном смеру за пет различитих брзина ротирања.

4.2.4.1. Електрохемијска редукција кисеоника на Pd/GC електродама у 0,1 М HClO₄ раствору

На слици 4.16 су приказане поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника за различите брзине ротирања, ω , снимљене у раствору 0,1 М HClO₄, као и одговарајући К–L дијаграми најактивнијих Pd/GC електрода добијених коришћењем различитих Pd соли.



Слика 4.16. Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника на Pd/GC електродама снимане у 0,1 М HClO₄ раствору при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹, добијених из раствора: а) PdSO₄ соли на потенцијалу таложења од 0,09 V; в) PdCl₂ соли на потенцијалу таложења од 0,25 V; б), и г) одговарајући К–L дијаграми.

Почетни потенцијал за реакцију редукције кисеоника на Pd/GC електродама добијеним таложењем из раствора различитих Pd соли је исти и износи 0,94 V. Са цикличних волтамограма приказаних на слици 4.15а се може видети да редукција кисеоника почиње у области потенцијала где почиње редукција паладијум оксида, у оба случаја.

K–L дијаграми су приказани на сликама 4.16б и 4.16г. Конструисани су коришћењем података добијених из области мешовите контроле са поларизационих кривих приказаних на сликама 4.16а и 4.16в, као зависност реципрочне вредности густине струје ($1/j$) од реципрочне вредности квадратног корена брзине ротирања ($\omega^{-1/2}$). Добијени K–L дијаграми су линеарни што указује на кинетику првог реда у односу на молекулски кисеоник. На вишим потенцијалима долази до промене кинетике реакције односно укупни број размењених електрона се мења са потенцијалом док на нижим потенцијалима K–L дијаграми постају паралелни и укупан број размењених електрона је четири, што указује да се реакција одиграва $4e^-$ реакционим путем на обе Pd/GC електроде што је у складу са ранијим истраживањима [176,177,180].

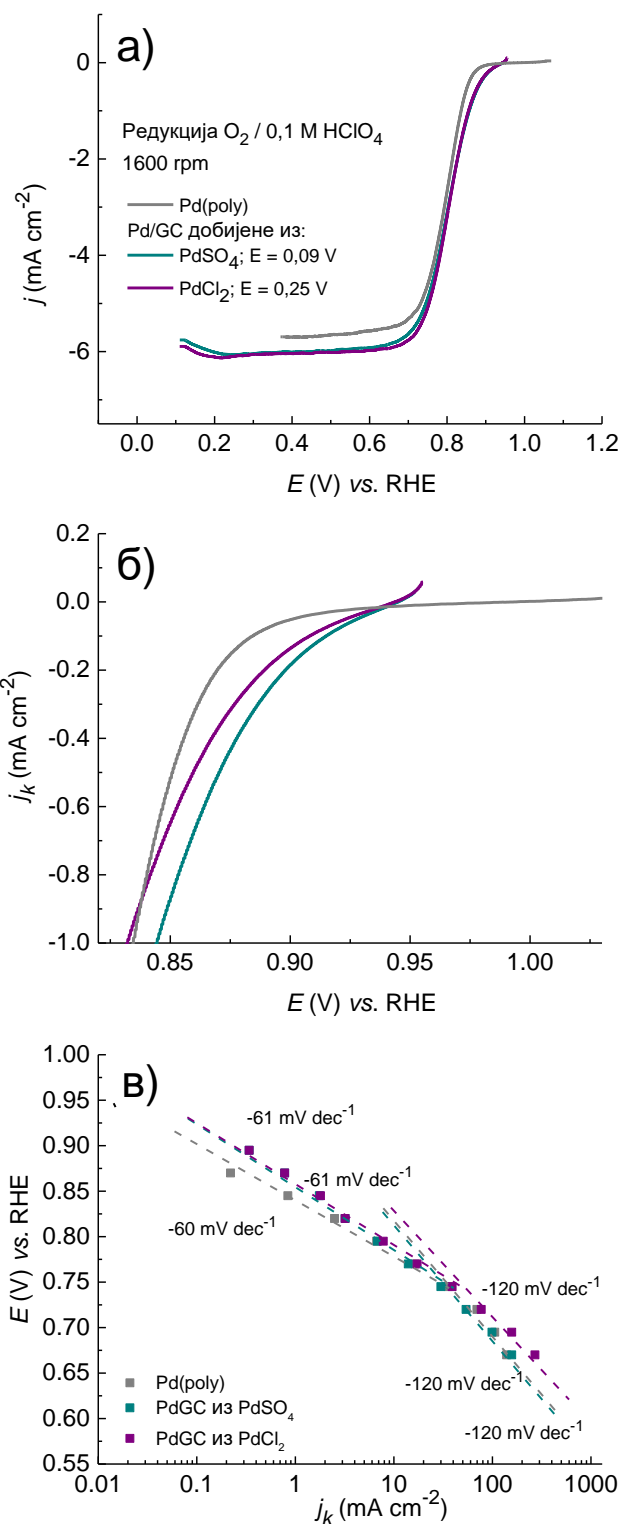
Активност за реакцију редукције кисеоника различитих Pd/GC електрода је упоређена, анализирана и представљена на слици 4.17. Како би се стекао бољи увид у каталитичку активност, Pd/GC електроде добијене коришћењем различитих паладијумових соли су упоређене са поликристалним паладијумом [26].

На слици 4.17а су представљене поларизационе криве Pd/GC електрода добијених коришћењем две различите Pd соли, као и Pd(poly), снимљене при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути. Густине струја су дате у односу на геометријске површине електрода. Запажа се боља каталитичка активност Pd/GC електрода у односу на активност Pd(poly) за 30 mV на основу вредности почетних потенцијала ($j = 0$), који за обе Pd/GC електроде износе 0,94 V, а за Pd(poly) 0,92 V [26].

На слици 4.17б приказана су кинетичке струје у области потенцијала која одговара активационој контроли. Густине струје су дате у односу на израчунату електрохемијски активну површину.

Одговарајући Тафелови нагиби су рачунати у области активационе и мешовите контроле и приказани на слици 4.17в. Добијене вредности Тафеловог нагиба за Pd/GC електроде су карактеристичне за катализаторе на бази паладијума и износе -61 mV dec^{-1} на вишим и -120 mV dec^{-1} на нижим потенцијалима [176,283]. Добијене вредности од -61 mV dec^{-1} и -120 mV указују да је ступањ који одређује укупну брзину реакције измена првог електрона.

Специфична активност за реакцију редукције кисеоника на датом потенцијалу и привидни коефицијент преноса су рачунати према једначинама 2.54 и 4.1 редом.



Слика 4.17. Поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника различитих Pd/GC електрода и Pd(poly) елекроде у 0,1 М $HClO_4$ раствору: а) густине струје су дате у односу на геометријску површину GC електроде; б) за област активационе контроле густине струје су дате у односу на електрохемијски активну површину; в) одговарајући Тафелови дијаграми. Брзина промене потенцијала је била $50 mV s^{-1}$.

Вредности потенцијала полуталаса ($E_{1/2}$), специфичне активности (SA) на потенцијалу од 0,90 V, као и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на различитим Pd/GC електродама у 0,1 M HClO₄ раствору, при брзини ротирања од 1600 обртаја у минути су приказани у табели 4.3.

Табела 4.3. Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pd(poly) и различитим Pd/GC електродама у 0,1 M HClO₄ раствору.

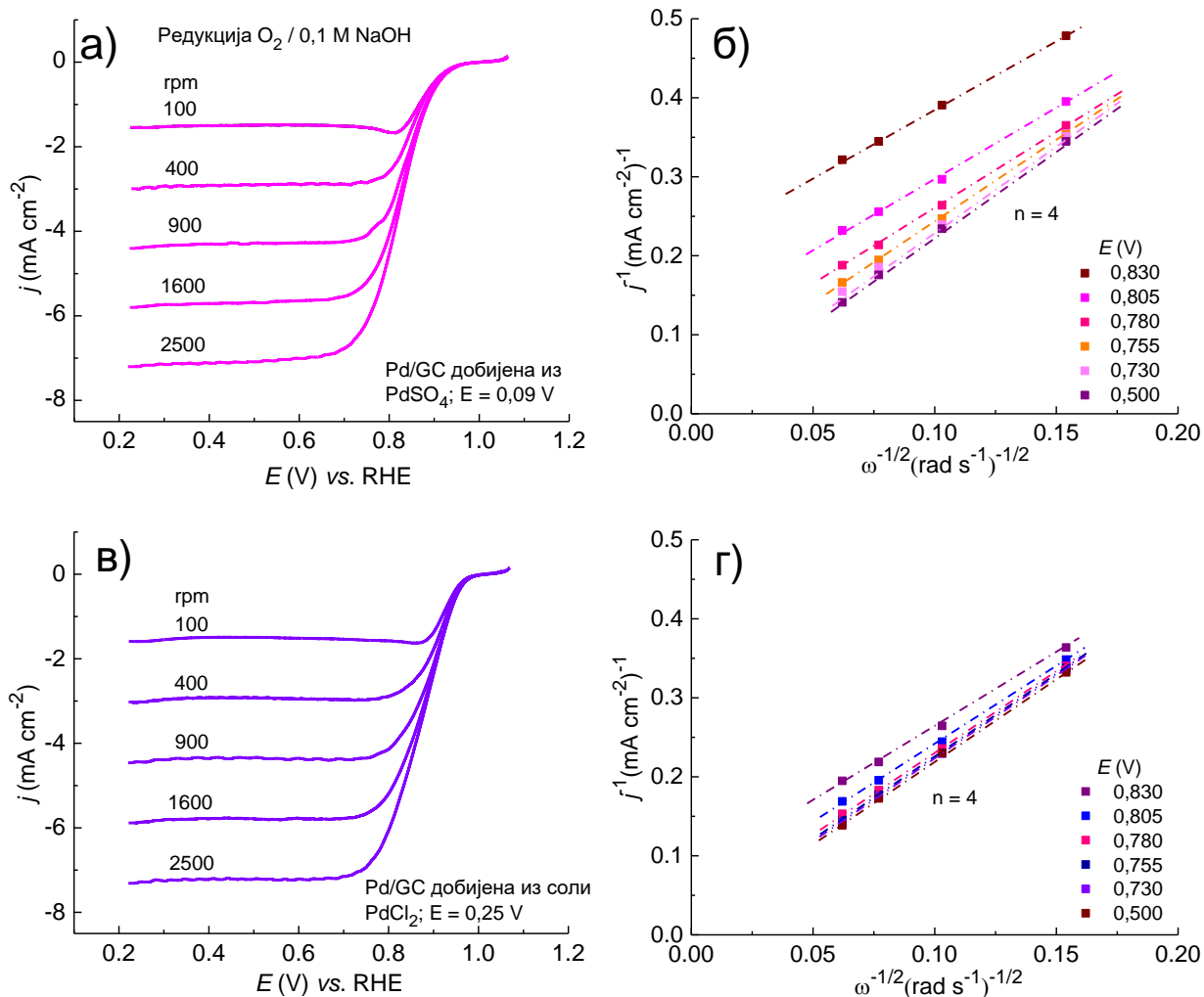
| Катализатор | $E_{1/2}$ (V) | SA на 0.90V (mA cm ⁻²) | Тафелов нагиб (mV dec ⁻¹) I област | Тафелов нагиб (mV dec ⁻¹) II област | $j_0 / 10^{-6}$ (mA cm ⁻²) | α |
|----------------------------|---------------|---------------------------------------|---|--|---|----------|
| Pd(poly) | 0,800 | -0,05 | -60 | -120 | 0,52 | 0,985 |
| Pd/GC из PdSO ₄ | 0,810 | -0,19 | -61 | -120 | 1,34 | 0,968 |
| Pd/GC из PdCl ₂ | 0,810 | -0,13 | -61 | -120 | 1,00 | 0,968 |

4.2.4.2. Електрохемијска редукција кисеоника на Pd/GC електродама у 0,1 M NaOH раствору

На слици 4.18 су приказане поларизационе криве за електрохемијску редукцију кисеоника различитих Pd/GC електрода снимљене у 0,1 M NaOH раствору засићеним кисеоником и одговарајући K – L дијаграми. Поларизационе криве су снимане у катодном смеру за пет брзина ротирања.

Почетни потенцијали за електрохемијску редукцију кисеоника на Pd/GC електродама износе 1,02 V за Pd/GC электроду добијену таложењем из раствора PdSO₄ и 1,04 V за Pd/GC электроду добијену из раствора PdCl₂ соли.

K–L дијаграми су линеарни што указује на кинетику првог реда у односу на молекулски кисеоник. Укупан број размењених електрона се мења са потенцијалом, иако не у значајној мери, што се може видети из благе непаралелности K–L дијаграма, при вишим потенцијалима, док на нижим потенцијалима K–L дијаграми постају паралелни. Укупан број размењених електрона је четири што значи да се и алкалној средини реакција одиграва 4e⁻ реакционом путем. Добијени резултат је у складу са литературом [176,177,179].

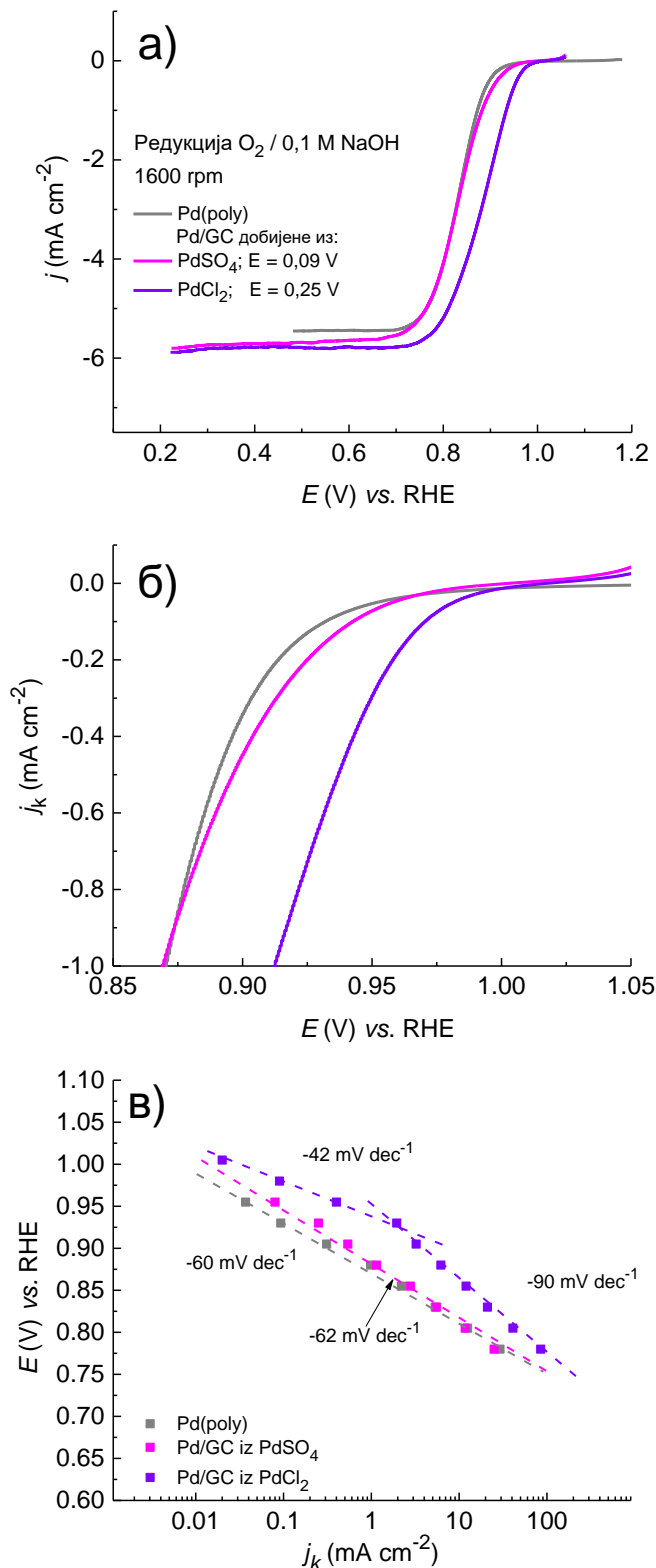


Слика 4.18. Поларизационе криве за реакцију редуције кисеоника на Pd/GC електродама снимане у 0,1 M NaOH раствору при брзини промене потенцијала од 50 mV s⁻¹, добијених из: а) раствора PdSO₄ соли на потенцијалу таложења од 0,09 V; в) раствора PdCl₂ соли на потенцијалу таложења од 0,25 V; б, и г) одговарајући К–L дијаграми.

Поређење каталитичке активности у 0,1 M NaOH раствору за различите Pd/GC електроде при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути је приказано на слици 4.19. Поларизациона крива за Pd(poly) електроду је такође приказана.

На слици 4.19а су дате поларизационе криве за испитиване Pd/GC електроде заједно са поларизационом кривом за Pd(poly), на којој су густине струја дате у односу на геометријску површину испитиваних електрода. Почетни потенцијал за реакцију редуције кисеоника на Pd(poly) електроди износи 0,98 V, док је за Pd/GC електроду добијену из раствора PdSO₄ позитивнији за 40 mV, а за Pd/GC електроду добијену из раствора PdCl₂ за 60 mV, што ову електроду чини изузетно активном.

На слици 4.19б су приказане поларизационе криве у области активационе контроле. Густине струја су прерачунате у односу на електрохемијски активну површину испитиваних електрода.



Слика 4.19. Поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника различитих Pd/GC електрода и Pd(poly) електроде у 0,1 М NaOH раствору: а) густине струје су дате у односу на геометријску површину GC електроде; б) за област активационе контроле густине струје су дате у односу на електрохемијски активну површину; в) одговарајући Тафелови дијаграми. Брзина промене потенцијала је била 50 mV s^{-1} .

На слици 4.19в су приказани Тафелови дијаграми. За реакцију редукције кисеоника на Pd/GC електроди добијеној из раствора PdSO₄ соли, добија се само један Тафелов нагиб и његова вредност износи -62 mV dec⁻¹ и у сагласности је са вредношћу за Pd(poly) електроду [26]. Овај нагиб указује да је измена првог електрона у механизму, ступањ који одређује укупну брзину реакције. За Pd/GC електроду добијену електрохемијским таложењем из раствора PdCl₂ соли два Тафелова нагиба су добијена. На вишим потенцијалима Тафелов нагиб износи -42 mV dec⁻¹, што указује на бржу кинетику реакције редукције кисеоника. На нижим потенцијалима добијена вредност је -90 mV dec⁻¹ и није у складу са вредношћу од -60 mV dec⁻¹ па се може претпоставити да се редукција кисеоника одиграва на модификованим површинама што се доводи у везу са променом природе адсорбованих врста које садрже кисеоник и њиховом покривеношћу површине електроде са променом потенцијала.

Специфична активност за реакцију редукције кисеоника на датом потенцијалу и привидни коефицијент преноса су рачунати према једначинама 2.54 и 4.1 редом.

Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) као и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pd(poly) и различитим Pd/GC електродама у 0,1 М NaOH раствору представљени су у табели 4.4.

Табела 4.4. Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pd(poly) и различитим Pd/GC електродама у 0,1 М NaOH раствору.

| Катализатор | $E_{1/2}$ (V) | SA на 0.90 V (mA cm ⁻²) | Тафелов нагиб (mV dec ⁻¹) | | $j_0 / 10^{-6}$ (mA cm ⁻²) | α |
|----------------------------|---------------|--|--|-----------|---|----------|
| | | | I област | II област | | |
| Pd(poly) | 0,830 | -0,20 | -60 | -60 | 1,05 | 0,985 |
| Pd/GC из PdSO ₄ | 0,830 | -0,30 | -62 | -62 | 1,55 | 0,968 |
| Pd/GC из PdCl ₂ | 0,880 | -1,10 | -42 | -90 | 2,62 | 1,257 |

На испитаним Pd/GC електродама, електрохемијска редукција кисеоника се одиграва четворо–електронским реакционим путем што указује да је механизам реакције врло сличан механизму по коме се одиграва редукција кисеоника на поликристалном паладијуму. Боља активност за редукцију кисеоника на основу почетних потенцијала, може се приписати доприносу ивица као активних места на депонованим Pd наночестицама, на којима реакција почиње раније него на површинским местима. Међу свим испитаним електродама, највећа активност за електрохемијску редукцију кисеоника је постигнута за Pd/GC електроду добијену након 30 минута електрохемијског таложења из раствора PdCl₂ соли. Активност исте Pd/GC електроде и у киселој и у алкалној средини може се упоредити на основу разлике између почетних потенцијала за редукцију кисеоника и одговарајућих равнотежних потенцијала. Добијене вредности почетних потенцијала за реакцију редукције кисеоника на Pd/GC електроди припремљеној коришћењем раствора PdCl₂ соли су 0,94 V у 0,1 М HClO₄, и 1,04 V у 0,1 М NaOH раствору, и мање су од вредности одговарајућих равнотежних потенцијала. Са друге стране, разлика између почетног и равнотежног потенцијала је мања у алкалној средини него у киселој средини, што значи да је испитивана Pd/GC електрода активнија у алкалној средини. Ово се може објаснити оксидацијом Pd наночестица до PdOH, и присуством OH врста које учествују у редукцији кисеоника у алкалном раствору [234]. Иако се оксидација/редукција Pd наночестица на обе Pd/GC електроде добијене коришћењем раствора или PdSO₄ или PdCl₂ соли одиграва у скоро истој области потенцијала, Pd/GC електрода добијена таложењем из раствора PdCl₂ соли показује већу покривеност површине

Pd наночестицама, као и мању храпавост што највероватније обезбеђује на површини стерно повољна места Pd (или PdOH) за адсорпцију молекулског кисеоника и његову даљу редукцију.

4.3. Испитивање електрохемијске редукције кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама

4.3.1. Припрема Pt/GC електроде електрохемијским таложењем

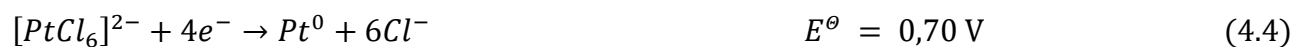
Pt/GC електроде су припремљене електрохемијским таложењем наночестица платине на подлогу од стакластог угљеника из 10^{-4} M H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 раствора, на одрабраним потенцијалима током различитих времена таложења.

Процес електрохемијског таложења Pt наночестица се може описати реакцијом редукције Pt(IV) до Pt(0), која се одиграва у два корака.

У првом кораку Pt(IV) у облику комплекса $[PtCl_6]^{2-}$ се редукује до Pt(II), као што је приказано једначином 4.2. Након тога Pt(II) у облику комплекса $[PtCl_4]^{2-}$ се редукује до Pt(0) према једначини 4.3.



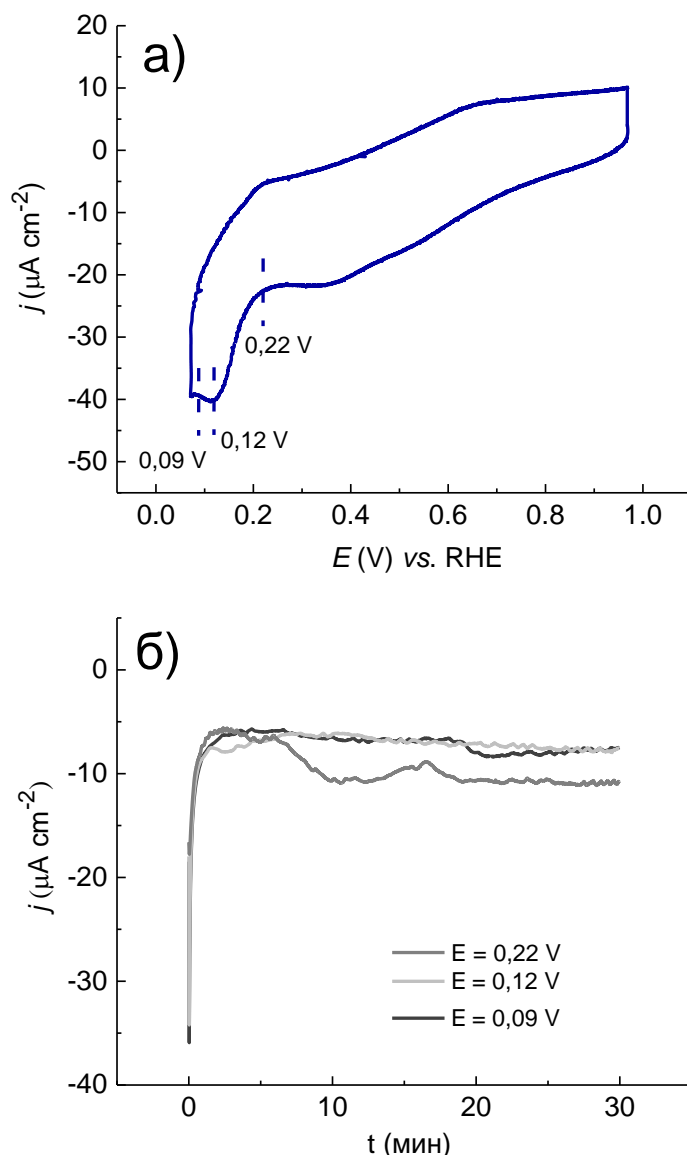
Једначина 4.4 се добија сабирањем једначина 4.2 и 4.3 и представља укупну реакцију која се одиграва уз размену $4e^-$.



Вредности стандардног равнотежног потенцијала, E^\ominus су узете из литературе [286].

Користећи Нернстову једначину за 10^{-4} M H_2PtCl_6 и 0,05 M H_2SO_4 (pH = 1) и израчунату вредност стандардног равнотежног потенцијала, $E^\ominus = 0,70$ V, вредност Нернстовог равнотежног потенцијала за реакцију таложења Pt наночестица износи 0,64 V.

У циљу одређивања потенцијала таложења, прво је снимљен циклични волтамограм GC електроде у платинском раствору за таложење. На слици 4.20 је приказана крива таложења снимљена у катодном смеру, у области потенцијала од 0,97 V до -0,07 V, као и одговарајуће хроноамперометријске криве за одабране потенцијале таложења.



Слика 4.20. Електрохемијско таложење Pt наночестица на GC електроду из 10^{-4} M H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 раствора: а) циклични волтамограм GC електроде снимљен при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} ; б) хроноамперометријске криве снимљене на различитим потенцијалима таложења током 30 минута у 10^{-4} M H_2PtCl_6 + 0,05 M H_2SO_4 раствору.

На кривој таложења, приказаној на слици 4.20а, се могу уочити пикови који потичу од истовремених процеса редукције Pt(IV) и адсорпције/десорпције водоника на већ исталоженим Pt наночестицама. На потенцијалу од око 0,35 V се може приметити пик густине струје ниског интензитета који потиче од редукције комплекса $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ у $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (једначина 4.2). На потенцијалу од око 0,27 V, густина струје почиње да расте и достиже своју максималну вредност на потенцијалу од око 0,12 V, што одговара другом редукционом пику. Пораст густине струје се може приписати редукцији комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ до Pt^0 (једначина 4.3) и истовременој адсорпцији водоника на Pt наночестицама које су се већ исталожиле на подлогу. На потенцијалима негативнијим од -0,07 V долази до издвајања водоника на Pt наночестицама. Добијени резултати су у складу са претходним истраживањима таложења платине из раствора H_2PtCl_6 соли [287,288].

На основу цикличног волтамограма приказаног на слици 4.20a су одабрана три различита потенцијала таложења из области потенцијала где долази до повећања густине струје које одговара процесу таложења платине. Изабрани потенцијали од 0,22 V, 0,12 V и 0,09 V, се налазе у OPD области.

На слици 4.20b су приказане криве хроноамперометрије снимљене на изабраним потенцијалима од 0,22 V, 0,12 V и 0,09 V током 30 минута таложења. На почетку процеса таложења долази до наглог повећања густине струје због нуклеације Pt наночестица. Даље повећање густине струје одговара даљем расту независних нуклеуса или формирању нових места за нуклеацију, док смањење густине струје одговара преклапању зона дифузије нуклеуса и њиховој коалесценцији [220,289].

Након неколико минута, густина струје достиже константну вредност, што указује да се даље таложење платине одиграва истом брзином. Разлике у профилима хроноамперометријских кривих, односно разлике у густинама струја одговарају различитим типовима нуклеације и раста честица [220]. За примењене потенцијале таложења од 0,09 V и 0,12 V, нуклеација је тренутна, са формирањем малог броја нуклеуса који споро расту, што доводи до формирања мањег броја већих и гушћих наночестица. За таложење на потенцијалу од 0,22 V, долази до прогресивног процеса нуклеације са великом брзином раста и формирања нових нуклеуса, што доводи до појаве великог броја мањих и тањих слојева наночестица.

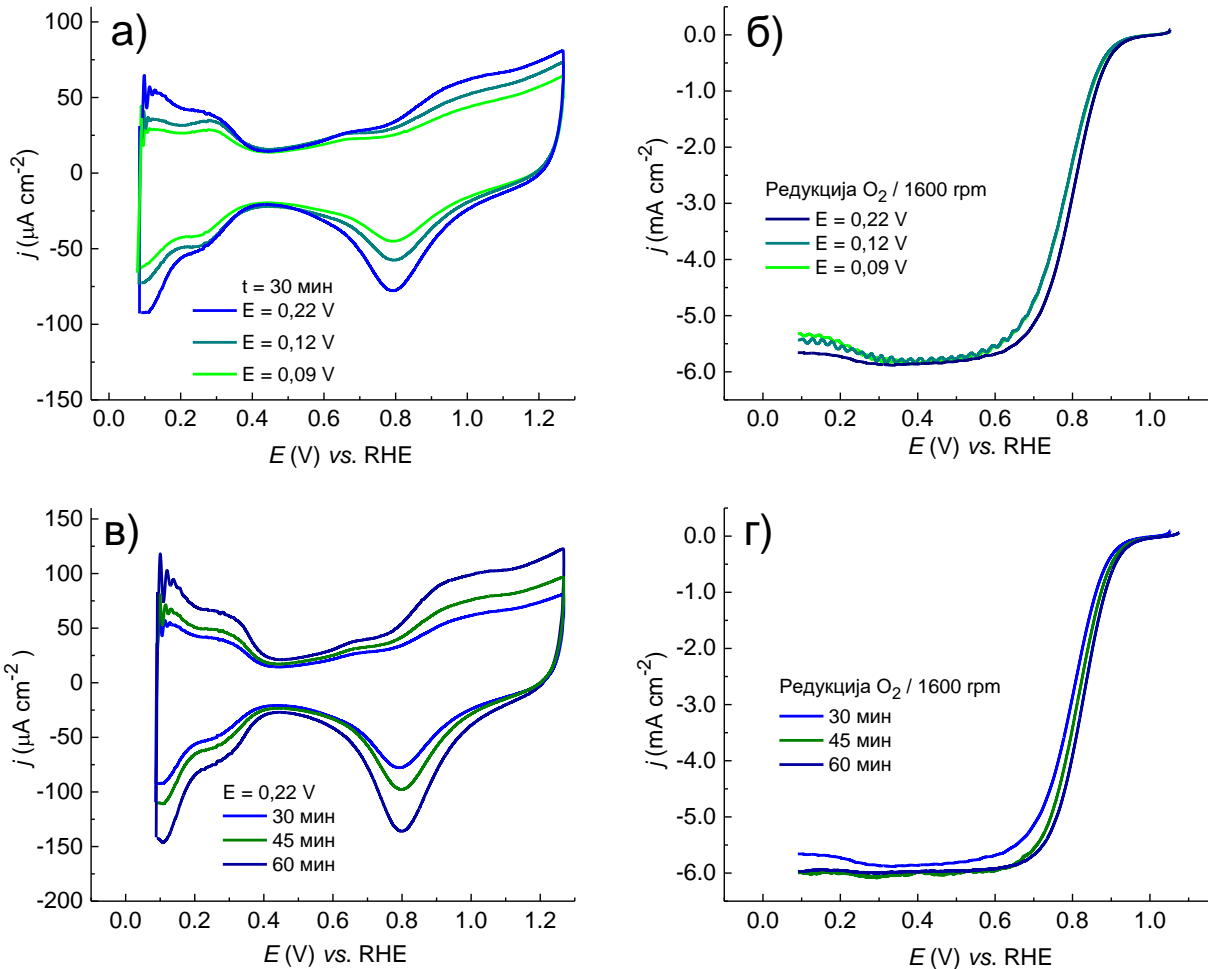
Електрохемијска карактеризација техником цикличне волтаметрије припремљених Pt/GC електрода и прелиминарно испитивање њихове каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника у 0,1 M HClO₄ раствору приказано је на слици 4.21.

Циклични волтамограми Pt/GC електрода добијених електрохемијским таложењем платине на различитим потенцијалима таложења (0,22 V, 0,12 V и 0,09 V) током 30 минута таложења су приказани на слици 4.21a. Циклични волтамограми садрже све пикове који су карактеристични за платинске електроде [99,101]: процес адсорпције/десорпције водоника у области потенцијала од 0,09 V до 0,40 V, област двојног слоја од 0,40 V до 0,60 V и оксидацију/редукцију Pt оксида на вишим потенцијалима. На сваком волтамограму, пик који потиче од редукције Pt оксида се уочава на потенцијалу од око 0,80 V.

Pt/GC електрода добијена електрохемијским таложењем на потенцијалу од 0,22 V има најизраженије пикове, што указује да је на том потенцијалу исталожено највише платине. То се може видети уколико се упореде покривености подлоге, односно израчуна електрохемијски активна површина електрода.

Електрохемијски активна површина различитих Pt/GC електрода је израчуната као однос између количине наелектрисања, које одговара редукцији оксида платине на Pt/GC електродама и поликристалној платини (420 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), нормализовано на геометријску површину GC електроде (0,196 cm^2). Наелектрисања израчуната из пикова редукције PtO оксида (CV на слици 4.24a), за Pt/GC електроде добијене на потенцијалима од 0,09 V, 0,12 V и 0,22 V су 107 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 150 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ и 236 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, док су одговарајуће вредности електрохемијски активне површине 0,05 cm^2 , 0,07 cm^2 и 0,11 cm^2 .

На слици 4.21b су приказане одговарајуће поларizacione криве за електрохемијску редукцију кисеоника. Од испитиваних електрода, Pt/GC електрода добијена таложењем на потенцијалу од 0,22 V показује најбољу активност за редукцију кисеоника што је и очекивано на основу цикличне волтаметрије. Интензитет свих пикова зависи од потенцијала и времена таложења. На основу израчунатих електрохемијски активних површина није постигнута пуна покривеност подлоге наночестицама платине. У циљу постизања пуне покривености вршено је електрохемијско таложење Pt наночестица на потенцијалу од 0,22 V за различита времена таложења.



Слика 4.21. Електрохемијска карактеризација различитих Pt/GC електрода у 0,1 М HClO_4 раствору: а) циклични волтамограми Pt/GC електрода добијених електрохемијским таложењем платине на различитим потенцијалима током 30 минута таложења; б) одговарајуће поларизационе криве за редукцију кисеоника; в) циклични волтамограми Pt/GC електрода добијених електрохемијским таложењем на потенцијалу од 0,22 V током различитих времена таложења; г) одговарајуће поларизационе криве. Сви волтамограми су снимани при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} .

На слици 4.21в су приказани циклични волтамограми Pt/GC електрода добијених на потенцијалу таложења од 0,22 V током 30, 45 и 60 минута таложења. Са повећањем времена таложења, сви карактеристични пикови за платинске електроде постају израженији. Израчуната количина наелектрисања из редукционог пика оксида платине, PtO, за електроде добијене таложењем за времена 45 и 60 минута износи $306 \mu\text{C/cm}^2$ и $450 \mu\text{C/cm}^2$ што даје одговарајуће вредности електрохемијски активне површине од $0,14 \text{ cm}^2$ и $0,21 \text{ cm}^2$. Електрохемијски активна површина Pt/GC електроде добијене након 60 минута таложења премашује вредност геометријске површине GC електроде. Добијена вредност указује да је постигнута пуна покривеност подлоге наночестицама платине што је потврђено и AFM техником о чему ће бити реч у поглављу 4.3.3.

На слици 4.21г су приказане одговарајуће поларизационе криве за електрохемијску редукцију кисеоника. Pt/GC електрода добијена електрохемијским таложењем на потенцијалу од 0,22 V након 60 минута таложења показала је најбољу каталитичку активност и биће означена даље у тексту као 60минPt/GC електрода. Само за ову электроду ће бити

приказана детаљна кинетичка анализа. Такође, таква електрода је била коришћена за даљу модификацију и припрему PdPt/GC електроде.

4.3.2. Припрема PdPt/GC електрода спонтаним таложењем паладијума

PdPt/GC електрода је припремана спонтаним таложењем наночестица паладијума из раствора $1 \text{ mM PdSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на потенцијалу отвореног кола током различитих времена таложења, на претходно припремљену 60минPt/GC электроду. Прелиминарно испитивање каталитичке активности PdPt/GC електрода је показало да се спонтаним таложењем паладијума током 10 минута добија електрода која даје најбољу активност за реакцију редукције кисеоника од свих испитаних. За краћа времена таложења, додаток паладијума није допринео побољшању активности, док су за дужа времена таложења добијене електроде показале инхибицију за реакцију редукције кисеоника. Стога, у наставку ће бити приказани резултати PdPt/GC електроде добијене спонтаним таложењем паладијума током 10 минута на 60минPt/GC која ће бити означена као 10минPd60минPt/GC електрода.

4.3.3. Испитивање морфологије површине Pt/GC и PdPt/GC електрода микроскопијом атомских сила

Испитивање морфологије површине 60минPt/GC електроде (лева колона) и 10минPd60минPt/GC (десна колона) микроскопијом атомских сила приказано је на слици 4.22.

На слици 4.22a је приказана топографија површине 60минPt/GC електроде, на којој се види да је површина прекривена појединачним и агломерисаним Pt наночестицама. Латерална величина наночестица платине је у опсегу од 50 – 250 nm, док је њихова висина у опсегу од 20 – 50 nm.

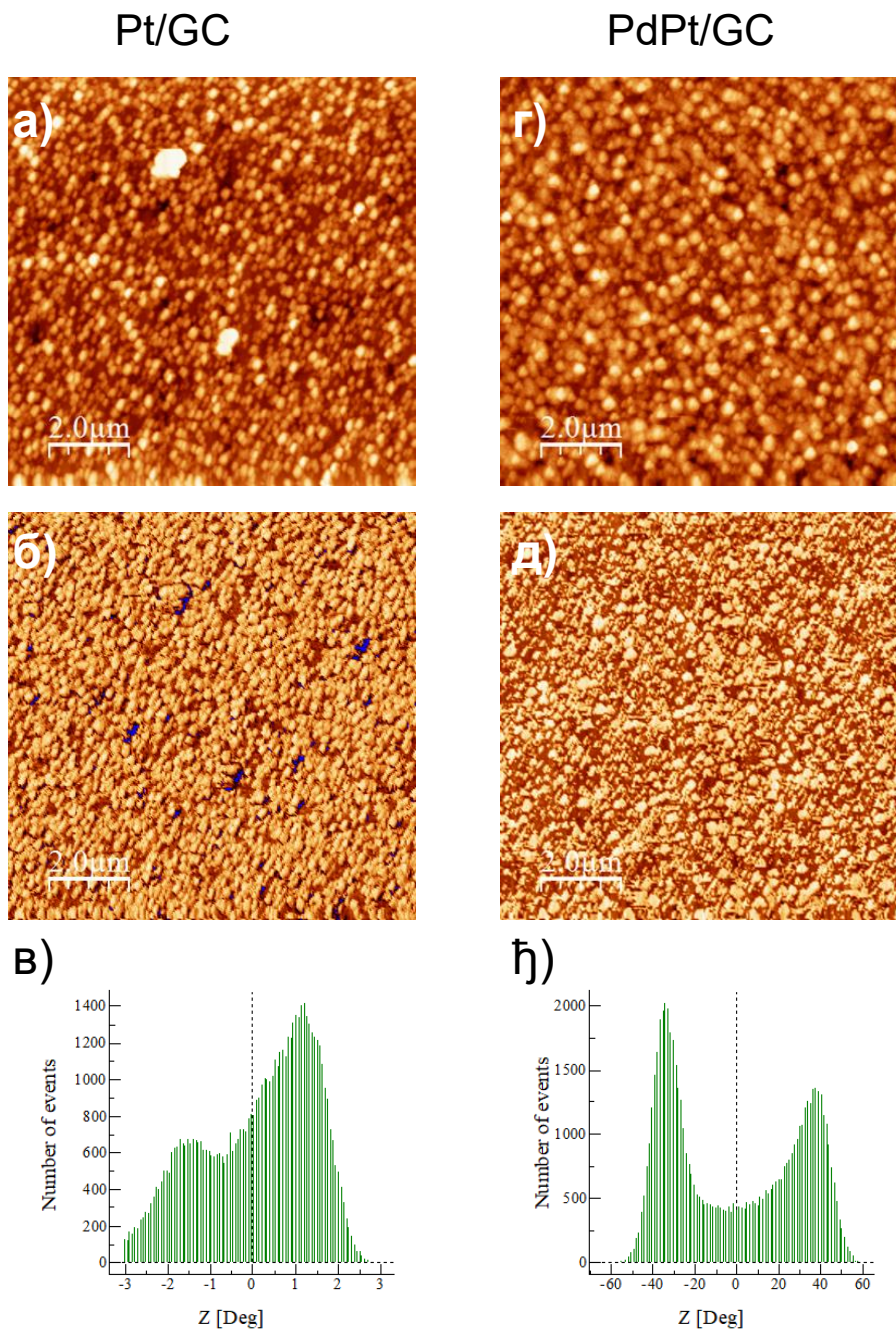
Процењена просечна храпавост површине 60мин Pt/GC електроде износи 17,8 nm. На упоредо снимљеној фанзој AFM слици приказаној на слици 4.25б, допринос GC подлоге се може изузети услед хемијског контраста између исталожених наночестица и подлоге. Као резултат, процењена покривеност GC подлоге наночестицама платине износи $(96 \pm 2)\%$.

На слици 4.22в је приказана расподела фазног угла на којој се види пик који потиче од исталожених наночестица платине и раме пика које потиче од мале непокривене површине GC подлоге.

Топографија површине 10минPd60минPt/GC електроде приказана на слици 4.22г, показује да су PdPt наночестице нешто веће него у претходном случају узимајући у обзир и латералну величину (100 – 300 nm) и висину (20 – 70 nm) острва. Просечна храпавост површине 10минPd60минPt/GC електроде износи 14,6 nm и нешто је нижа у односу на храпавост површине 60минPt/GC електроде, што значи да Pd наночестице исталожене на површини 60минPt/GC електроде дају ефекат поравнања.

Одговарајућа фазна AFM слика, слика 4.22д показује да је GC подлога у потпуности покривена PdPt наночестицама.

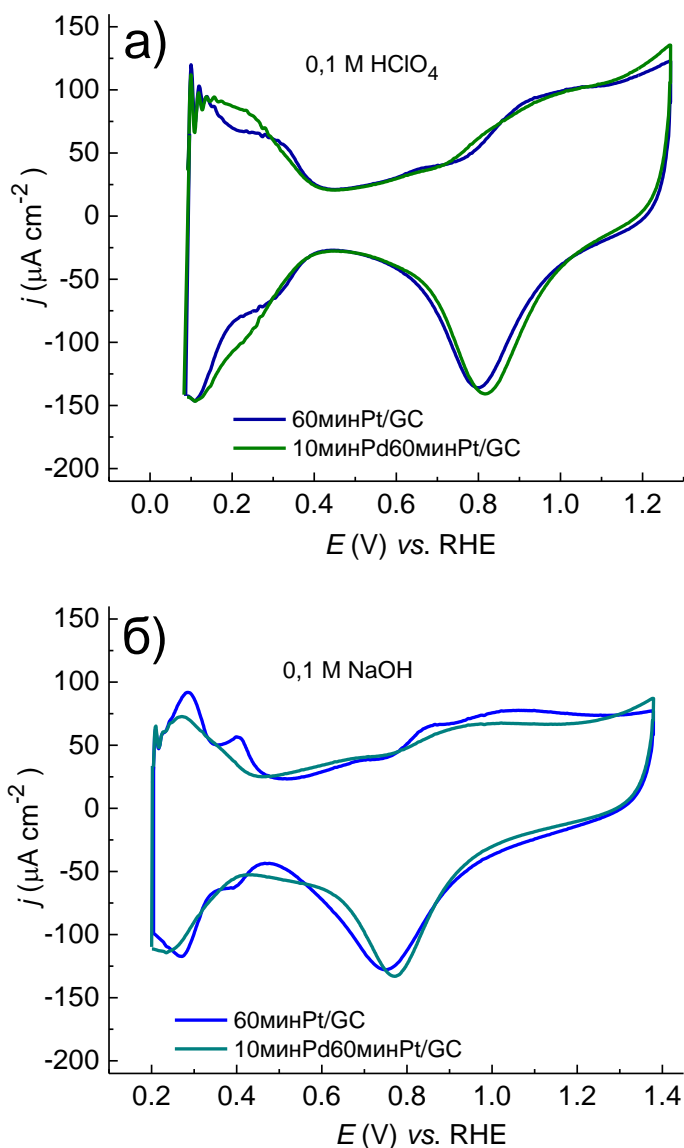
Расподела фазних углова, слика 4.22ђ, показује присуство две компоненте различитог хемијског састава. Јасно раздвајање ова два пика указује на различиту хемијску структуру ове две компоненте. Знајући да је GC подлога покривена, нема хемијског утицаја подлоге, што значи да ова два приказана пика потичу од платине и паладијума.



Слика 4.22. AFM слике 60минPt/GC електроде добијене електрохемијским таложењем Pt наночестица (лева колона), и 10минPd60минPt/GC електроде добијене накнадним спонтаним таложењем паладијума (десна колона): а), и г) топографија површине 60минPt/GC електроде (z-скала = 131 nm), и 10минPd60минPt/GC електроде (z-скала = 118 nm); б), и д) фазне AFM слике 60минPt/GC (z-скала = 7.2 Deg), и 10минPd60минPt/GC електроде (z-скала = 7.2 Deg); в), и ђ) одговарајућа расподела фазних углова која показује присуство два хемијски различита елемента, платине и паладијума.

4.3.4. Електрохемијска карактеризација Pt/GC и PdPt/GC електрода техником цикличне волтаметрије

На слици 4.23 су приказани циклични волтамограми 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода снимљени у киселој и алкалној средини.



Слика 4.23. Циклични волтамограми 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода снимани при брзини промене потенцијала од 50 mV s^{-1} у раствору: а) 0,1 M HClO₄; б) 0,1 M NaOH.

Циклични волтамограми 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода у деаерисаном 0,1 M HClO₄ раствору снимљени су у области потенцијала од 0,10 V до 1,30 V и приказани на слици 4.23а. На основу добијеног цикличног волтамограма 60минPt/GC електроде се може запазити сличност са цикличним волтамограмом поликристалне платине у раствору перхлорне киселине. Присуство HClO₄⁻ јона услед њихове слабе адсорпције на површини прекривеној наночестицама платине нема никакав утицај на било који електрохемијски процес [290]. Доња граница потенцијала је изабрана како би се избегло издвајање водоника. У области потенцијала од 0,10 V до око 0,40 V могу се уочити реверзibilни катодни и

анодни пикови који потичу од слабих и јаче адсорбованих водоничних врста, што је карактеристично за Hupd процес адсорпције/десорпције на платинској електроди. Формирање оксида платине, PtO , почиње на потенцијалу од око 0,80 V, а претходи јој адсорпција OH^- јона на нижим потенцијалима. Горња граница потенцијала од 1,30 V је одабрана како би се избегло издвајање кисеоника до кога долази на позитивнијим потенцијалима. Главни редукциони пик се јавља на потенцијалу од 0,80 V. На цикличном волтамограму 10минPd60минPt/GC електроде се могу уочити разлике у односу на циклични волтамограм 60минPt/GC електроде. Процес адсорпције/десорпције водоника се јавља у истој области потенцијала као на поликристалном паладијуму, док област двојног слоја остаје иста. На потенцијалу од око 0,72 V долази до почетка формирања оксида и наставља се даље на позитивнијим потенцијалима. Главни редукциони пик се јавља на 0,82 V.

На слици 4.23б су приказани циклични волтамограми 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода снимљени у деаерисаном 0,1 M NaOH раствору у области потенцијала од 0,20 V до 1,40 V. На цикличном волтамограму 60минPt/GC електроде се, на нижим потенцијалима од око 0,28 V и 0,40 V, могу уочити два пара реверзибилних катодних и анодних пикова карактеристичних за Hupd процес адсорпције/десорпције. Област двојног слоја је нешто шири услед адсорпције OH^- јона. На вишим потенцијалима могу се уочити процеси оксидације/редукције. Формирање оксида почиње на потенцијалу од око 0,77 V, док се редукциони пик јавља на потенцијалу од 0,75 V. У случају 10минPd60минPt/GC електроде, процес адсорпције/десорпције водоника се јавља на негативнијим потенцијалима и Hupd пикови нису раздвојени, што је израженије у алкалној средини. Услед присуства Pd врста, адсорпција OH^- јона на 10минPd60минPt/GC електроди се јавља на потенцијалу за 50 mV негативнијем у односу на адсорпцију OH^- јона на 60минPt/GC електроди. Главни редукциони пик се јавља на истом потенцијалу од 0,75 V.

Количина наелектрисања израчуната из редукционог пика са цикличних волтамограма приказаних на слици 4.23 за 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електроде за горњу границу потенцијала од 1,30 V износи $450 \mu\text{C cm}^{-2}$ у оба случаја, што даје вредност електрохемијски активне површине од $0,21 \text{cm}^2$.

4.3.5. Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама

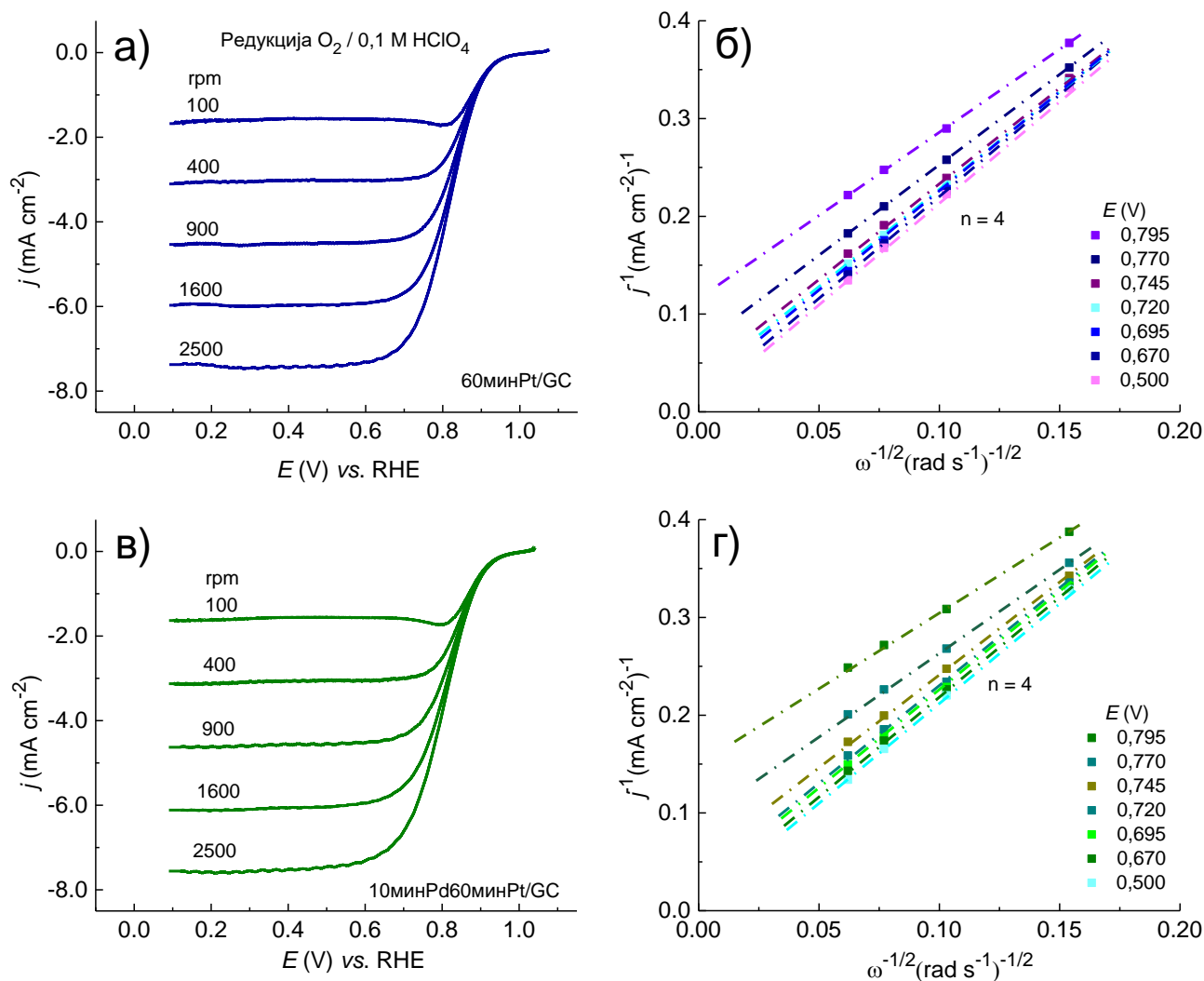
Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама је испитивана у киселој и алкалној средини методом ротирајуће диск електроде. Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника су снимањене у катодном смеру за пет различитих брзина ротирања техником линеарне волтаметрије.

4.3.5.1 Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама у раствору 0,1 M HClO₄

Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника на 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама снимљене у 0,1 M HClO₄ раствору засићеним кисеоником и одговарајући K-L дијаграми су приказани на слици 4.27.

Поређењем поларизационих кривих са слика 4.24а и 4.24в са цикличним волтамограмима приказаним на слици 4.23а се може видети да на 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама, реакција редукције кисеоника почиње у области потенцијала где почиње да се

одиграва редукција Pt и/или Pd оксида. Поларизационе криве су снимане од позитивне границе потенцијала од 1,05 V. На LSV кривама се могу јасно видети три карактеристичне области активационе, мешовите и дифузионе контроле. Почетни потенцијали за редукцију кисеоника ($j = 0$) на 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама износе 1,05 V и 1,02 V, редом.



Слика 4.24. Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника у 0,1 М HClO₄ раствору на: а) 60минPt/GC; в) 10минPd60минPt/GC; б) и г) одговарајући К–L дијаграма. Брзина промене потенцијала је била 50 mV s⁻¹.

К–L дијаграма су приказани на сликама 4.24б и 4.24г. За конструисање К–L дијаграма су коришћени подаци са поларизационих кривих (4.24а и 4.24в) из области мешовите контроле. Анализом је утврђено да су К–L дијаграма за обе електроде (60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC) линеарни, што указује на кинетику првог реда у односу на молекулски кисеоник. Блага непаралелност К–L дијаграма указује да долази до промене броја електрона са потенцијалом на вишим, док на нижим потенцијалима К–L дијаграма постају паралелни и број размењених електрона се не мења са потенцијалом. Укупан број размењених електрона израчунат помоћу једначине 2.52 користећи експерименталне податке са К–L дијаграма из области мешовите контроле износи 4 за обе испитиване електроде, што је у складу са

ранијим истраживањима. У литератури се може наћи да је четворо–електронски реакциони пут, по коме се редукција кисеоника одиграва, карактеристичан за монокристале платине [105] као и за поликристалну платину [25,125].

На слици 4.25 је приказано поређење поларизационих кривих за реакцију редукције кисеоника на 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама, снимљених при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути и одговарајући Тафелови дијаграми. Такође, приказана је и поларизациона крива Pt(poly) електроде, ради поређења каталитичке активности.

На слици 4.25а су приказане поларизационе криве, на којима су густине струја дате у односу на геометријску површину електрода. Узимајући у обзир почетне потенцијале, додатак паладијума доводи до малог пада каталитичке активности 60минPt/GC електроде, док активност и 10минPd60минPt/GC и 60минPt/GC електроде премашује активност поликристалне платине, Pt(poly), за 20 mV и 50 mV, редом.

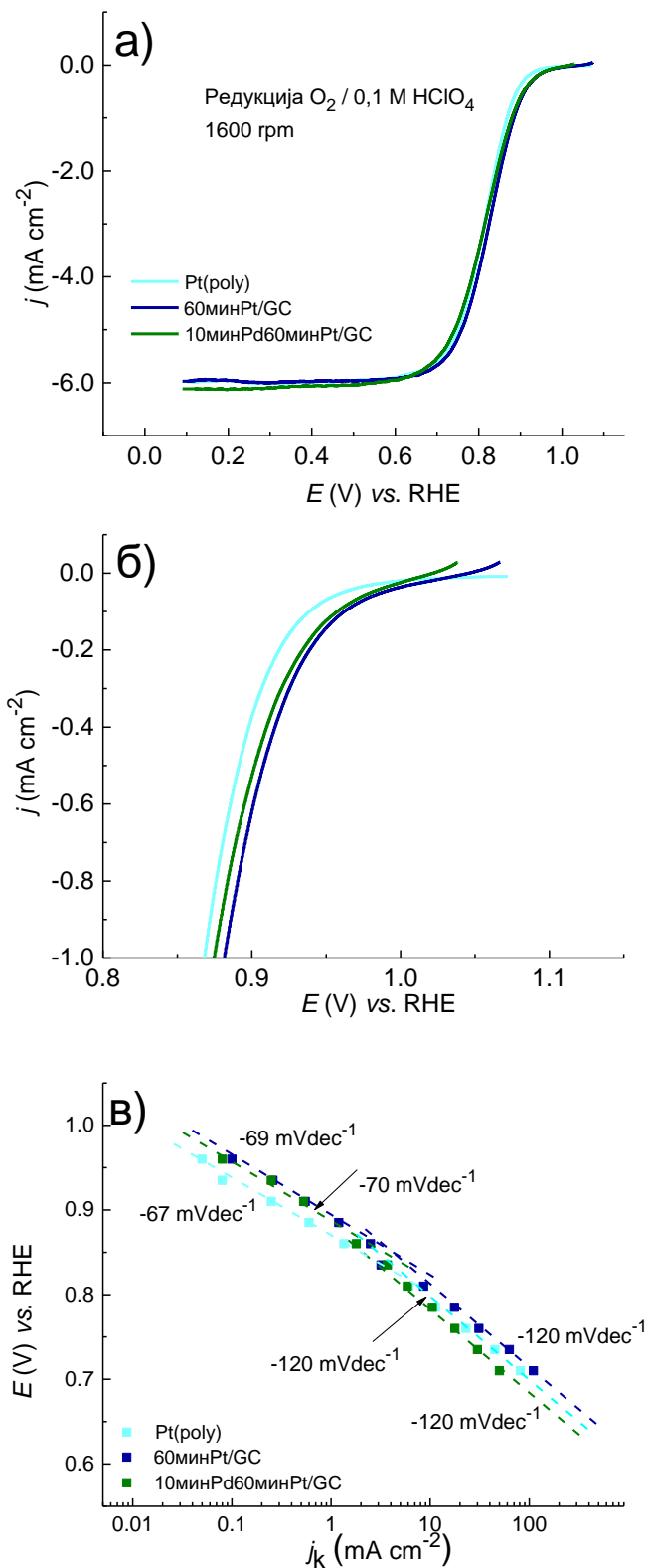
На слици 4.25б су приказане поларизационе криве за редукцију кисеоника у области активационе контроле са кинетичким струјама датим у односу на електрохемијски активну површину.

Одговарајући Тафелови дијаграми су приказани на слици 4.25в. Тафелови нагиби за реакцију редукције кисеоника на 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама, рачунати у области активационе контроле, износе -69 mV dec^{-1} и -70 mV dec^{-1} редом. Добијене вредности су близу вредности од -60 mV dec^{-1} , која је карактеристична за Pt електроде у 0,1 М HClO₄ раствору [105,290-292]. Вредност од -60 mV dec^{-1} је такође добијена за различите Pt/C катализаторе [293]. [105,125]. За ниже потенцијале, односно у области мешовите контроле, добијене вредности Тафеловог нагиба износе -120 mV dec^{-1} за обе, 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електроде. Промене у вредности нагиба одговарају промени услова адсорпције, од Тјомкинових (-60 mV dec^{-1}) до Ленгмирових (-120 mV dec^{-1}) адсорпционих услова, док је размена првог електрона до O₂ адсорбованог на површини, ступањ који одређује укупну брзину реакције, што је у складу са литературом [105,125].

У табели 4.5 су приказане вредности потенцијала полуталаса ($E_{1/2}$), специфичне активности (SA) на потенцијалу од 0,90 V, као и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pt (poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC у 0,1 М HClO₄ раствору, при брзини ротирања од 1600 обртаја у минути.

Табела 4.5. Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pt (poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама у 0,1 М HClO₄ раствору.

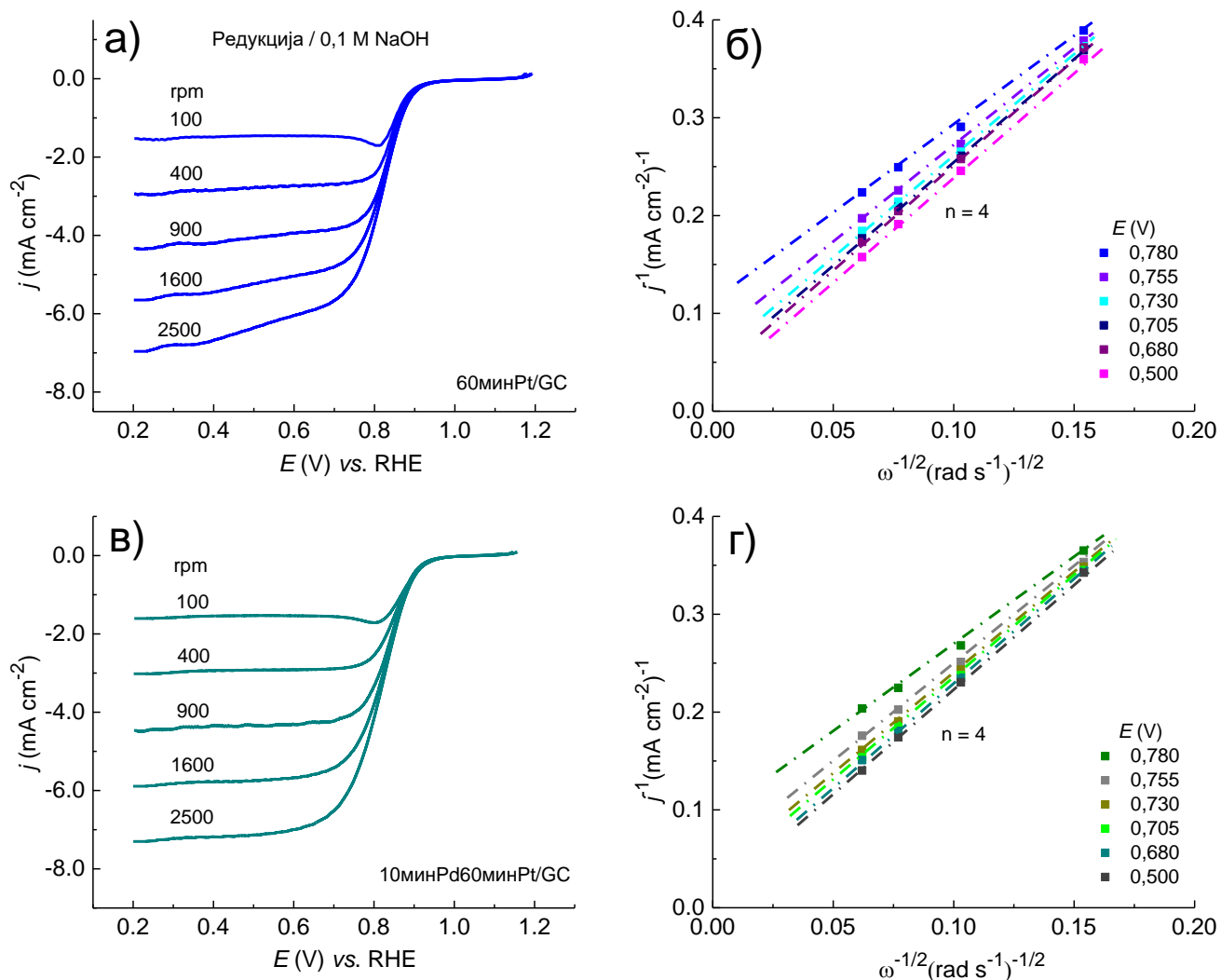
| Катализатор | $E_{1/2}$ (V) | SA на 0.90 V (mA cm ⁻²) | Тафелов нагиб | | $j_0 / 10^{-6}$ (mA cm ⁻²) | α |
|-------------------|---------------|--|-------------------------------------|--------------------------------------|---|----------|
| | | | I област (mV dec ⁻¹) | II област (mV dec ⁻¹) | | |
| Pt(poly) | 0,823 | -0,35 | -67 | -120 | 0,62 | 0,882 |
| 60минPt/GC | 0,836 | -0,61 | -69 | -120 | 1,05 | 0,857 |
| 10минPd60минPt/GC | 0,825 | -0,51 | -70 | -120 | 1,61 | 0,844 |



Slika 4.25. Поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника 60минPt/GC, 10минPd60минPt/GC и Pt(poly) електрода у 0,1 М $HClO_4$ раствору: а) густине струје су дате у односу на геометријску површину електрода; б) за област активационе контроле густине струје су дате у односу на електрохемијски активну површину; в) одговарајући Тафелови дијаграми. Брзина промене потенцијала је била $50\ mV\ s^{-1}$.

4.3.5.2. Електрохемијска редукција кисеоника на Pt/GC и PdPt/GC електродама у раствору 0,1 М NaOH

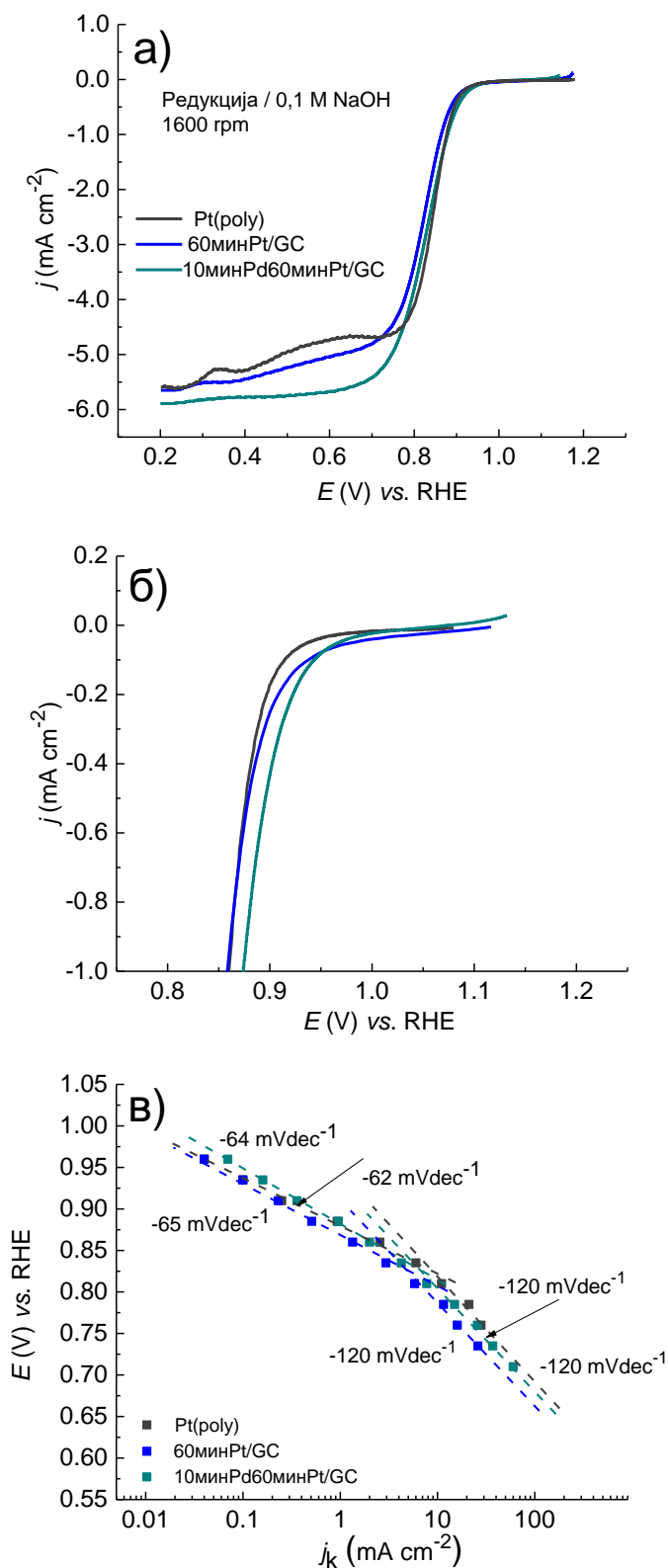
Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника снимљене у 0,1 М NaOH раствору засићеним кисеоником у катодном смеру за пет различитих брзина ротирања и одговарајући К–L дијаграми су приказани на слици 4.26.



Слика 4.26. Поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника у 0,1 М NaOH раствору на: а) 60минPt/GC; в) 10минPd60минPt/GC; б) и г) одговарајући К–L дијаграми. Брзина промене потенцијала је била 50 mV s^{-1} .

Добијени К–L дијаграми су линеарни што указује на кинетику првог реда у односу на молекулски кисеоник. На вишим потенцијалима долази до промене укупног броја размењених електрона што се може видети из благе непаралелности К–L дијаграма. За ниже потенцијале, К–L дијаграми су паралелни, односно укупан број размењених електрона износи 4 и не мења се са потенцијалом. Као и у киселој средини, реакција редукције кисеоника на испитиваним електродама у алкалној средини се одиграва четворо-електронским реакционим путем.

Поређење поларизационих кривих за реакцију редукције кисеоника Pt(poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода, у алкалној средини приказано је на слици 4.27.



Slika 4.27. Поређење каталитичке активности Pt(poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода за реакцију редукције кисеоника у 0,1 М NaOH раствору: а) густине струје су дате у односу на геометријску површину електрода; б) за област активационе контроле, густине струје су дате у односу на електрохемијски активну површину; в) одговарајући Тафелови дијаграми. Брзина промене потенцијала је била 50 mV s^{-1} .

LSV волтамограми Pt(poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електрода снимљени су у катодном смеру при истој брзини ротирања од 1600 обртаја по минути. Густине струја су дате у односу на геометријску површину електрода, као што је приказано на слици 4.27а.

Вредности почетних потенцијала за редукцију кисеоника (за $j = 0$) за 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електроде износе 1,04 V и 1,12 V, што премашује вредност почетног потенцијала Pt (poly) електроде (1.00 V) за 40 mV и 120 mV, редом.

На слици 4.27б су приказане поларизационе криве за реакцију редукције кисеоника у области активационе контроле са густинама струја датим у односу на електрохемијски активну површину.

Одговарајући Тафелови дијаграми одређени су у области активационе контроле и приказани су на слици 4.27в.

Добијене су две вредности Тафеловог нагиба, близу -60 mV dec^{-1} на вишим потенцијалима и -120 mV dec^{-1} на нижим потенцијалима, за све испитиване електроде, што указује да је размена првог електрона ступањ који одређује укупну брзину реакције. Исте вредности нагиба су добијене за монослојеве платине, који су исталожени на монокристалима [165], катализаторе на бази паладијума [176] и различите угљеничне Pt/C катализаторе [173,294].

На основу једначине 2.54 израчуната је специфична активност, док је густина струје измене, j_0 добијена екстраполацијом густине струје до пресека са равнотежним потенцијалом за реакцију редукције кисеоника из Тафеловог дијаграма.

У табели 4.6 су приказане вредности потенцијала полуталаса ($E_{1/2}$), специфичне активности (SA) на потенцијалу од 0,90 V, као и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pt (poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама у 0,1 M NaOH раствору, при брзини ротирања од 1600 обртаја у минути.

Табела 4.6. Потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$), специфична активност (SA) и кинетички параметри за реакцију редукције кисеоника на Pt (poly), 60минPt/GC и 10минPd60минPt/GC електродама у 0,1 M NaOH раствору.

| Катализатор | $E_{1/2}$ (V) | SA на 0.90 V (mA cm ⁻²) | Тафелов | Тафелов | $j_0 / 10^{-6}$ (mA cm ⁻²) | α |
|-------------------|---------------|--|--|---|---|----------|
| | | | нагиб (mV dec ⁻¹) I област | нагиб (mV dec ⁻¹) II област | | |
| Pt(poly) | 0,834 | -0,12 | -62 | -120 | 1,00 | 0,953 |
| 60минPt/GC | 0,828 | -0,19 | -66 | -120 | 1,87 | 0,909 |
| 10минPd60минPt/GC | 0,841 | -0,34 | -64 | -120 | 2,96 | 0,923 |

Активност за електрохемијску редукцију кисеоника испитиване 60минPt/GC електроде се разликује за киселу и алкалну средину, што се огледа у разлици почетних потенцијала за редукцију кисеоника и равнотежних потенцијала, која износи 0,17 V за киселу и 0,19 V за алкалну средину. Ова разлика указује на мало већу каталитичку активност исте 60минPt/GC електроде у киселој средини. Добијени резултат је у сагласности са ранијим истраживањима [99], по којима OH_{ads} врсте које потичу од PtOH имају инхибирајући ефекат на активност за редукцију кисеоника и у киселој и у алкалној средини. Израженији инхибирајући ефекат у алкалној средини се може довести у везу са већом концентрацијом OH_{ads} врста присутних на површини [99]. Додатак паладијума Pt/GC електроди у киселој средини не доприноси активности за редукцију кисеоника већ има инхибирајући ефекат у односу на Pt/GC

електроду. Према истраживањима, на танким филмовима паладијума који су нанесени на Pt(111) подлогу, инхибиција за редукцију кисеоника у киселој средини је повезана са адсорпцијом кисеоничних врста које се налазе на површини паладијума, док у алкалној средини то има супротан ефекат и доприноси бољој каталитичкој активности за реакцију редукције кисеоника[234].

Према општој шеми за редукцију кисеоника, која укључује све могуће елементарне ступњеве [295], OH_{ads} врсте могу помоћи да се редукција кисеоника одиграва четворо–електронским реакционим путем у алкалној средини, што је нешто касније и потврђено експерименталним путем на Au (100) електроди [129]. OH_{ads} честице би могле бити учесник у једном од елементарних ступњева током редукције пероксидних јона као интермедијера.

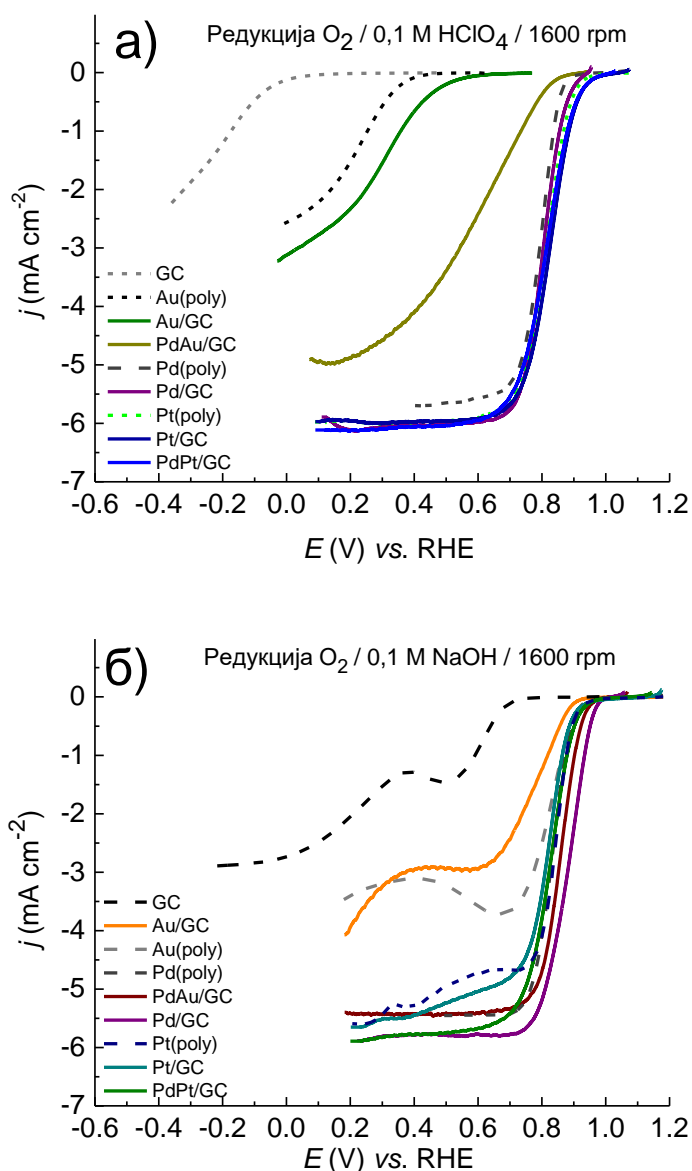
Додатком исте количине паладијума на 60минPt/GC електроду, 10минPd60минPt/GC електрода у алкалној средини показује бољу активност за редукцију кисеоника и од Pt(poly) и од 60минPt/GC електрода, узимајући у обзир вредности почетних потенцијала и потенцијала полуталаса. Изузетна вредност почетног потенцијала од 1,12 V премашује вредност почетног потенцијала за редукцију кисеоника 60минPt/GC електроде за 30 mV. Боља каталитичка активност за редукцију кисеоника 10минPd60минPt/GC електроде у односу на 60минPt/GC електроду може се објаснити присуством Pd(OH)_x на површини електроде. У области потенцијала где редукција кисеоника почиње, на цикличном волтамограму (слика 4.26б) може се уочити присуство OH врста присутних на површини електроде које потичу од оксидације Pd наночестица у PdOH.

4.4. Поређење каталитичке активности испитиваних електрода

На слици 4.28 је приказано поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника на електродама које су показале најбоље перформансе. Како би се стекао бољи увид, приказане су и поларизационе криве одговарајућих поликристалних електрода. Поларизационе криве су снимане при брзини ротирања од 1600 обртаја по минути.

На слици 4.28а су приказане поларизационе криве за редукцију кисеоника на Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC као и GC, Au(poly), Pd(poly) и Pt(poly) електродама, у 0,1 M HClO₄ раствору. Постигнута је значајно боља каталитичка активност Au/GC и PdAu/GC у односу на GC и Au(poly) електроду. Додатак паладијума Au/GC електроди је допринео побољшању, али недовољно да премаше активност Pd(poly) електроде. Са друге стране, Pd/GC електрода је показала већу активност у односу на Pd(poly), док обе показују слабију активност у односу на платину. Најактивнија електрода од племенитих метала је Pt(poly) чију су активност премашиле обе, и Pt/GC и PdPt/GC електрода. Додатак паладијума Pt/GC електроди је довео до благе инхибиције у односу на Pt/GC, која је, узимајући у обзир и почетни и потенцијал полуталаса, најактивнија од свих испитаних електрода.

На слици 4.28б је приказано поређење каталитичке активности за реакцију редукције кисеоника GC, Au(poly), Pd(poly), Pt(poly), Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC електрода у 0,1 M NaOH раствору. Узимајући у обзир почетни и потенцијал полуталаса, Au(poly) електрода је активнија од Au/GC, док PdAu/GC премашује активност и Au(poly), а у овом случају и Pd(poly) и Pt(poly) електроде. Pd/GC електрода такође показује изванредну каталитичку активност. Вредности почетног и потенцијала полуталаса су веће од вредности добијених за поликристални паладијум и платину.



Слика 4.28. Поређење каталитичке активности на одабраним електродама у раствору: а) 0,1 М $HClO_4$; б) 0,1 М $NaOH$. Поларизационе криве су снимане при брзини ротирања од 1600 обртаја по минути и брзини промене потенцијала од $50\ mV\ s^{-1}$.

Почетни потенцијал Pd/GC електроде је исти у односу на почетни потенцијал Pt/GC и мањи од PdPt/GC, док је вредност потенцијала полуталаса нешто већа, што ову електроду чини изузетно активном у 0,1 М $NaOH$ раствору. Такође, у алкалној средини, додатком паладијума на Pt/GC електроду, долази до побољшања каталитичке активности услед присуства OH група на површини електроде које потичу од оксидације наночестица паладијума у $Pd(OH)_x$, што чини PdPt/GC активнијом од Pt/GC електроде.

У табели 4.7. су представљене вредности густине струје измене на потенцијалу од 0,90 V и вредности потенцијала полуталаса очитаних са поларизационих кривих за реакцију редукције кисеоника снимљених при брзини ротирања од 1600 обртаја по минути.

Табела 4.7. Поређење каталитичке активности: Густина струје измене ($j_0, E=0,90 \text{ V}$) и потенцијал полуталаса ($E_{1/2}$) за реакцију редукције кисеоника на GC, Au(poly), Pd(poly), Pt(poly), Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC електродама у 0,1 М HClO₄ и 0,1 М NaOH раствору.

| Катализатор | 0,1 М HClO ₄ | | 0,1 М NaOH | |
|-----------------|--|---------------|--|---------------|
| | $j_0, E=0,90 \text{ V}$ (mAcm ⁻²) | $E_{1/2}$ (V) | $j_0, E=0,90 \text{ V}$ (mAcm ⁻²) | $E_{1/2}$ (V) |
| Au(poly) | 0,002 | 0,210 | 0,240 | 0,820 |
| Au/GC | 0,002 | 0,310 | 0,010 | 0,780 |
| PdAu/GC | 0,050 | 0,600 | 2,600 | 0,860 |
| Pd(poly) | 0,050 | 0,800 | 0,200 | 0,830 |
| Pd/GC | 0,130 | 0,810 | 1,100 | 0,880 |
| Pt(poly) | 0,350 | 0,823 | 0,120 | 0,834 |
| Pt/GC | 0,610 | 0,836 | 0,190 | 0,828 |
| PdPt/GC | 0,510 | 0,825 | 0,340 | 0,841 |

Каталитичка активност представљених електрода је другачија у киселој и алкалној средини што се може видети у разлици између почетних потенцијала у 0,1 М HClO₄ и у 0,1 М NaOH и равнотежних потенцијала за реакцију редукције кисеоника (1,22 V у 0.1 М HClO₄ и 1,23 V у 0,1 М NaOH раствору). Добијене разлике указују на већу каталитичку активност Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC и PdPt/GC електрода у алкалној средини, док Pt/GC електрода показује бољу активност у киселој средини. Као што је већ поменуто у тексту, боља активност у алкалној средини се може објаснити оксидацијом Pd наночестица до PdOH, и присуством OH врста које учествују у редукцији кисеоника у алкалном раствору. До боље каталитичке активности Pt/GC електроде у киселој средини долази услед велике концентрације OH_{ads} врста које потичу од PtOH и имају израженији инхибирајући ефекат у алкалној средини.

5. ЗАКЉУЧАК

У овој докторској дисертацији приказано је испитивање реакције редукције кисеоника на електродама добијеним електрохемијским и накнадним спонтаним таложењем наночестица злата, паладијума и платине на подлогу од стакластог угљеника. Испитана је каталитичка активност Au/GC, PdAu/GC, Pd/GC, Pt/GC и PdPt/GC електрода и упоређена са активношћу поликристалних електрода злата, паладијума и платине. На основу приказаних резултата изведени су следећи закључци:

На основу електрохемијске карактеризације, Au/GC електрода добијена електрохемијским таложењем на подлогу од стакластог угљеника из раствора HAuCl_4 соли на потенцијалу од 0,01 V у трајању од 30 минута, је показала пуну покривеност и најбољу каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника. AFM анализа слике показала је да покривеност подлоге острвима злата износи око 93%. У киселој средини, активност ове Au/GC електроде је већа од активности Au(poly), док је у алкалној средини Au(poly) електрода активнија. Модификација Au/GC електроде урађена је додатком паладијума, спонтаним таложењем током 30 минута на потенцијалу отвореног кола. AFM слике су показале да се таложење Pd наночестица првенствено одиграва по ивицама острва злата и да су острва PdAu већа. Постигнута је пуна покривеност подлоге од 98%. Таква PdAu/GC електрода показала је изузетно високу активност за реакцију редукције кисеоника, која се у киселој средини поклапа са активношћу поликристалног паладијума, док у алкалној средини она показује бољу каталитичку активност. Због делимичног растварања наночестица злата и паладијума у киселој средини, није било могуће одредити по ком се механизму на Au/GC и PdAu/GC електроди одиграва редукција кисеоника. У алкалној средини, на Au/GC електроди механизам реакције се мења из 4e-ског у 2e-ски, док се на PdAu/GC електроди редукција кисеоника одиграва 4e-ским реакционим путем.

Pd/GC електроде које су добијене електрохемијским таложењем наночестица паладијума на подлогу из раствора соли PdSO_4 на потенцијалу таложења од 0,09 V и из раствора PdCl_2 соли на потенцијалу од 0,25 V, током 30 минута, показале су највећу активност за редукцију кисеоника. AFM анализа је показала да је покривеност GC подлоге наночестицама паладијума 55%, када се таложење вршило из раствора PdSO_4 соли, и да је постигнута пуна покривеност када је таложење вршено из раствора PdCl_2 соли. На основу почетног потенцијала за редукцију кисеоника, у киселој средини обе Pd/GC електроде показују исту активност. У алкалној средини, Pd/GC електрода добијена коришћењем соли PdCl_2 је показала најбољу активност, премашујући активност Pd(poly) електроде. Ова активност се приписује присуству PdOH, односно активнијим местима на површини која су погодна за адсорпцију молекулског кисеоника и његову даљу редукцију 4e-ским реакционим путем.

На основу урађене електрохемијске карактеризације и испитивања прелиминарне каталитичке активности за редукцију кисеоника, Pt/GC електрода добијена након 60 минута електрохемијског таложења из раствора H_2PtCl_6 на константном потенцијалу од 0,22 V је показала највећу каталитичку активност. Анализом AFM слика утврђено је да покривеност површине наночестицама Pt износи 96%, и да се њихова величина налази у опсегу од 50–250 nm. Најактивнија Pt/GC електрода је даље модификована спонтаним таложењем Pd наночестица из раствора PdSO_4 соли, на потенцијалу отвореног кола током 10 минута. AFM анализа је показала да је са додатком паладијума дошло до повећања величине честица на 100–300 nm, као и пуну покривеност површине. Анализом резултата је утврђено да се на свим испитиваним електродама редукција кисеоника одиграва путем 4e- реакционог механизма, у киселој и алкалној средини. PdPt/GC електрода је показала повећану каталитичку активност за реакцију редукције кисеоника у алкалном раствору у поређењу са Pt/GC и Pt(poly). То је повезано са повећаном количином OH^- јона која потиче од PdOH чије

се присуство потврђује појавом оксидационог пика на основу резултата добијених цикличном волтаметријом.

На основу резултата, све наведене електроде осим Au/GC која је мање активна у алкалној средини, показују побољшану каталитичку активност за редукцију кисеоника, у односу на поликристале метала са којима се пореде. На одређеним електродама примећен је синергетски ефекат који доприноси побољшању активности у односу на појединаче основне метале. На основу свега наведеног, може се закључити да су испитане електроде погодни катализатори за електрохемијску редукцију кисеоника и примену у горивним ћелијама.

6. ЛИТЕРАТУРА

- [1] C. Fu, C.Liu, T. Li, X. Zhang, F. Wang, J. Yang, Y. Jianga, P. Cui, H. Li, DFT calculations: A powerful tool for better understanding of electrocatalytic oxygen reduction reactions on Pt-based metallic catalysts, *Comput. Mater. Sci* 170 (2019) 109202.
- [2] S. Chu, A. Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future, *Nature* 488 (2012) 294–303.
- [3] P. Simon, Y. Gogotsi, B. Dunn, Where do batteries end and supercapacitors begin?, *Science* 343 (2014) 1210–1211.
- [4] A. Vasileff, Y. Zheng, S.Z. Qiao, Carbon solving carbon's problems: recent progress of nanostructured carbon-based catalysts for the electrochemical reduction of CO₂, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700759.
- [5] H. Li, W. Chai, G. Henkelman, Selectivity for ethanol partial oxidation: the unique chemistry of single-atom alloy catalysts on Au, Ag, and Cu(111), *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 23868–23877.
- [6] H. Li, E.J. Evans, C.B. Mullins, G. Henkelman, Ethanol decomposition on Pd–Au alloy catalysts, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 22024–22032.
- [7] H. Li, L. Luo, P. Kunal, C.S. Bonifacio, Z. Duan, J.C. Yang, S.M. Humphrey, R.M. Crooks, G. Henkelman, Oxygen reduction reaction on classically immiscible bimetallics: a case study of RhAu, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 2712–2716.
- [8] S. Wang, Y. Si, B. Yang, E. Ruckenstein, H. Chen, Two-dimensional carbon-based auxetic materials for broad-spectrum metal-ion battery anodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 3269–3275
- [9] A. Dekanski, Izazovi i dileme elektrohemijske konverzije i skladištenja energije, *Hem. Ind.* 76 (2022) 43–54.
- [10] M. Mohsen, A.M. Bagher, B.M. Reza, M.M. Abadi Vahid, T. Mahdi. Comparing the generation of electricity from renewable and non-renewable energy sources in Iran and the world: Now and future. *World J Eng* 12 (2015) 627–638.
- [11] V.R. Stamenkovic, D. Strmcnik, P.P. Lopes, N.M. Markovic, Energy and fuels from electrochemical interfaces, *Nat. Mater.* 16 (2016) 57–69.
- [12] H. Jin, C. Guo, X. Liu, J. Liu, A. Vasileff, Y. Jiao, Y. Zheng, S.-Z. Qiao, Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis, *Chem. Rev.* 118 (2018) 6337–6408.
- [13] S. Wang, B. Yang, H. Chen, E. Ruckenstein, Popgraphene: a new 2D planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 6815–6821.
- [14] D. Wu, B. Yang, H. Chen, E. Ruckenstein, Nitrogenated holey graphene C₂N monolayer anodes for lithium- and sodium-ion batteries with high performance, *Energy Storage Mater.* 16 (2019) 574–580.
- [15] D. Wu, B. Yang, E. Ruckenstein, H. Chen, Functionalization: an effective approach to open and close channels for electron transfer in nitrogenated holey graphene C₂N anodes in sodium-ion batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 721–726.

- [16] https://www.worldenergydata.org/world-electricity-generation/#footnote_1_9196 (preuzeto 2023).
- [17] Gilbert M. Masters: “Renewable and Efficient Electric Power Systems.
- [18] C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y. Hou, Synthesis of phosphorus-doped graphene and its multifunctional applications for oxygen reduction reaction and lithium ion batteries, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4932–4937.
- [19] O. Kasian, J.-P. Grote, S. Geiger, S. Cherevko, K.J.J. Mayrhofer, The common intermediates of oxygen evolution and dissolution reactions during water electrolysis on iridium, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 2488–2491.
- [20] X. Peng, V. Kashyap, B. Ng, S. Kurungot, L. Wang, J. Varcoe, W. Mustain, Highperforming PGM-Free AEMFC cathodes from carbon-supported cobalt ferrite nanoparticles, *Catalysts* 9 (2019) 264.
- [21] W. Yuan, F. Zhang, Y. Wu, X. Chen, C. Fang, C. Li, Point-defect-rich carbon sheets as the high-activity catalyst toward oxygen reduction and hydrogen evolution, *Catalysts* 9 (2019) 386.
- [22] M. Shao, Q. Chang, J.P. Dodelet, R. Chenitz, Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657.
- [23] J.K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886–17892.
- [24] R.R. Adžić, S. Štrbac, N. Anastasijević, Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 349–375.
- [25] S.Štrbac, The effect of pH on oxygen and hydrogen peroxide reduction on polycrystalline Pt electrode, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1597–1604.
- [26] I. Srejić, Z. Rakočević, M. Nenadović, S. Štrbac, Oxygen reduction on polycrystalline palladium in acid and alkaline solutions: topographical and chemical Pd surface changes, *Electrochim. Acta* 169 (2015) 22–31.
- [27] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, A. Czerwiński, Electrochemical behaviour of palladium electrode: oxidation, electrodisolution and ionic adsorption, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7583–7598.
- [28] X. Wang, Z. Li, Y. Qu, T. Yuan, W. Wang, Y. Wu, Y. Li, Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design, *Chem* 5 (2019) 1486–1511.
- [29] J.Wang, H. Kong, J. Zhang, Y. Hao, Z. Shao, F. Gucci, Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications, *Prog. Mater. Sci.* 116 (2021) 100717.
- [30] O. Corduneanu, V.C. Diculescu, A.-M. Chiorcea-Paquim, A.-M. Oliveira-Brett, Shape-controlled palladium nanowires and nanoparticles electrodeposited on carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 624 (2008) 97–108.
- [31] H. Erikson, A.Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Shape Dependent Electrocatalysis: Oxygen Reduction on Carbon-Supported Gold Nanoparticles, *ChemElectroChem* 1 (2014) 1338–1347.

- [32] A. Despić, *Osnove elektrohemije 2000*, Zavod za Udžbenike i nastavna sredstva, Beograd 2003.
- [33] S. Štrbac, R. Adžić, in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell (Eds.), Springer, New York, (2014) 417.
- [34] J.M. Andujar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 13 (2009) 2309–2322.
- [35] U. Lucia, Overview on fuel cells, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 30 (2014) 164–169.
- [36] F. Babir, *PEM Fuel Cells: Theory and practice*, Elsevier, San Diego, (2012).
- [37] <https://www.greenspec.co.uk/building-design/fuel-cells/> (преузето 2023).
- [38] C. Qin, J. Wang, D. Yang, B. Li, C. Zhang, Proton exchange membrane fuel cell reversal: a review, *Catalysts* 6 (2016) 197.
- [39] T. Myles, L. Bonville, R. Maric, Catalyst, membrane, free electrolyte challenges, and pathways to resolutions in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Catalysts* 7 (2017) 16.
- [40] B. Pollet, The use of power ultrasound for the production of PEMFC and PEMWE catalysts and low-Pt loading and high-performing electrodes, *Catalysts* 9 (2019) 246.
- [41] Z. Yang, M. Chen, M. Xia, M. Wang, X. Wang, An effective and durable interface structure design for oxygen reduction and methanol oxidation electrocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 655–663.
- [42] B. N. Grgur, *Elektrohemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2018.
- [43] Z. Zhu, Q. Liu, X. Liu, J. Shui, Temperature Impacts on Oxygen Reduction Reaction Measured by the Rotating Disk Electrode Technique, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 3069–3079.
- [44] M. Ciobanu, J.P. Wilburn, M.L. Krim, D.E. Cliffel, in *Handbook of electrochemistry*, C.G. Zoski (ed.), Elsevier, 2007, p.3.
- [45] D.Qu, W. Ji, H.Qu, Probing process kinetics in batteries with electrochemical impedance spectroscopy, *Commun Mater* 3 (2022) 61.
- [46] D.-H. Shin, H.-K.H Wang, H.-H. Kim, J.-H. Lee, Evaluation of commercial corrosion sensors for real-time monitoring of pipe wall thickness under various operational vonditions, *Sensors* 22 (2022) 7562.
- [47] C.-J. Li, G.-C. Shan, C.-X. Guo, CX, R.-G. Ma, Design strategies of Pd-based electrocatalysts for efficient oxygen reduction. *Rare Met.* 42 (2023) 1778–1799.
- [48] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chem Soc Rev* 44 (2015) 2168 –2201.
- [49] L. Huang, S. Zaman, X. Tian, Z. Wang, W. Fang, B.Y. Xia, Advanced platinum-based oxygen reduction electrocatalysts for fuel cells. *Acc. Chem. Res.* 54(2021) 311-322.
- [50] A. Mahata, A. S. Nair, B. Pathak, Recent advancements in Pt-nanostructure-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4835–4863.
- [51] A. Zadick, L. Dubau, N. Sergent, G. Berthome, M. Chatenet, Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium, *ACS Catal.* 5 (2015) 4819–4824.

- [52] Z. Zhang, J. Liu, J. Gu, L. Sub, L. Cheng, An overview of metal oxide materials as electrocatalysts and supports for polymer electrolyte fuel cells, *Energy Environ.Sci.* 7 (2014) 2535–2558.
- [53] S. Das, S. Ghosh, T. Kuila, N.C. Murmu, A. Kundu, Biomass-Derived Advanced Carbon-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Biomass* 2 (2022) 155–177.
- [54] Z. Duan, G.Wang, A first principles study of oxygen reduction reaction on a Pt(111) surface modified by a subsurface transition metal M (M = Ni, Co, or Fe), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 20178–20187.
- [55] A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, Improved oxygen reduction reactivity of platinum monolayers on transition metal surfaces, *Surf. Sci.* 602 (2008) 89–94.
- [56] L. Li, J. He, Y. Wang, X. Lv, X. Gu, P. Dai, D. Liu, X. Zhao, Metal-organic frameworks: a promising platform for constructing non-noble electrocatalysts for the oxygen-reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 1964–1988.
- [57] W. Zhang, J. Chang, Y. Yang, Strong precious metal–metal oxide interaction for oxygen reduction reaction: A strategy for efficient catalyst design, *SusMat* 3 (2023) 2–20.
- [58] Z. Duan, G. Wang, Comparison of reaction energetics for oxygen reduction reactions on Pt(100), Pt(111), Pt/Ni(100), and Pt/Ni(111) surfaces: a first-principles study, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 6284–6292.
- [59] A.Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, J.K. Nørskov, Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 118 (2018) 2302–2312.
- [60] Z. Tang, W. Wu, K. Wang, Oxygen reduction reaction catalyzed by noble metal clusters, *Catalysts* 8 (2018) 65.
- [61] L. Yu, X. Pan, X. Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. Oxygen reduction reaction mechanism on nitrogen-doped graphene: A density functional theory study, *J. Catal.* 282 (2011) 183–190.
- [62] A.K. Worku, D.W. Ayele and N.G. Habtu, Recent advances and future perspectives in engineering of bifunctional electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries, *Mater. Today Adv.* 9 (2021) 100116.
- [63] M. Auinat, D. Starosvetsky, Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors, *J. Power Sources* 114 (2003) 330–337.
- [64] Q. Sun, H. Yadegari, M.N. Banis, J. Liu, B. Xiao, X. Li, C. Langford, R. Li, X. Sun, Toward a sodium– “ air ” Battery: revealing the critical role of humidity, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 13433–13441.
- [65] B. Lee, R. Seo, R. Lee, S. Yoon, H. Kim, K.Y. Chung, W. Cho, S. Hyung, Critical role of pH evolution of electrolyte in the reaction mechanism for rechargeable zinc batteries, *ChemSusChem* 9 (2016) 1–10.
- [66] R.T. Ginting, M.M. Ovhal, J.-W. Kang, A novel design of hybrid transparent electrodes for high performance and ultra-flexible bifunctional electrochromic- supercapacitors,, *Nanomater. Energy* 53 (2018) 650–657.
- [67] C.-H. Cui, S.-H. Yu, Engineering interface and surface of noble metal nanoparticle nanotubes toward enhanced catalytic activity for fuel cell applications, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1427–1437.

- [68] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, Tuning nanoparticle catalysis for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 8526–8544.
- [69] I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6744–6762.
- [70] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, Design of electrocatalysts for oxygen- and hydrogen-involving energy conversion reactions, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2060–2086.
- [71] A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj, J.s Voss, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, A. Nilsson, J.K. Nørskov, From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis, *J. Catal.* 328 (2015) 36–42.
- [72] P. Sabatier, *La catalyse en chimie organique*, Librairie Polytechnique, Paris et Liège, 1920.
- [73] M. Che, Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: organic chemistry or catalysis?, *Catal. Today* 218–219 (2013) 162–171.
- [74] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10240.
- [75] B. Hammer, J.K. Nørskov, Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces, *Surf. Sci.* 343 (1995) 211–220.
- [76] B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71–129.
- [77] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) j23 – j26.
- [78] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, J.B. Goodenough, Y. Shao-Horn, A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles, *Science*. 9 (2011) 1383–1385.
- [79] J. Greeley, M. Mavrikakis, Alloy catalysts designed from first principles, *Nat. Mater.* 3 (2004) 810–815.
- [80] A. Vojvodic, J.K. Nørskov, Chemistry. Optimizing perovskites for the water-splitting reaction, *Science* 334 (2011) 1355–1356.
- [81] Y. Zheng, Y. Jiao, L.H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, Toward Design of Synergistically Active Carbon-Based Catalysts for Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Nano* 8 (2014) 5290–5296.
- [82] J.L. Fillol, Z. Codola, I. Garcia-Bosch, L. Gomez, J.J. Pla, M. Costas, Efficient water oxidation catalysts based on readily available iron coordination complexes, *Nat. Chem.* 3 (2011) 807–813.
- [83] J.K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, *Nat. Chem.* 1 (2009) 37–46.
- [84] V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 2897–2901.

- [85] J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, J.G. Chen, Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 156801.
- [86] D.W. Goodman, Chemistry on monolayer metallic films, *Ultramicroscopy*, 34 (1990) 1–9.
- [87] R. A. Campbell, J. A. Rodriguez, and D.W. Goodman, Chemical and electronic properties of ultrathin metal films: The Pd/Re(0001) and Pd/Ru(0001) systems, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 7077–7087.
- [88] J. A. Rodriguez and D.W. Goodman, The Nature of the Metal-Metal Bond in Bimetallic Surfaces, *Science* 257 (1992) 897–903.
- [89] Y. Jiang, L. Guan, Y. Jiao, C. Yu, F. Zhao, X. Zhou, Z. Liu, Pt, Ag and Au Nanoparticles on Hollow Carbon Spheres as Cathode ORR, *Electron. Mater. Lett.* (2023).
- [90] M.K. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature* 486 (2012) 43–51.
- [91] B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 152 (2005) 1–15.
- [92] A.A. Gewirth, M.S. Thorum, Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: Materials and challenges, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 3557–3566.
- [93] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F.W.T. Goh, T.S.A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 4643–4667.
- [94] H. Lv, D. Li, D. Strmčnik, A.P. Paulikas, N.M. Marković, V.R. Stamenković, Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 29 (2016) 149–165.
- [95] J. Stacy, Y.N. Regmi, B. Leonard, M. Fan, The recent progress and future of oxygen reduction reaction catalysis: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 69 (2017) 401–414.
- [96] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C.J. Liu, A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1808–1825.
- [97] Y. Wang, D. Wang, Y. Li, A fundamental comprehension and recent progress in advanced Pt-based ORR nanocatalysts, *SmartMat* 2 (2021) 56–75.
- [98] J.X. Wang, N.M. Markovic, R.R. Adžić, Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4127–4133.
- [99] N. Markovic, H. Gasteiger, P.N. Ross, Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.* 144(1997) 1591.
- [100] A.M. Gomez-Marin, R. Rizo, J.M. Feliu, Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: A critical overview, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1685.

- [101] I.A. Pasti, N.M. Gavrilov, S.V. Mentus, Potentiodynamic Investigation of Oxygen Reduction Reaction on Polycrystalline Platinum Surface in Acidic Solutions: The Effect of the Polarization Rate on the Kinetic Parameters, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11076–11090.
- [102] R.R. Adžić, S. Štrbac, N. Anastasijević, Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 349–375 .
- [103] S. Štrbac, N.A. Anastasijević, R.R. Adžić, Oxygen reduction on Au(100) and vicinal Au(910) and Au(11,1,1) faces in alkaline solution, A rotating disc-ring study, *J. Electroanal. Chem.* 323 (1992) 179–195.
- [104] S. Štrbac, R.R. Adžić, The influence of pH on reaction pathways for O₂ reduction on the Au(100) face, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2903–2908.
- [105] N.M. Markovic, R.R. Adžić B.D. Cahan, E.B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 377 (1994) 249–259.
- [106] Lj.M. Vračar, D.B. Šepa, A. Damjanović, Palladium Electrode in Oxygen-Saturated Aqueous Solutions: Reduction of Oxygen in the Activation-Controlled Region, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1835.
- [107] R.R. Adžić, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, in *Electrocatalysis*, J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), Wiley-VCH, New York, (1998) 197.
- [108] J. Zheng, W. Sheng, Z. Zhuang, B. Xu, Y. Yan, Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501602.
- [109] E. Sramkova, T. Bystron , K. Bouzek, Quantification of Electrocatalytic Activity of Glassy Carbon Electrode, *Electrochim. Acta* 379 (2021) 138177.
- [110] A. Rana, N. Baig, T.A. Saleh, Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications –a review, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 313–332.
- [111] H. Groult, D. Devilliers, M. Vogler, C. Hinnen, P. Marcus, F. Nicolas, Electro- chemical behaviour and surface analysis of crude and modified carbon electrodes for fluorine production, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 2413–2421.
- [112] A. Gennaro, A.A. Isse, C.L. Bianchi, P.R. Mussini, M. Rossi, Is glassy carbon a really inert electrode material for the reduction of carbon–halogen bonds? *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1932–1935.
- [113] T.V. Sawant, J.R. McKone, Flow battery electroanalysis. 2. Influence of surface pretreatment on Fe(III/II) redox chemistry at carbon electrodes, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 144–152.
- [114] R.J. Rice, N.M. Pontikos, R.L. McCreery, Quantitative correlations of heterogeneous electron-transfer kinetics with surface properties of glassy carbon electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4617–4622.
- [115] C.A. McDermott, K.R. Kneten, R.L. McCreery, Electron transfer kinetics of aquated Fe^{+3/+2}, Eu^{+3/+2}, and V^{+3/+2} at carbon electrodes: inner sphere catalysis by surface oxides, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2593–2599 .

- [116] A. Attour, S. Rode, T. Bystron, M. Matlosz, F. Lapique, Oxidation kinetics of 4-methylanisole in methanol solution at carbon electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 861–870.
- [117] Y. Yi, G. Weinberg, M. Prenzel, M. Greiner, S. Heumann, S. Becker, R. Schlögl, Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal. Today* 295 (2017) 32–40.
- [118] P.J.F. Harris, New perspectives on the structure of graphitic carbons, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 30 (2005) 235–253.
- [119] A.F. Craievich, On the structure of glassy carbon, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 1249–1255.
- [120] G.M. Jenkins, K. Kawamura, Structure of glassy carbon, *Nature* 231 (1971) 175–176.
- [121] D.M. Anjo, M. Kahr, M.M. Khodabakhsh, S. Nowinski, M. Wanger, Electrochemical activation of carbon electrodes in base: minimization of dopamine adsorption and electrode capacitance, *Anal. Chem.* 61 (1989) 2603–2608.
- [122] P. Chen, R.L. McCreery, Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3958–3965.
- [123] R.C. Engstrom, V.A. Strasser, Characterization of electrochemically pretreated glassy carbon electrodes, *Anal. Chem.* 56 (1984) 136–141.
- [124] M. Morita, R. Arizono, N. Yoshimoto, M. Egashira, On the electrochemical activation of alkali-treated soft carbon for advanced electrochemical capacitors, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2013) 447–453.
- [125] M.R. Tarasevich, A. Sadkovski, E. Yeager, Oxygen Electrochemistry, in: P. Horsman, B.E. Conway, E. Yeager (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1983, pp. 301–398.
- [126] R. Zurilla, E. Yeager, *Oxygen Electrode Kinetics on Gold*, Technical Report, ONR Contract N 0014-67-C-0389, Case Western Reserve University, (1969).
- [127] V.M. Andoralov, M.R. Tarasevich, O.V. Tripachev, Oxygen reduction reaction on polycrystalline gold. Pathways of hydrogen peroxide transformation in the acidic medium, *Russ. J. Electrochem.* 47 (2011) 1327–1336.
- [128] S. Štrbac, R.R. Adžić, Oxygen reduction on single crystal gold electrodes in acid solution, *J. Serb. Chem. Soc.* 57 (1992) 835–848.
- [129] S. Štrbac, R.R. Adžić, The influence of OH-chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 403 (1996) 169–181.
- [130] R.R. Adžić, N.M. Marković, V.B. Vešović, Structural effect in electrocatalysis, Oxygen reduction on the Au(100) single crystal electrode, *J. Electroanal. Chem.* 165 (1984) 105–120.
- [131] N.M. Marković, R.R. Adžić, V.B. Vešović, Structural effect in electrocatalysis, Oxygen reduction on the gold single crystal electrodes with (110) and (111) orientations, *J. Electroanal. Chem.* 165 (1984) 121–133.

- [132] L. Komsijska, G. Staikov, Electrocrystallization of Au nanoparticles on glassy carbon from HClO₄ solution containing [AuCl₄]⁻, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 168–172.
- [133] G. Gotti, K. Fajerweg, D. Evrard, P. Gros, Electrodeposited gold nanoparticles on glassy carbon: Correlation between nanoparticles characteristics and oxygen reduction kinetics in neutral media, *Electrochim. Acta* 128 (2014) 412–419.
- [134] Y. Wang, Y. Sun, H. Liao, S. Sun, S. Li, J. W. Ager III, Z.J. Xu, Activation Effect of Electrochemical Cycling on Gold Nanoparticles towards the Hydrogen Evolution Reaction in Sulfuric Acid, *Electrochim. Acta* 209 (2016) 440–447.
- [135] H. Erikson, G. Jürmann, A. Sarapuu, R. J. Potter, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on carbon-supported gold catalysts, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7483–7489.
- [136] M.S. El Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Oxygen reduction at Au nanoparticles electrodeposited on different carbon substrates, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1792–1798.
- [137] M.S. El Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Oxygen reduction at electrochemically deposited crystallographically oriented Au(1 0 0)-like gold nanoparticles, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 29–34.
- [138] M.S. El Deab, T. Ohsaka, Hydrodynamic voltammetric studies of the oxygen reduction at gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4255–4261.
- [139] W. Chen, S. Chen, Oxygen Electroreduction Catalyzed by Gold Nanoclusters: Strong Core Size Effects, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 4386–4389.
- [140] J.S. Jirkovsky, M. Halasa, D.J. Schiffrin, Kinetics of electrocatalytic reduction of oxygen and hydrogen peroxide on dispersed gold nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8042–8053.
- [141] A.J. Wain, Imaging size effects on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy, *Electrochim. Acta* 92 (2013) 383–391.
- [142] C. Jeyabharathi, U. Hasse, P. Ahrens, F. Scholz, Oxygen electroreduction on polycrystalline gold electrodes and on gold nanoparticle-modified glassy carbon electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014), 3299–3306.
- [143] J.H. Shim, J. Kim, C. Lee, Y. Lee, Electrocatalytic Activity of Gold and Gold Nanoparticles Improved by Electrochemical Pretreatment, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 305 – 309.
- [144] I. Srejić, M. Smiljanić, Z. Rakočević, S. Štrbac, Oxygen Reduction on Au(100)-like Polycrystalline Gold Electrode in Alkaline Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 10436–10448.
- [145] P. Ahrens, M. Zander, U. Hasse, H. Wulff, C. Jeyabharathi, A. Kruth, F. Scholz, Electrochemical formation of gold nanoparticles on polycrystalline gold electrodes during prolonged potential cycling, *ChemElectroChem* 4 (2017) 1.
- [146] L. Wang, Z. Tang, W. Yan, H. Yang, Q. Wang, S. Chen, Porous Carbon-Supported Gold Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction: Effects of Nanoparticle Size, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 20635–20641.
- [147] W. Tang, H.F. Lin, A. Kleiman-Shwarsstein, G.D. Stucky, E.W. McFarland, Size-Dependent Activity of Gold Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Electrolyte, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10515–10519.

- [148] S. Guerin, B.E. Hayden, D. Pletcher, M.E. Rendall, J.P. Suchsland, A combinatorial approach to the study of particle size effects on supported electrocatalysts: Oxygen reduction on gold, *J. Comb. Chem.* 8 (2006) 679–686.
- [149] G.-R. Zhang, B.-Q. Xu, Nano-size effect of Au catalyst for electrochemical reduction of oxygen in alkaline electrolyte, *Chinese J. Catal.* 34 (2013) 942–948.
- [150] M. M. Maye, J. Luo, L. Han, N. Kariuki, C. J. Zhong, Synthesis, processing, assembly and activation of core-shell structured gold nanoparticle catalysts, *Gold Bull.* 36 (2003) 75–82.
- [151] Y. Jiang, L. Guan, Y. Jiao, C. Yu, F. Zhao, X. Zhou, Z. Liu, Pt, Ag and Au Nanoparticles on Hollow Carbon Spheres as Cathode ORR, *Electron. Mater. Lett.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13391-023-00443-2>.
- [152] Y. Zhang, Q. Chen, A. Guo, X. Wang, Y. Wang, Y. Long, G. Fan, Carbon-nanosheet-driven spontaneous deposition of Au nanoparticles for efficient electrochemical utilizations toward H₂O₂ generation and detection, *Chem. Eng. J.* 445 (2022) 136586.
- [153] H. Naohara, S. Ye, K. Uosaki, Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction at epitaxially grown Pd thin layers of various thickness on Au(111) and Au(100), *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3305–3309.
- [154] A. Sarapuu, A. Kasikov, N. Wong, C.A. Lucas, G. Sedghi, R.J. Nichols, K. Tammeveski, Electroreduction of oxygen on gold-supported nanostructured palladium films in acid solutions, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6768–6774.
- [155] I. Srejić, M. Smiljanić, B. Grgur, Z. Rakočević, S. Štrbac, Catalysis of oxygen reduction on Au modified by Pd nanoislands in perchloric acid solution, *Electrochim. Acta*, 64 (2012) 140–146.
- [156] W. Yan, Z. Tang, L. Wang, Q. Wang, H. Yang, S. Chen, PdAu alloyed clusters supported by carbon nanosheets as efficient electrocatalysts for oxygen reduction, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 218–227.
- [157] C.P. Deming, A. Zhao, Y. Song, K. Liu, M.M. Khan, V.M. Yates, Prof. Dr. C. Shaowei, Alkyne-protected AuPd alloy nanoparticles for electrocatalytic reduction of oxygen, *ChemElectroChem* 2 (2015) 1719–1727.
- [158] M. Harada, H. Noguchi, N. Zanetakis, S. Takakusagi, W. Song, K. Uosaki, Construction of multilayers of bare and Pd modified gold nanoclusters and their electrocatalytic properties for oxygen reduction, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 044606/1.
- [159] J.H. Shim, J. Kim, C. Lee, Y. Lee, Porous Pd Layer-Coated Au Nanoparticles Supported on Carbon: Synthesis and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Acid Media, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4694–4700.
- [160] C. Koenigsmann, E. Sutter, T.A. Chiesa, R.R. Adzić, S.S. Wong, Highly Enhanced Electrocatalytic Oxygen Reduction Performance Observed in Bimetallic Palladium-Based Nanowires Prepared under Ambient, Surfactantless Conditions, *Nano Lett.* 12 (2012) 2013–2020.
- [161] A. Cha, J.H. Shim, A. Jo, S.C. Lee, Y. Lee, C. Lee, Facile Synthesis of AuPd Nanochain Networks on Carbon Supports and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Electroanalysis* 26 (2014) 723–731.
- [162] T. Wang, A. Chutia, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, G. He, G. Chai, I.P. Parkin, Palladium alloys used as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Energy Environ. Sci.* 14 (2021) 2639–2669.

- [163] H. Erikson, A. Sarapuu, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen Electroreduction on Electrodeposited PdAu Nanoalloys, *Electrocatalysis* 6 (2015) 77–85.
- [164] L.-L. He, P. Song, J.-Ju. Feng, W.-H. Huang, Q.-L. Wang, A.-J. Wang, Simple wet-chemical synthesis of alloyed PdAu nanochain networks with improved electrocatalytic properties, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 86–95.
- [165] F.H.B. Lima, J. Zhang, M.H. Shao, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, E.A. Ticianelli, R.R. Adzic, Catalytic Activity-d-Band Center Correlation for the O₂ Reduction Reaction on Platinum in Alkaline Solutions, *J. Phys. Chem. C* 111(2007) 404–410.
- [166] M. Lüsi, H. Erikson, H.-M. Piirsoo, P. Paiste, J. Aruväli, A. Kikas, V. Kisand, A. Tammb, K. Tammeveski, Oxygen reduction reaction on PdM/C (M = Pb, Sn, Bi) alloy nanocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 917 (2022) 116391.
- [167] S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, Active Sites for the Oxygen Reduction Reaction on the Low and High Index Planes of Palladium, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 12625–12628.
- [168] M.-H. Shao, T. Huang, P. Liu, J. Zhang, K. Sasaki, M.B. Vukmirovic, R.R. Adzic, Palladium Monolayer and Palladium Alloy Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *Langmuir* 22 (2006) 10409–10415.
- [169] J.B. Joo, Y.J. Kim, W. Kim, N.D. Kim, P. Kim, Y. Kim, J. Yi, Methanol-tolerant PdPt/C alloy catalyst for oxygen electro-reduction reaction, *Korean J. Chem. Eng.* 25 (2008) 770–774.
- [170] Y. Yang, G. Chen, R. Zeng, A.M. Villarín, F.J. DiSalvo, R.B. van Dover, H.D. Abruna, Combinatorial studies of palladium-based oxygen reduction electrocatalysts for alkaline fuelcells. *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 3980–3988.
- [171] Y. Li, S. Lin, X. Ren, H. Mi, P. Zhang, L. Sun, L. Deng, Y. Gao, One-step rapid in-situ synthesis of nitrogen and sulfur co-doped three-dimensional honeycomb-ordered carbon supported PdNi nanoparticles as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline solution, *Electrochim. Acta* 253 (2017) 445–454.
- [172] Y-F. Yang, Y-H. Zhou, C-S. Cha, Electrochemical reduction of oxygen on small palladium particles supported on carbon in alkaline solution, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2579–2586.
- [173] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pt and Pd in Alkaline Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B370–B376.
- [174] L. Jiang, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, Size-Dependent Activity of Palladium Nanoparticles for Oxygen Electroreduction in Alkaline Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B643–B649.
- [175] M. Lüsi, H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, A. Treshchalov, A. Kikas, V. Kisand, A. Tamm, H.-M. Piirsoo, J. Arüvali, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Oxygen reduction reaction on Pd nanoparticles supported on novel mesoporous carbon materials, *Electrochim. Acta* 394 (2021) 139132.
- [176] H. Erikson, M. Liik, A. Sarapuu, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on electrodeposited Pd coatings on glassy carbon, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 513–518.
- [177] H. Erikson, A. Kasikov, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, A. Sarapuu, Oxygen reduction on Nafion-coated thin-film palladium electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 652 (2011) 1–7.

- [178] M. Lüsi, H. Erikson, M. Merisalua, M. Rähn, V. Sammelseg, K. Tammeveski, Electrochemical reduction of oxygen in alkaline solution on Pd/C catalysts prepared by electrodeposition on various carbon nanomaterials, *J. Electroanal. Chem.* 834 (2019) 223–232.
- [179] M. Lüsi, H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Oxygen reduction reaction on carbon-supported palladium nanocubes in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 64 (2016) 9–13.
- [180] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Enhanced electrocatalytic activity of cubic Pd nanoparticles towards the oxygen reduction reaction in acid media, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 734–737.
- [181] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gulon, J.M. Feliu, Electrochemical reduction of oxygen on palladium nanocubes in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 59 (2012) 329–335.
- [182] L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. Lu, H.D. Abruña, Activating Pd by Morphology Tailoring for Oxygen Reduction, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 602–608.
- [183] F. Kiguchi, M. Nakamura, N. Hoshi, Structural Effects on the Activity for the Oxygen Reduction Reaction on the High-Index Planes of Palladium in Alkali Solution, *Electrocatalysis* 12 (2021) 691–697.
- [184] A. Zadick, L. Dubau, A. Zalineeva, C. Coutanceau, M. Chatenet, When cubic nanoparticles get spherical: An Identical Location Transmission Electron Microscopy case study with Pd in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 48 (2014) 1–4.
- [185] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt- Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis, *J. Phys.Chem.B* 109 (2005) 14433–14440.
- [186] L. Geniès, R. Faure, R. Durand, Electrochemical reduction of oxygen on platinum nanoparticles in alkaline media, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1317–1327.
- [187] G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M.S. Kumar, K. Scott, Preparation and characterization of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 925–937.
- [188] A. Chen, C. Ostrom, Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 11999–12044.
- [189] M. Favaro, S. Agnoli, L. Perini, C. Durante, A. Gennaro, G. Granozzi, Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped HOPG: a surface science and electrochemical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 2923–2931.
- [190] A.M. Trzeciak, P. Wojcik, R. Lisiecki, Y. Gerasymchuk, W. Strek, J. Legendziewicz, Palladium Nanoparticles Supported on Graphene Oxide as Catalysts for the Synthesis of Diarylketones, *Catalysts*, 9 (2019) 319.
- [191] M. Asnavandi, B.H.R. Suryanto, C. Zhao, Controlled electrodeposition of nanostructured Pd thin films from protic ionic liquids for electrocatalytic oxygen reduction reactions, *RSC Advances* 5 (2015) 74017–74023.
- [192] H. Erikson, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, K. Tammeveski, Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts, *J. Electroanal. Chem.* 780 (2016) 327–336.

- [193] S. Bliznakov, M. Vukmirovic, E. Sutter, R. Adzic, Electrodeposition of Pd nanowire and nanorods on carbon nanoparticles, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 30 (2011) 19–27.
- [194] S.T. Bliznakov, M.B. Vukmirovic, L. Yang, E.A. Sutter, R.R. Adzic, Pt monolayer on electrodeposited Pd nanostructures: advanced cathode catalysts for PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) F501–F506.
- [195] M. Rezaei, S. Hadi Tabaian, D.F. Haghshenas, Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite, *Electrochim. Acta* 59 (2012) 360–366.
- [196] M. Li, Z. Xia, M. Luo, L. He, L. Tao, W. Yang, Y. Yu, S. Guo, Structural Regulation of Pd-Based Nanoalloys for Advanced Electrocatalysis, *Small Sci.* 1 (2021) 2100061.
- [197] I.E. Espino-López, M. Romero-Romo, M.G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, Palladium Nanoparticles Electrodeposition onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent at 298 K and Their Catalytic Performance toward Formic Acid Oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) D3205–D3211.
- [198] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva, E.M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline), *J. Phys. Chem. B* 124 (2020) 3973–3983.
- [199] H. Meng, D. Zeng, F. Xie, Recent Development of Pd-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Catalysts* 5 (2015) 1221.
- [200] B. K. Jena, S.C. Sahu, B. Satpati, R.K. Sahu, D. Behera, S. Mohanty, A facile approach for morphosynthesis of Pd nanoelectrocatalysts, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3796–3798.
- [201] R. Zhou, W. Zhou, H. Zhang, Y. Du, P. Yang, C. Wang, J. Xu, Facile template-free synthesis of pine needle-like Pd micro/nano-leaves and their associated electro-catalytic activities toward oxidation of formic acid, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 381.
- [202] J. Yu, T. Fujita, A. Inoue, T. Sakurai, M. Chen, Electrochemical synthesis of palladium nanostructures with controllable morphology, *Nanotechnology* 21 (2010) 085601.
- [203] M. Kang, Y. Yang, J.H. Shim, S.C. Lee, Y. Lee, C. Lee, Simple Electrodeposition of Dendritic Pd Without Supporting Electrolyte and Its Electrocatalytic Activity Toward Oxygen Reduction and H₂O₂ Sensing, *Electroanalysis* 25 (2013) 2691–2699.
- [204] G.F. Alvarez, M. Mamlouk, S.M. Senthil Kumar, K. Scott, Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 925 – 937.
- [205] K.M. Naik, K. Hashisake, T. Hamada, E. Higuchi, H. Inoue, Intermetallic PdZn nanoparticles loaded on deficient TiO₂ nanosheets as a support: a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction in PEMFCs and the glycerol oxidation reactions, *J. Mater. Chem. A* 26 (2022) 13987–13997.
- [206] Z.Q. Tian, S.H. Lim, C.K. Poh, Z. Tang, Z. Xia, Z. Luo, P.K. Shen, D. Chua, Y.P. Feng, Z. Shen, et al. A Highly Order-Structured Membrane Electrode Assembly with Vertically Aligned Carbon Nanotubes for Ultra-Low Pt Loading PEM Fuel Cells, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1205–1214.
- [207] C.K. Poh, S.H. Lim, Z. Tian, L. Lai, Y.P. Feng, Z. Shen, J. Lin, Pt-WxC nano-composites as an efficient electrochemical catalyst for oxygen reduction reaction, *Nano Energy* 2 (2013) 28–39.

- [208] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2168–2201.
- [209] C. Zhang, J. Hu, X. Wang, X. Zhang, H. Toyoda, M. Nagatsu, Y. Meng, High performance of carbon nanowall supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation, *Carbon* 50 (2012) 3731–3738.
- [210] E. Salernitano, L. Giorgi, Th. Makris, Direct growth of carbon nanofibers on carbonbased substrates as integrated gas diffusion and catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 15005–15016.
- [211] Y. Lu, L. Wang, K. Preuß, M. Qiao, M. Titirici, J. Varcoe, Q. Cai, Halloysite-derived nitrogen doped carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 372 (2017) 82–90.
- [212] M. Wang, X. Wang, M. Chen, Z. Yang, C. Dong, Nanostructured electrocatalytic materials and porous electrodes for direct methanol fuel cells, *Chin. J. Catal.* 37 (2016) 1037–1048.
- [213] N. Manikandan, V.P. Suresh Kumar, S. Siva Murugan, G. Rathis, K. Vishnu Saran, T.K. Shabariganesh, Carbon nanotubes and their properties-The review, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 4682–4685.
- [214] M. Ramesh, L. Rajeshkumar, R. Bhoopathi, Carbon substrates: A review on fabrication, properties and applications, *Carbon Lett.* 31 (2021) 557–580.
- [215] S. Kang, H. Kim, Y.H. Chung, Recent developments of nano-structured materials as the catalysts for oxygen reduction reaction, *Nano Converg.* 5 (2018) 13.
- [216] M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, T. Tomoyuki, P.N. Ross, N.M. Markovic, The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6819–6829.
- [217] E. Mazzotta, T. Di Giulio, V. Mastronardi, P.P. Pompa, M. Moglianetti, C. Malitesta, Bare Platinum Nanoparticles Deposited on Glassy Carbon Electrodes for Electrocatalytic Detection of Hydrogen Peroxide, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 7650–7662.
- [218] A.J. Moreira, S. Lopera, N. Ordonez, R.D. Mansano, Platinum nanoparticle deposition on polymeric membranes for fuel cell applications, *J. Phys. Conf. Ser.* 370 (2012) 012030.
- [219] N.T.N. Hang, Y. Yang, N.Q.T. Nam, M. Nogami, L.H. Phuc, N.V. Long, Pt-Based Multimetal Electrocatalysts and Potential Applications: Recent Advancements in the Synthesis of Nanoparticles by Modified Polyol Methods, *Crystals* 12 (2022) 375.
- [220] S. Dominguez-Dominguez, J. Arias-Pardilla, A. Berenguer-Murcia, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 259–268.
- [221] F. Cao, Z. Zang, S. Sun, X. Sun, X. Li, T. Liu, J. Wu, The influence of deposited potential on the ORR activity of Pt catalysts on glassy carbon electrode, *RSC Adv.* 7 (2017) 25429–25436.
- [222] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C.J. Liu, A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 1808–1825.
- [223] A.N. Simonov, O.V. Cherstiouk, S.Y. Vassiliev, V.I. Zaikovskii, A.Y. Filatov, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, Potentiostatic electrodeposition of Pt on GC and on HOPG at low

- loadings: Analysis of the deposition transients and the structure of Pt deposits. *Electrochim. Acta* 150 (2014) 279–289.
- [224] J. Lin-Cai, D. Pletcher, A substrate effect on the catalytic activity of electrodeposited platinum layers, *J. Electroanal. Chem.* 149 (1983) 237–247.
- [225] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, A General Approach to the Size- and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3588–3591.
- [226] K. Ham, S. Chung, J. Lee, Narrow size distribution of Pt nanoparticles covered by an S-doped carbon layer for an improved oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Power Sources* 450 (2020) 227650.
- [227] J. Fichtner, S. Watzele, B. Garlyyev, R.M. Kluge, F. Haimerl, H.A. El-Sayed, W.J. Li, F.M. Maillard, L. Dubau, R. Chattot, et al, Tailoring the Oxygen Reduction Activity of Pt Nanoparticles through Surface Defects: A Simple Top-Down Approach, *ACS Catal.* 10 (2020) 3131–3142.
- [228] W.J. Lee, S. Bera, C.M. Kim, E.K. Koh, W.P. Hong, S.J. Oh, E.A. Cho, S.H. Kwon, Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance, *NPG Asia Mater.* 12 (2020) 40.
- [229] C. Mani-Lata, C. Hussakan, G. Panomsuwan, Fast and Facile Synthesis of Pt Nanoparticles Supported on Ketjen Black by Solution Plasma Sputtering as Bifunctional HER/ORR Catalysts, *J. Compos. Sci.* 4 (2020) 121.
- [230] A. Bharti, G. Cheruvally, Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Power Sources* 360 (2017) 196–205.
- [231] J. Liu, M. Jiao, L. Lu, H.M. Barkholtz, Y. Li, Y. Wang, L. Jiang, Z. Wu, D.-J. Liu, L. Zhuang, C. Ma, J. Zeng, B. Zhang, D. Su, P. Song, W. Xing, W. Xu, Y. Wang, Z. Jiang, G. Sun, High performance platinum single atom electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Nat. Commun* 8 (2017) 15938.
- [232] C.D. Jaimes-Paez, E. Vences-Alvarez, D. Salinas-Torres, E. Morallon, J.R. Rangel-Mendez, D. Cazorla-Amoros, Microwave-assisted synthesis of carbon-supported Pt nanoparticles for their use as electrocatalysts in the oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta* 464 (2023) 142871.
- [233] S.-J. Bak, M. Son, J. Shin, S.-I. Kim, J.W. Lee, D.H. Lee, Hybrid Carbon Supports Composed of Small Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotubes for Durable Oxygen Reduction Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 13312.
- [234] M. Arenz, T.J. Schmidt, K. Wandelt, P.N. Ross, N.N. Markovic, The Oxygen Reduction Reaction on Thin Palladium Films Supported on a Pt(111) Electrode, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9813–9819.
- [235] B. Lim, M. Jiang, P.H.C. Camargo, E.C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, Pd-Pt Bimetallic Nanodendrites with High Activity for Oxygen Reduction, *Science* 324 (2009) 1302–1305.
- [236] A. Swami, I. Patil, M. Lokanathan, S. Ingavale, B. Kakade, Enhanced Oxygen Reduction Reaction by Pd-Pt Alloy Catalyst with Stabilized Platinum Skin, *ChemistrySelect* 5 (2020) 3486–3493.

- [237] J.N. Zheng, L.L. He, F.Y. Chen, A.J. Wang, M.W. Xue, J.J. Feng, Simple one-pot synthesis of platinum-palladium nanoflowers with enhanced catalytic activity and methanol-tolerance for oxygen reduction in acid media, *Electrochim. Acta* 137 (2014) 431–438.
- [238] K. Jukk, N. Kongi, K. Tammeveski, J. Solla-Gullon, J.M. Feliu, PdPt alloy nanocubes as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acid media, *Electrochem. Commun.* 56 (2015) 11–15.
- [239] O.M. Arias-Pinedo, A.A. Cardenas Riojas, E. Pastor, E.O. López, G. Perez, B.S. Archanjo, M. Ponce-Vargas, G.A. Planes, A.M. Baena-Moncada, Hierarchical Porous Carbon-PtPd Catalysts and Their Activity toward Oxygen Reduction Reaction, *ACS Omega* 7 (2022) 20860–20871.
- [240] C.-L. Lee, C.-H. Huang, K.-L. Huang, Y.-L. Tsai, C.-C. Yang, A comparison of three carbon nanoforms as catalytic supports for the oxygen reduction reaction, *Carbon* 60 (2013) 392–400.
- [241] V.S. Pinheiro, F.M. Souza, T.C. Gentil, A.N. Nascimento, L.S. Parreira, M.I. Sairre, B.L. Batista, M.C. Santos, Pd-Pt nanoparticles combined with ceria nanorods for application in oxygen reduction reactions in alkaline direct ethanol fuel cell cathodes, *J. Alloys Compd.* 899 (2022) 163361.
- [242] F. Zheng, T.-L. Kwong, K.-F. Yung, Surfactant-Free Monodispersed Pd Nanoparticles Template for Core-Shell Pd@PdPt Nanoparticles as Electrocatalyst towards Methanol Oxidation Reaction (MOR), *Nanomaterials* 12 (2022) 260.
- [243] J.M.E. Pusch, D. Brondani, L. Luza, J. Dupont, I.C. Vieira, Pt–Pd bimetallic nanoparticles dispersed in an ionic liquid and peroxidase immobilized on nanoclay applied in the development of a biosensor, *Analyst* 138 (2013) 4898.
- [244] X. Wang, Y. Xu, N. Cheng, Q. Zhang, Z. Yang, B. Liu, X. Wang, K. Huang, Y. Luo, Pd@Pt nanoparticles: Trienzyme catalytic mechanisms, surface-interface effect with DNA and application in biosensing, *Sens. Actuators B Chem.* 364 (2022) 131907.
- [245] G. Binnig, C. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* 56 (1986) 930–933.
- [246] H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Physical Review Letters* 49 (1982) 57–61.
- [247] Y. Seo, W. Jhe, Atomic force microscopy and spectroscopy, *Rep. Prog. Phys.* 71 (2008) 016101.
- [248] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 949–983.
- [249] T. Kim, W. Choi, H.-C. Shin, J.-Y. Choi, J. Man Kim, M.-S. Park, W.-S. Yoon, Applications of Voltammetry in Lithium Ion Battery Research, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 14–25.
- [250] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [251] A.J. Bard, C.G. Zoski, Voltammetry retrospective, *Anal. Chem.* (2000) 346–352.
- [252] N. Elgrishi, K. Rountree, B. McCarthy, E. Rountree, T. Eisenhart, J. Dempsey, A practical beginner's guide to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 197–206.
- [253] S.L. Goes, M. N. Mayer, J. E. Nutting, L. E. Hooper-Burkhardt, S. S. Stahl, M. Rafiee, Deriving the Turnover Frequency of Aminoxyl-Catalyzed Alcohol Oxidation by

Chronoamperometry: An Introduction to Organic Electrocatalysis, *J. Chem. Educ* 98 (2021) 600–606.

[254] <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/potentiostatic-methods/chronoamperometry-ca/> (преузето 2023).

[255] Y.-F. Xia, P. Guo, J.-Z. Li, L. Zhao, X.-L. Sui, Y. Wang, Z.-B. Wang, How to appropriately assess the oxygen reduction reaction activity of platinum group metal catalysts with rotating disk electrode, *iScience* 24 (2021) 103024 .

[256] C. Chaiburi, V. Hacker, Catalytic activity of various platinum loading in acid electrolyte at 303 K, *Energy Procedia*. 138 (2017) 229–234.

[257] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354–2358.

[258] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705.

[259] N. Wakabayashi, M. Takeichi, M. Itagaki, H. Uchida, M. Watanabe, Temperature-dependence of oxygen reduction activity at a platinum electrode in an acidic electrolyte solution investigated with a channel flow double electrode, *J. Electroanal. Chem.* 574 (2005) 339–346.

[260] J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, Mechanistic study of O₂ reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1506–1517.

[261] M.O. Finot, G.D. Braybrook, M.T. McDermott, Characterization of electrochemically deposited gold nanocrystals on glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 466 (1999) 234–241.

[262] G. Trejo, A.F. Gil, I. Gonzalez, Temperature Effect on the Electrocrystallization Processes of Gold in Ammoniacal Medium, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), 3404.

[263] U. Schmidt, M. Donten, J.G. Osteryoung, Gold Electrocrystallization on Carbon and Highly Oriented Pyrolytic Graphite from Concentrated Solutions of LiCl, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), 2013.

[264] M. Paunovic, M. Schlesinger, Equilibrium Electrode Potential, in *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second Edition, M. Paunovic, M. Schlesinger (Eds.), John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 2006, pp. 55–76.

[265] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, Electrochemical nucleation. Part I. General considerations, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225–239.

[266] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, B. Barnett, J. Mozota, The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process, *J. Electroanal. Chem.* 100 (1979) 417–446.

[267] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au—I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1051–1061.

[268] S. Štrbac, R.R. Adžić, A. Hamelin, Oxide formation on gold single crystal stepped surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 249 (1988) 291–310.

- [269] M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, D. Liu, D. Mandler, Anodic oxidation of Au(111), *Can. J. Chem.* 75 (1997) 1703–1709.
- [270] Y. Wang, E. Laborda, A. Crossley, R.G. Compton, Surface oxidation of gold nanoparticles supported on a glassy carbon electrode in sulphuric acid medium: contrasts with the behaviour of ‘macro’ gold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3133–3136.
- [271] B.J. Plowman, N. Thompson, A.P. O’Mullane, Probing the surface oxidation of chemically synthesised gold nanospheres and nanorods, *Gold Bulletin* 47 (2014) 177–183.
- [272] A.E. Bolzán, M.E. Martins, A.J. Arvía, The electrodisolution of base palladium in relation to the oxygen electroadsorption and electrodesorption in sulphuric acid solution, *J. Electroanal. Chem.* 172 (1984) 221–233.
- [273] D. Dias, U. Hasse, K. Fricke, P. Cícero do Nascimento, F. Scholz, The interaction of a polycrystalline gold electrode with ethanethiol in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 690 (2013) 121–126.
- [274] C. Paliteiro, A. Hamnett, J. B. Goodenough, The electroreduction of dioxygen on thin films of gold in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 193–211.
- [275] S.M. Senthil Kumar, J. Soler Herrero, S. Irusta, K. Scott, The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte, *J. Electroanal. Chem.* 647 (2010) 211–221.
- [276] T. Shinagava, A.T. Garcia-Espanza, K. Takanabe, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13801.
- [277] J.P. Hoare, Oxygen, in: A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1985, pp. 49–66.
- [278] C. Paliteiro, (100)-Type behaviour of polycrystalline gold towards O₂ reduction, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1633–1639.
- [279] R. Hoyer, L.A. Kibler, D.M. Kolb, The initial stages of palladium deposition onto Pt(111), *Electrochim. Acta* 49 (2003) 63–72.
- [280] J. Tang, M. Petri, L.A. Kibler, D.M. Kolb, Pd deposition onto Au(111) electrodes from sulphuric acid solution, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 125–132.
- [281] P. Mayer, R. Holze, Electrocatalysis of redox reactions by metal nanoparticles on graphite electrodes, *J Solid State Electrochem.* 5 (2001) 402–411.
- [282] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1805–1816.
- [283] N. Tateishi, K. Yahikozawa, K. Nishimura, M. Suzuki, Y. Iwanaga, M. Watanabe, E. Enami, Y. Matsuda, Y. Takasu, Electrochemical properties of ultra-fine palladium particles for adsorption and absorption of hydrogen in an aqueous HClO₄ solution, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1235–1240.
- [284] T. Chierchie, C. Mayer, W.J. Lorenz, Structural changes of surface oxide layers on palladium, *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982) 211–220.
- [285] S. Štrbac, A. Maksić, Z. Rakočević, Methanol oxidation on Ru/Pd(poly) in alkaline solution, *J. Electroanal. Chem.* 823 (2018) 161–170.

- [286] F. Colon, Palladium and Platinum, in: A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1985, pp. 339–366.
- [287] W. Ye, X. Zhang, Y. Chen, Y. Du, F. Zhou, C. Wang, Pulsed Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Glass Carbon Electrode as an Effective Support of Electrodeposited Pt Microspherical Particles: Nucleation Studies and the Application for Methanol Electro-Oxidation, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2122–2139.
- [288] S. Wang, X. Lin, Electrodeposition of Pt–Fe(III) nanoparticle on glassy carbon electrode for electrochemical nitric oxide sensor, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2887–2891.
- [289] F. Montilla, E. Morallon, I. Duo, Ch. Comninellis, J.L. Vazquez, Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces. Application to methanol oxidation, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3891–3897.
- [290] I. Srejić, M. Smiljanić, Z. Rakočević, S. Štrbac, Oxygen Reduction on Polycrystalline Pt and Au Electrodes in Perchloric Acid Solution in the Presence of Acetonitrile, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 3344–3354.
- [291] J. Perez, H.M. Villullas, E.R. Gonzalez, Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* 435 (1997) 179–187.
- [292] J. Omura, H. Yano, M. Watanabe, H. Uchida, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Analysis of the Oxygen Reduction Reaction on Pt-Based Electrodes. Part 1: Effect of Adsorbed Anions on the Oxygen Reduction Activities of Pt in HF, HClO₄, and H₂SO₄ Solutions, *Langmuir* 27 (2011) 6464.
- [293] S. Hussain, H. Erikson, N. Kongi, A. Sarapuu, J. Solla-Gullon, G. Maia, A.M. Kannan, N. Alonso-Vante, K. Tammeveski, Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt based electrocatalysts: A review, *Int. J. Hydrog.* 45 (2020) 31775–31797.
- [294] K. Tammeveski, T. Tenno, J. Claret, C. Ferrater, Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in 0.1 M KOH, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 893–897.
- [295] N.A. Anastasijević, V. Vesović, R.R. Adžić, Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction using the rotating ring-disk electrode: Part I. Theory, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 229 (1987) 305–316.

БИОГРАФИЈА АУТОРА

Јелена Голубовић је рођена 20.02.1993. године у Смедеревској Паланци, где је стекла основно и средње образовање. Основне академске студије (смер: хемијско инжењерство, образовни профил: Електрохемијско инжењерство) је завршила 2016. године на Технолошко–металуршком факултету, Универзитет у Београду. Мастер академске студије (смер: хемијско инжењерство) је завршила 2017. године на Технолошко–металуршком факултету. Школске 2017/2018. године је уписала докторске академске студије на Технолошко–металуршком факултету, на смеру хемијско инжењерство. Положила је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија са просечном оценом 10,00.

Од марта 2020. године запослена је у Институту за хемију, технологију и металургију – Институт од националног значаја, у центру за електрохемију, Универзитет у Београду.

Њена интересовања и истраживања фокусирана су на испитивање биметалних наночестица таложених на подлоге од различитих угљеничних материјала за електрокатализу.

Активно се служи енглеским језиком.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јелена Голубовић

Број индекса 4006/2017

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Електрохемијска редукција кисеоника на наночестицама злата, паладијума и платине таложеним на стакласти угљеник“

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

Потпис аутора

У Београду, 19.04.2024.

образац изјаве о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јелена Голубовић

Број индекса 4006/2017

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада „Електрохемијска редукција кисеоника на наночестицама злата, паладијума и платине таложеним на стакласти угљеник“

Ментор др Милица Гвозденовић и др Светлана Штрбац

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, 19.04.2024.

Изјава о коришћењу

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

„Електрохемијска редукција кисеоника на наночестицама злата, паладијума и платине таложеним на стакласти угљеник“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 19.04.2024.

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 прерада.** 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 прерада.** 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 ДОКТОРСКЕ 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 **„Електрохемијска редукција кисеоника на наночестицама злата, паладијума и платине таложеним на стакласти угљеник“**, аутора **Јелене Голубовић, мастер инж. технологије**, констатујем да утврђено подударане текста износи **16%**. Овај степен подударности последица је **уобичајених назива физичких величина, хемијских формула, назива техника и метода, теоријских интерпретација зависности уз давање бројчаних вредности појединих физичких величина, као и поклапања у називима 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, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

15.05.2024 године

Ментори

Др Милица Гвозденовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-
металуршки факултет

Др Светлана Штрбац, научни саветник у пензији
Универзитет у Београду, Институт за хемију,
технологију и металургију