

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

*Alumosilikati sa ugrađenim klasterima metala prelaznih
grupa Ib i IVb-VIII kao elektrokatalitički materijali*

– doktorska teza –

Zorica D. Mojović

Beograd, 2009.

SADRŽAJ

PREDGOVOR	4
1.UVOD: PREGLED RELEVANTNE NAUČNE LITERATURE	6
1.1 ALUMOSILIKATI	6
1.1.1 Struktura zeolita	6
1.1.2 Struktura bentonita. Pilarenje	9
1.1.3 Modifikacija zeolita	13
1.1.4 Elektrode od modifikovanih zeolita	15
1.1.5 Porozne elektrode	18
1.1.6 Uticaj vezivnog polimera na kinetiku elektrodnih reakcija	21
1.1.7 Mehanizmi transfera elektrona u zeolitu	23
1.2 ELEKTRODNI PROCESI	25
1.2.1 Elektroliza vode	27
1.2.2 Elektrooksidacija ugljen monoksida	32
1.2.3 Elektrooksidacija metanola	35
2. CILJ RADA	40
3. MATERIJALI I METODE	42
3.1 Alumosilikati	42
3.2 Acetilacetonati	43
3.3 Sinteza alumosilikata sa ugrađenim metalnim klasterima	45
3.4 Metode karakterizacije materijala	46
3.5 Elektrohemijska merenja	51
4. REZULTATI I DISKUSIJA	53
4.1 Termogravimetrijska analiza acetilacetonatnih soli	53
4.2 Karakterizacija sintetisanih uzoraka	56
4.2.1 Rentgenostruktorna analiza modifikovanih zeolita	56
4.2.2 SEM i TEM analiza modifikovanih zeolita	61
4.2.3 Adsorpcione izoterme zeolita	68

4.2.4 Elektrokatalitičke osobine modificovanih zeolita	76
4.2.5 Rentgenostrukturalna analiza modificovanih smektita	124
4.2.6 Adsorpcione izoterme smektita	125
4.2.7 Elektrokatalitičke osobine pilarenog smektita impregnisanog srebrom	130
5. ZAKLJUČAK	132
REFERENCE	136

PREDGOVOR

Predmet istraživanja ovog rada bila je sinteza, karakterizacija alumosilikata modifikovanih klasterima metala i ispitivanje elektrokatalitičkih osobina tako dobijenih materijala. Kao alumosilikati su korišćeni zeolit tipa 13X i smektit SWy-2 (Wayoming, USA). Nanošeni su klasteri platine, nikla, srebra i mešavine platine i rutenijuma.

Pedesetih godina dvadesetog veka započeta su intenzivna i kompleksna istraživanja zeolita. Dobro poznavanje osobina zeolita omogućilo je raznovrsnu primenu ovih materijala. Danas se zeoliti koriste kao jono-izmenjivači, molekulska sita, sredstva za sušenje gasova i tečnosti, a u katalizi su našli primenu u katalitičkom krekovanju nafte i njenih derivata. U nuklearnoj tehnologiji se koriste za uklanjanje radioaktivnih supstanci iz rastvora i za apsorpciju radioaktivnih gasova.

Prisustvo katjona metala u zeolitu omogućava da se određenim postupkom formiraju metalni klasteri u unutrašnjosti i na površini zeolita. U ovom radu su zeoliti korišćeni kao materijal sa porama nanometarskih dimenzija koji je poslužio kao noseća matrica za klasterne metala. Naime, sa stanovišta katalize i elektrokatalize, postizanje fino dispergovane metalne faze ima izuzetan značaj. Čestice veličine 1 – 10 nm imaju oko 50 % atoma na površini. Na taj način veći broj atoma učestvuje u interakcijama površina (klastera) – reaktant, pa je korišćenje metala efikasnije.

Alumosilikati slojevite strukture, poput smektita, takođe mogu poslužiti kao matrica za metalne klasterne, ukoliko se prethodno podvrgnu procesu pilarenja. Procesom pilarenja se u glinu uvodi permanentna poroznost, dobijena tako što se između elementarnih slojeva gline umeće hemijska supstanca (neorganska ili organska), pri čemu nastaju hemijske veze između umetnute hemijske supstance (pilara) i površinskih kiseonika u elementarnom sloju gline. Svrha pilarenja je da se u sistem uvede mikroporoznost, sa dimenzijama mikropora koje su uporedive sa onima kod zeolita ($>0,7$ nm i $<2,0$ nm).

Metalni klasteri se mogu na različite načine ugraditi u alumosilikatnu strukturu, a izbor alumosilikata utiče na krajnje osobine kompozita. Metal može ispoljiti neočekivane katalitičke osobine kada je dispergovan u vidu nanočestica na aluminosilikatnim nosačima – bez jasnog nagoveštaja da li se radi o efektima nanodisperznosti, interakcije metal/nosač, efekta preliivanja („spillover”) ili svih ovih faktora zajedno. Stoga je u *Teorijskom delu; Alumosilikati* izložena struktura alumosilikata i načini njihove modifikacije.

Elektrokatalitičko dejstvo sintetisanog materijala je ispitano na primeru nekoliko reakcija: redukcije kiseonika, oksidacije hidroksilne grupe, oksidacije ugljen monoksida i metanola. U delu rada naslovljenog sa *Elektrodni procesi* je dat pregled mehanizama i karakteristika ovih elektrodnih reakcija. Jedna od osnovnih karakteristika korišćenih alumosilikata je visoko razvijena površina, pa je ukratko izložena kinetika elektrodnih procesa na poroznim elektrodama.

Eksperimentalni rad se sastojao iz tri celine: sinteze, karakterizacije i ispitivanja elektrokatalitičkih svojstava zeolita i smektita modifikovanih metalima grupa Ib i IVb-VIII. U cilju karakterizacije dobijenih materijala je izvršeno ispitivanje strukture difrakcionom rentgenskom analizom, a veličina čestica je određena skanirajućom elektronskom mikroskopijom. Analizom adsorpcionih izoterma azota su određena teksturalna svojstva polaznih i modifikovanih alumosilikata, tj. koliko inkorporacija metala smanjuje adsorpcioni kapacitet. Elektrohemijska merenja su vršena metodom ciklovoltometrije uz primenu rotirajućeg diska, u cilju ispitivanja elektrokatalitičkih osobina.

U *Rezultatima i diskusiji* su prikazani rezultati termogravimetrijske analize termolabilnog jedinjenja korišćenog u ovom radu, na osnovu kojih su određeni optimalni uslovi modifikacije alumosilikata. Zatim su dati rezultati skanirajuće elektronske mikroskopije i rentgenostrukturne analize koji su potvrdili kristalnu strukturu modifikovanih alumosilikata. Na osnovu adsorpcionih izoterma azota određena su teksturalna svojstva polaznih i modifikovanih aluminosilikata. Na kraju ovog dela su data ispitivanja elektrokatalitičkih svojstava.

Na kraju rada je dat pregled korišćene *Literature*.

Rad je delom rađen u NU IHTM-Centru za katalizu i i hemijsko inženjerstvo u Beogradu, a u okviru projekta ON 166001, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, a delom na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Mentor teze određen odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju od 22.07.2005. bio je prof. dr Slavko Mentus, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju.

1. UVOD: PREGLED RELEVANTNE NAUČNE LITERATURE

1.1 ALUMOSILIKATI

1.1.1 Struktura zeolita

Termin „zeolit” znači *kamen koji ključa*. Ovu kovanica grčkih reči : *zeo* – koji ključa i *lithos* – kamen, je u 18. veku uveo švedski mineralog Aleks Frederik Kronšdajt nakon što je uočio da neki prirodni materijali pri naglom zagrevanju podrhtavaju. Kamen je „ključao” jer je adsorbovana voda pod uticajem toplote naglo oslobođana. Danas se ovaj termin primenjuje na veliki broj prirodnih i sintetičkih aluminosilikata zajedničkih strukturnih karakteristika. Prirodni zeoliti se nalaze na brojnim geološkim nalazištima i nastali su od različitih prekursora: vulkanski pepeo, gline, razne forme kvarca.

Zeoliti su kristalni aluminosilikati, mrežaste strukture, sastavljene od velikog broja šupljina povezanih kanalima [1]. Osnovna izgrađivačka jedinica zeolita je tetraedar TO_4 , gde T predstavlja Si ili Al (ređe Ge, Ga, P, Fe, B). Tetraedri su međusobno povezani preko zajedničkih atoma kiseonika. Ovo spajanje, koje daje trodimenzionalnu mrežastu strukturu, se može izvršiti na mnogo načina, pa otuda potiče velika raznovrsnost zeolitskih struktura.

Sastvani deo zeolita su izmenjivi katjoni. Kada je jedina izgrađivačka jedinica tetraedar SiO_4 , dobija se elektroneutralna struktura. Međutim, izomorfna zamena jednog dela silicijuma aluminijumom dovodi do viška negativnog naelektrisanja u rešetki zeolita, koji je neutralisan pozitivnim jonima. To su obično joni alkalnih i zemnoalkalnih metala, ali mogu biti i joni prelaznih metala. Usled prisustva vode, ovi katjoni su potpuno hidratizirani.

Hemijski sastav zeolita se može prikazati preko sastava kristalografske jedinične ćelije:



gde je M – katjon valence „n”

w – broj molekula vode

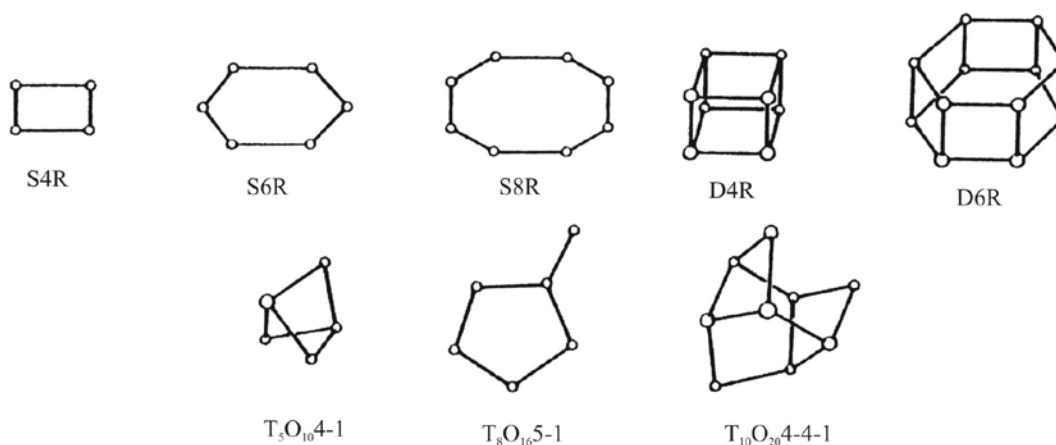
x, y – broj tetraedara AlO_4 i SiO_4 , respektivno. Odnos y/x može uzimati vrednost od 1 do 5, zavisno od strukture.

Klasifikacija struktura zeolita se može izvršiti na više načina, prema sličnim osobinama ili na osnovu kristalne strukture. Podela prema sličnim osobinama ima istorijsku osnovu i sve je manje u upotrebi. Najčešće se koristi metod koji je predložio Brek (Breck), a

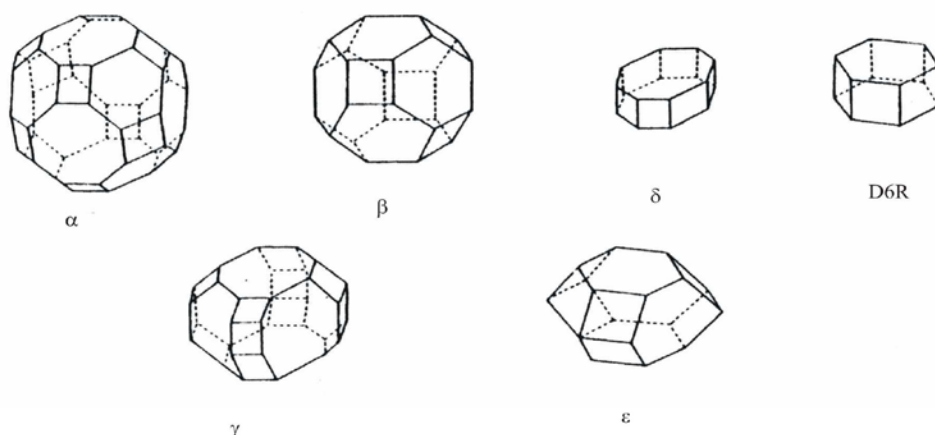
koji se zasniva na topologiji skeleta zeolita čije su strukture već poznate. Klasifikacija se sastoji od od sedam grupa; zeoliti u okviru svake grupe imaju zajedničku strukturnu podjedinicu sa specifičnim rasporedom (Al, Si)O₄ tetraedara. Ove podjedinice se nazivaju sekundarne izgrađivačke jedinice – SIJ (primarne jedinice su tetraedri TO₄). U ovoj klasifikaciji je zanemarena Si-Al raspodela, tj. mogući odnos primarnih izgrađivačkih jedinica u okviru SIJ. Drugi način klasifikacije zeolita je na osnovu različitih poliedara koji se mogu uočiti kao izgrađivačke jedinice. Ove kavezaste strukture se označavaju grčkim slovima.

Tabela 1: Grupe zeolita na osnovu sekundarnih izgrađivačkih jedinica [1]

grupa	sekundarna izgrađivačka jedinica
1	četvoročlani prsten, S4R
2	šestočlani prsten, S6R
3	dvostruki četvoročlani prsten, D4R
4	dvostruki šestočlani prsten, D6R
5	kompleks 4-1, T ₅ O ₁₀ jedinica
6	kompleks 5-1, T ₈ O ₁₆ jedinica
7	kompleks 4-4-1, T ₁₀ O ₂₀ jedinica



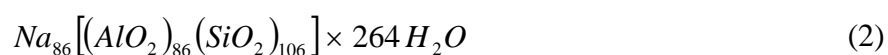
Slika 1: Sekundarne izgrađivačke jedinice po Meier-u. Prikazane su samo pozicije tetraedara TO₄. Atomi kiseonika se nalaze u blizini punih linija, koje ne predstavljaju vezu. [1]



Slika 2: Neki od poliedara koji se javljaju u zeolitskim strukturama: α -kavez (zarubljeni kuboktaedar), β -kavez (zarubljeni oktaedar), γ -kavez (18-strani poliedar), δ -kavez (dvostruki 8-člani prsten), ε -kavez (11-strani poliedar). [1]

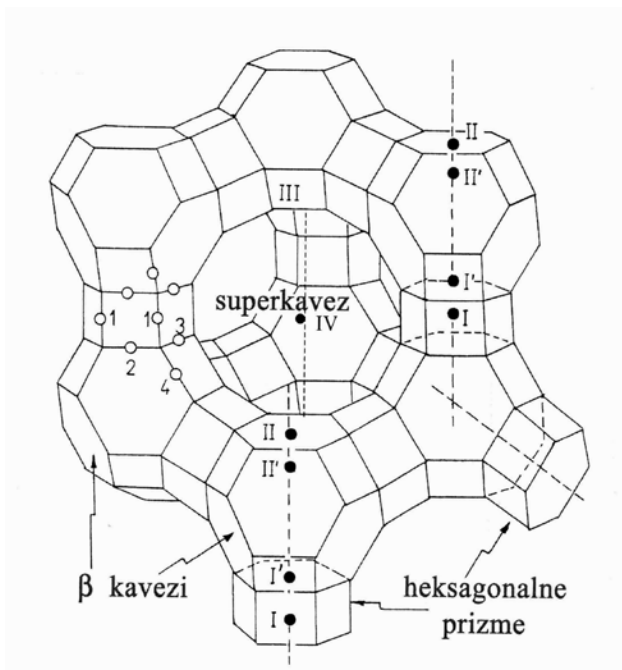
Zeolit X

Sintetički zeolit X pripada grupi 4 čija je SIJ dvojna heksagonalna prizma, D6R. Centralna šupljina strukture ovog zeolita je α -kavez, tzv. superkavez, koji je okružen β -kavezima. α -kavez je, inače, najveća šupljina koja se javlja u zeolitskim strukturama. Ulaz u α -kavez čini 12 – člani kiseonični prsten prečnika 0,74 nm, dok prečnik samog α -kavez iznosi 1,3 nm. Jedinična ćelija se može prikazati u obliku:



Broj Al atoma varira od 77 do 96, dok se odnos Si/Al kreće od 1 do 1,5.

Sistem kanala čine međusobno povezani α -kavezi.. Pozicije katjona u X zeolitu su označene na slici 3. Pozicija I se nalazi u centru heksagonalne prizme, a pozicija I' je naspram nje u β -kavezu. Pozicija II' se nalazi u β -kavezu u blizini šestočlanog prstena, dok je katjonsko mesto II smešteno u superkavezu u blizini šestočlanog prstena, tačno naspram pozicije II'. Katjonske pozicije III i IV su smeštene u superkavezu. Prva je u blizini zida superkaveza na osi 4. reda, a druga je u 12 – članom prstenu. Zauzetost katjonskih mesta zavisi od vrste katjona i od toga da li je zeolit hidratisan ili nije.



Slika 3: Struktura zeolita tipa X sa nekim od katjonskih pozicija. Arapskim brojevima su prikazana četiri kristalografski različita kiseonikova atoma. [1]

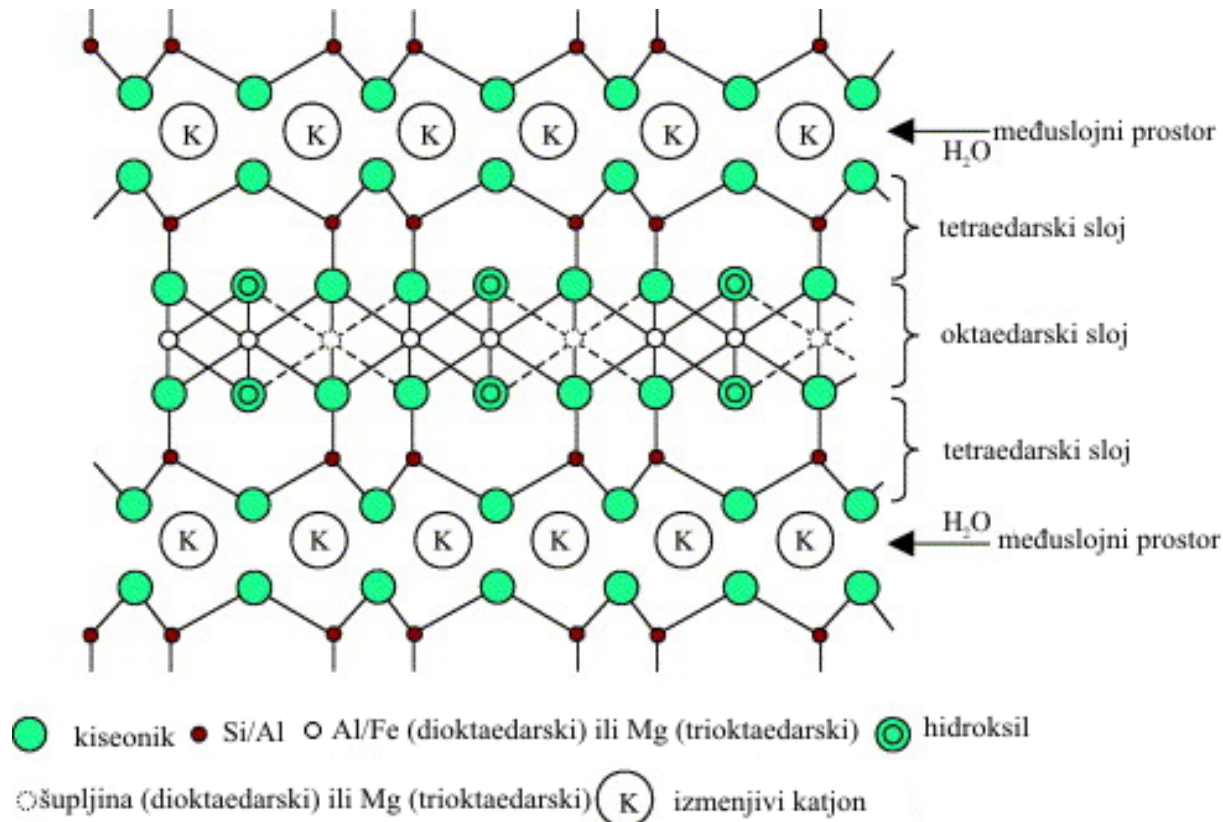
1.1.2 Struktura bentonita. Pilarenje

Prirodna neorganska jedinjenja, nastala tokom geoloških procesa, stalnog hemijskog sastava, određene kristalne strukture i fizičkih osobina se nazivaju minerali i najčešće predstavljaju hemijska jedinjenja dva ili više elementa, a ređe su to slobodni elementi. Minerali se javljaju u geometrijski pravilnim oblicima, kristalima, koji su rezultat pravilnog unutrašnjeg rasporeda jona i atoma u kristalnoj rešetki. Silikatni minerali su najzastupljeniji minerali u zemljinoj kori, jer je 90% zemljine kore izgrađeno od silikata. Silikati se mogu podeliti na osnovu načina vezivanja $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedara. Dve glavne grupe čine tektosilikati gde su $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri su tako raspoređeni da je svaki kiseonik zajednički za dva susedna tetraedra i filosilikati (slojeviti silikati) gde su $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri su međusobom povezani u jednoj ravni gde grade šestočlane prstenove. Osnovna izgrađivačka jedinica filosilikata je SiO_4 tetraedar i MO_6 oktaedar (gde je $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ili $\text{Fe}^{2+,3+}$)[2]. Različitim slaganjem monoslojeva tetraedara i monoslojeva oktaedara nastaju razni glineni minerali. Postoje dva osnovna tipa slaganja slojeva. Ukoliko se radi o naizmeničnim slojevima tetraedara i oktaedara onda se takvi glineni minerali označavaju sa 1:1, i poznati su kao kaolinit ako je $\text{M} = \text{Al}^{3+}$ ili serpentinit ako je $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$. Ukoliko je monosloj oktaedra postavljen u sendvič između dva monosloja tetraedara onda se takvi glineni minerali označavaju kao 2:1, pri čemu metal u sloju oktaedra može biti Al^{3+} ili Mg^{2+} . Elektroneutralni filosilikati postoje u prirodi i to su pirofilit i talk. Međutim, drugi minerali su dobijeni izomorfnom zamenom Si^{4+} u tetraedarskom sloju ili $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ u oktaedarskom sloju. Ako novi katjon ima nižu valencu od

starog (zamenjenog) katjona, onda rešetka postaje negativno naelektrisana, a električna neutralnost je očuvana izmenjivim katjonima. U zavisnosti od veličine ovog naelektrisanja postoje i različiti tipovi glina, kao što su smektit (sa naelektrisanjem 0,25 – 0,6), vermikulit (sa naelektrisanjem 0,6 – 0,9) i liskun (sa naelektrisanjem 1)[4]. Klasifikacija filosilikata po stepenu izomorfne supstitucije je data u tabeli 2.

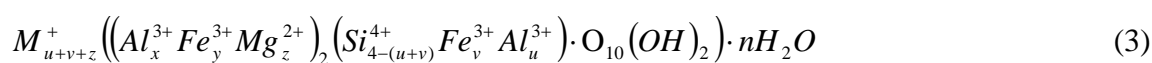
Tabela 2. Klasifikacija 2:1 filosilikata po stepenu izomorfne supstitucije [3]

Stepen izomorfne supstitucije	Grupa minerala	Broj oktaedara u jediničnoj ćeliji	Naziv minerala
0	Pirofilit	2	Pirofilit
	Talk	3	Talk
0,25-0,6	Smektit	2	Montmorilonit, beidelit, nontronit
		3	Saponit, hektorit
0,6-0,9	Vermikulit	2	Dioktaedarski vermikulit
		3	Trioktaedarski vermikulit
1	Liskun	2	Muskovit
		3	Biotit

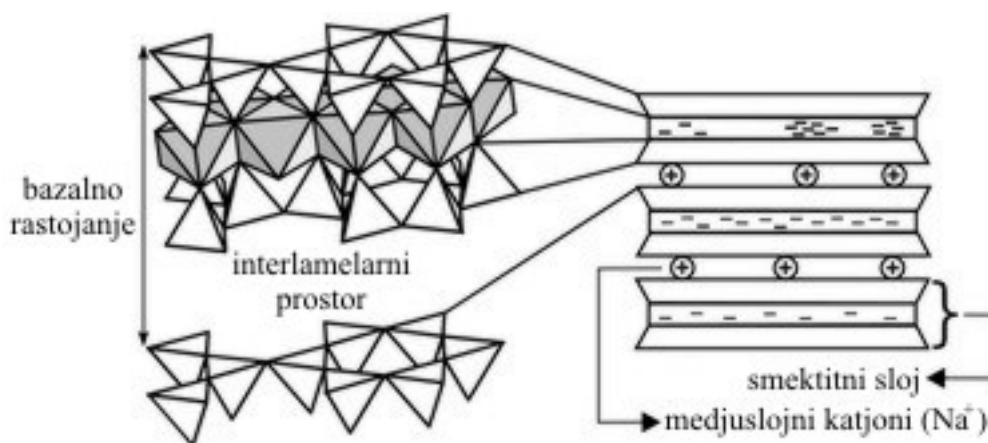


Slika 4: Struktura smektitnog sloja

U ovom radu je korišćen natrijumski oblik montmorilonita (SWy-2, Wyoming, USA), koji spada u grupu smektita. Struktura smektita je predstavljena na slici 4. Struktura 2:1 na slici 4 predstavlja jednu lamelu. Ove lamele ne postoje kao pojedinačne, već se spajaju u agregate. Razlikuju se tri idealna tipa spajanja: lice-na-lice, ivica-na ivicu i lice-na-ivicu. Jedan način slaganja je predstavljen na slici 5. Rastojanje između lamela je oko 0,96 nm. Može se povećati do 1,25 nm, 1,50 – 1,55 i do 1,80 – 1,95 nm ako je prisutan monosloj, bisloj ili trostruki sloj vode u interlamelarnom prostoru. Prah smektita sadrži ovakve agregate različitih veličina i oblika, što za posledicu ima postojanje raspodele veličina čestica i pora. Opšta hemijska formula smektita je:



gde je M^+ izmenjivi katjon.



Slika 5: Struktura smektita – slaganje lamele u slojevitu strukturu

Smektiti u vodi bubre, tj. voda se adsorbuje u međulamelarnom prostoru, tako da rastojanje između lamela raste. Bubrenje je povezano sa gustinom naelektrisanja gline, tipom izmenjivog katjona i veličnom čestica. Važno svojstvo smektitnih gline je kiselost njihove površine. Kod dioktaedarskih smektita kiseli centri su prisutni na ivicama kristala i predstavljaju spoljašnje OH grupe (kao i kod zeolita).

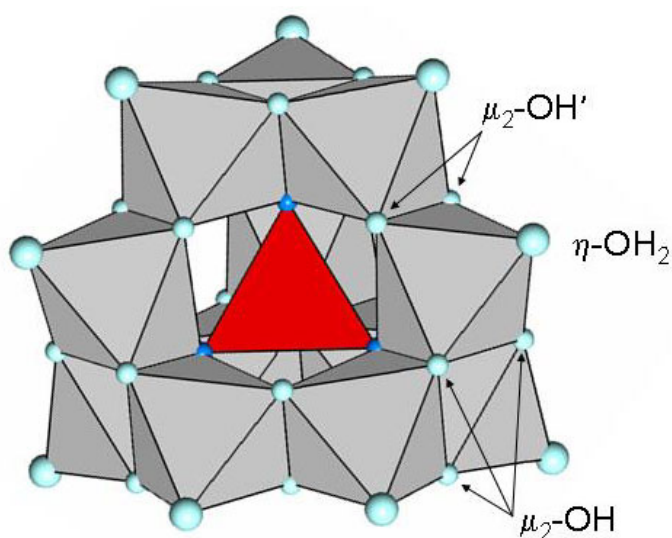
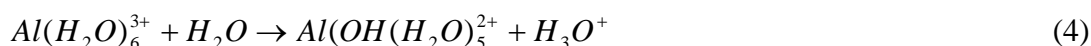
Pilarenje

Pilarene gline su materijali sa permanentnom poroznošću, dobijene tako što je između elementarnih slojeva gline umetnuta hemijska supstanca (neorganska ili organska), pri čemu

nastaju hemijske veze između umetnute hemijske supstance (pilara) i površinskih kiseonika u elementarnom sloju gline. Svrha pilarenja je da se u sistem uvede mikroporoznost, sa dimenzijama mikropora koje su uporedive sa onima kod zeolita (>0,7 nm i < 2,0 nm). Ovo je najlakše postići kombinacijom smektita sa relativno niskom gustinom naelektrisanja i molekula pilara sa velikim pozitivnim naelektrisanjem. Da bi pilarenje bilo uspešno potrebno je da slojevi gline budu čvrsti (da se ne savijaju), da je adsorpcija molekula pilara na spoljašnjoj površini zanemarljiva i da su svi slojevi gline ispilareni.

Molekul pilara može biti bilo koji molekul ili čestica koja može da uđe u međulamelarni prostor. Međutim, da bi nastala poroznost bila uporediva sa onom kod zeolita, potrebno je da molekul ili čestica imaju veličinu od najmanje 0.7nm. Kao pilarni agensi do sada su korišćeni organski molekul (alkilamonijum joni, mono-alkil do tetra-alkil, sa različitom dužinom alkilnog lanca) [5], metalni trihelati (M(2,2'-bipiridin i M(o-fenantrolin)₃ⁿ⁺, gde je M jon prelaznog metala) [6], polioksokatjoni [7,8], organometalni pilari (Si(acac)₃, na primer) [9], klasteri metalnih katjona ((Mo₈Cl₈)⁴⁺, (Nb₆Cl₁₂)ⁿ⁺ i (Ta₆Cl₁₂)ⁿ⁺) [10], metalni oksidi [11].

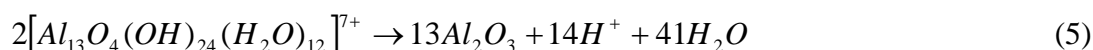
U ovom radu je glina pilarena pomoću Al-polioksokatjona. Pilarenje polioksokatjonima je u suštini reakcija jonske izmene. Da bi polioksokatjoni nastali u rastvoru potrebno je izvršiti kontrolisanu hidrolizu neke Al-soli, obično AlCl₃. Molekuli vode su disosovani usled prisustva visoko polarizabilnog Al³⁺ katjona:



Slika 6: Struktura Kegin jona

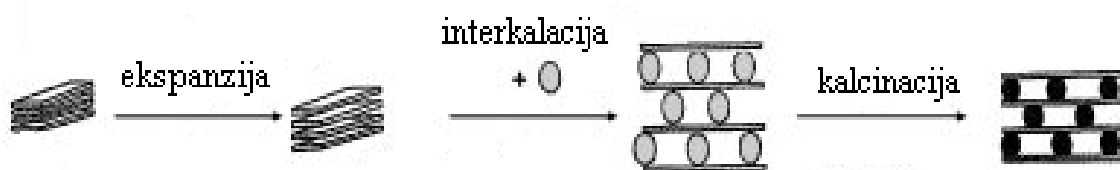
Kontrolisana neutralizacija ovog rastvora rastvorom NaOH daje čitav opseg polinuklearnih kompleksa i na kraju fino koloidan Al(OH)₃ koji se taloži. Hemija rastvora se obično opisuje sa tri vrste: monomerni Al, polioksokatjon, za koji se veruje da je uglavnom [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, tzv. Kegin (Keggin) jon i polimerni Al. Struktura Kegin jona je

predstavljena na slici 6. Sastoji se od centralnog Al^{3+} jona, koji je tetraedarski koordinisan sa 4 kiseonika. Svaki od ovih kiseonika je povezan 3 druga Al-oktaedra preko ivica. Ovako nastao Keggin jon se procesom jonske izmene ugrađuje između slojeva smektita. Prethodno je potrebno napraviti suspenziju gline kako bi molekuli vode razdvojili slojeve gline u procesu bubrenja. Interkalisani prekursor se filtrira i suši. Da bi na kraju nastala čvrsta struktura potrebno je izvršiti žarenje pri kome Keggin jon prelazi u neutralni Al_2O_3 :



gde se voda oslobađa dehidroksilacijom, a ne dehidratacijom, a protoni migriraju kroz Si- O 6 prstenove do praznih katjona u O-sloju.

Faze pilarenja su predstavljene na slici 7.



Slika 7: Faze pilarenja

Proces pilarenja zavisi od odnosa OH/Al u pilarnom rastvoru, temperature pilarenja, temperature žarenja, kapaciteta jonske izmene gline i tipa gline, pilarnog agensa koji se koristi [12,13].

XRD-om se potvrđuje da je zaista došlo do pilarenja . Bazalna d_{001} linija se pomera ka manjim uglovima, što je indikacija povećanja bazalnog rastojanja u glini. Specifična površina se povećava, kao i zapremina mikropora [4,11,14,15]. Termalna stabilnost i kiselost pilarenih glina zavise od izbora kako gline tako i pilarnog agensa.

1.1.3 Modifikacija zeolita

Odgovarajućom modifikacijom sastava zeolita menjaju se njegove provodne osobine kako bi se omogućila upotreba ovih materijala za izradu elektroda. Zeolit, kao sastavni deo

elektrodnog sistema ima dve namene [16]. U elektrodama od modifikovanog zeolita, zeolit deluje kao selektivna membrana (po obliku, veličini, naelektrisanju). Na ovaj način se može dobiti visoka selektivnost proizvoda u elektrosintetskim reakcijama. Druga namena je korišćenje zeolita kao matrice za ultramikroelektrode. Obično se metali i oksidi metala koriste kao elektrodne mikrostrukture u i/ili na zeolitu kao nosaču, ali je poznata i upotreba organskih i organometalnih jedinjenja.

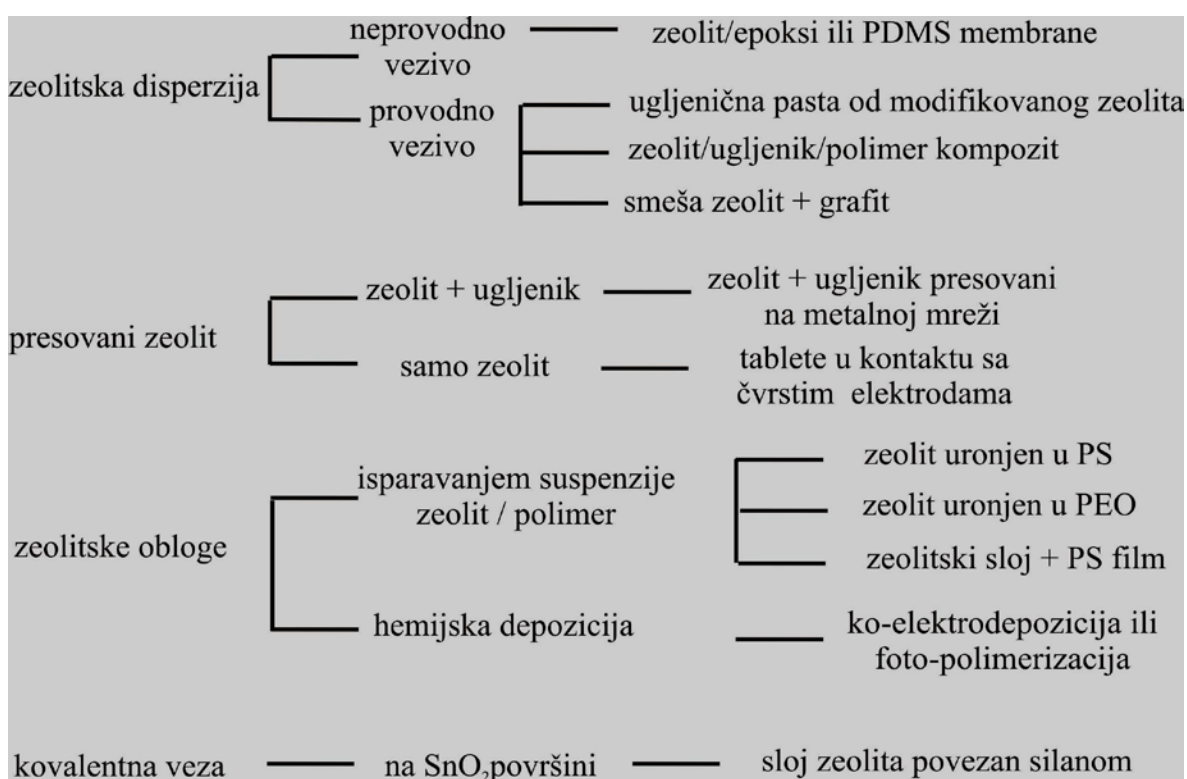
Ugradnja odgovarajućih katjona u zeolitsku mrežu se može postići različitim metodama. Najviše korišćena je metoda jonske izmene koja se sastoji u jednostavnom prevođenju rastvora soli, koja sadrži katjon željenog metala, preko zeolita koji već sadrži neki katjon (obično se koriste i komercijalno proizvode natrijumski oblici zeolita). Metodom jonske izmene u zeolitima su se bavili Barer i Hinds (Barrer i Hinds) [17,18], koji su izmenu izvodili na četiri različita načina: perkolacijom, metodom fuzije, hidrotermalnom izmenom ili metodom parne faze. Stepem jonske izmene je zavisio od metode, ali i od tipa zeolita na kome je vršena jonska izmena. Mogu se izmeniti čak i joni aluminijuma, mada je u tom slučaju potreban drastičniji kiselinski tretman, u kome dekatjonizacija prati dealuminaciju. Kako bi se katjoni u zeolitu preveli u metalni oblik, procesu jonske izmene mora slediti redukcija. Proces redukcije se obično izvodi u struji vodonika, sa ili bez dodatnog zagrevanja. Kada se radi o katjonima srebra uočena je i autoredukcija u prisustvu zeolitske vode, kao i autoredukcija kiseonikom iz zeolitske strukture [19,20]. Stehiometrijski sastav zeolita ograničava broj atoma metala po kavezu zeolita, tako da se mogu dobiti samo metalni klasteri nanometarskih dimenzija. Veličine metalnih čestica u zeolitima se kreću od dimenzija izolovanog atoma do nekoliko desetina atoma po klasteru. Mana ovakvog načina dobijanja klastera plemenitih i prelaznih metala u zeolitima je što tokom procedure može doći do razaranja kristalne mreže usled promene molskog odnosa katjon/anjon.

Različiti katjonski oblici prirodnih i sintetičkih zeolita mogu se dobiti i korišćenjem rastopa soli. Primarni proces u ovom slučaju je inkluzija soli, proces u kome se molekuli vode prisutni u zeolitskoj mreži zamenjuju molekulima soli, kojem sledi proces jonske izmene. Ukoliko rastop i čvrsta faza imaju isti katjon onda je prisutan samo proces inkluzije [21,22]. Osnovna karakteristika inkluzionog kompleksa je znatno veći broj katjona u elementarnoj ćeliji u odnosu na broj prisutnih kontra katjona.

Metalni klasteri u kavezima zeolita se mogu dobiti i metodom impregnacija/termalna degradacija termodegradabilnih soli, koju su Haruta i saradnici primenili za dobijanje klastera zlata na alumosilikatnoj površini [23].

1.1.4 Elektrode od modifikovanih zeolita

Odgovarajućom modifikacijom sastava zeolita električna provodljivost zeolita se može promeniti tako da se mogu koristiti kao čvrsti elektroliti, membrane u jonselektivnim elektrodama ili kao matrice za katodne materijale u baterijama. Pošto se zeoliti komercijalno proizvode u obliku kristalnih prahova, postavlja se pitanje električnog kontakta. Razvijeno je nekoliko metoda za postavljanje zeolita na površinu elektrode. Na slici 8 su prikazani načini pripremanja elektroda od modifikovanih zeolita [24].



Slika 8: Načini pripremanja elektroda od modifikovanih zeolita.

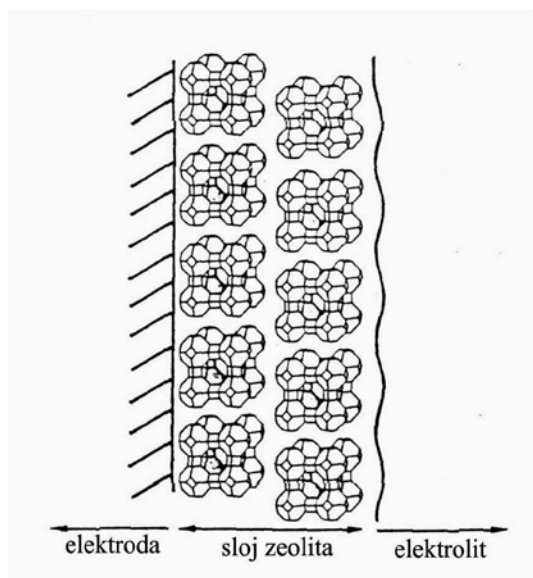
(PDMS -polidimetilsiloksan; PS – polistiren; PEO – polietilen oksid) [25]

Osim u slučajevima kada se koriste kompaktni zeolitski filmovi ili se presovana tableta zeolita postavlja u sendvič između dve planarne elektrode, sve ostale metode se zasnivaju na formiranju kompozitne obloge na površini elektrode ili u sastavu same elektrode [25].

U daljem tekstu će neki od načina biti detaljnije objašnjeni.

Zeolit / polimer suspenzija

Najjednostavniji način za postavljanje zeolitnog praha na površinu elektrode je oblaganje elektrode suspenzijom čestica zeolita u rastvorenom polimeru [24]. Nakon



Slika 9: Šema zeolitskog sloja kao elektrodnog materijala [18]

isparavanja rastvarača, polimer povezuje kristale zeolita i drži ih na površini elektrode, sve dok se ovako pripremljena elektroda koristi u elektrolitima u kojima je korišćeni polimer nerastvoran. Problemi koji se sreću prilikom korišćenja ove tehnike su nedostatak mehaničke trajnosti obloge u mešanim rastvorima, kao i nereproduktivnost pri oblaganju. Najčešće korišćen polimer je polistiren, ali je ustanovljeno da on dobro prijanja za elektrodni materijal (Pt) a loše za zeolitske čestice. Na slici 9 je dat uopšteni prikaz zeolitskog sloja na površini planarne elektrode.

Danas se sve češće koristi nafion (sulfonovani tetrafluoroethilen kopolimer). Prah zeolita se dodaje u smešu nafiona, alkohola i dimetilformamida, i disperguje se uz pomoć ultrazvučnog kupatila [26]. Kap suspenzije se postavi na elektrodu i ostavi se u sušnici na 80°C do potpunog isparavanja rastvarača.

Suvi film / presovane tablete

Nešto drugačiji pristup je korišćenje filmova ili presovanih tableta zeolita između planarnih elektroda. Prah zeolita se presuje u tablete određene debljine 1,5 – 2 mm i prečnika 8 – 10 mm, pod pritiskom od 250 MPa [27,28]. Voltametrijska karakterizacija tako modifikovanih elektroda se obično vrši na povišenim temperaturama. Ova metoda je pogodna kada se ispituju osobine zeolita bez dodataka veziva ili provodnog praha.

Koelektrodepozicija

Koelektrodepozicija zeolita na metalnu elektrodu se može vršiti na dva načina: iz smeše zeolita i organske soli ili iz smeše zeolita i provodnog polimera.

Rolison sa saradnicima [24] je ustanovila da se katjonska priroda zeolita može iskoristiti za redukciju organskih oksidanata kroz reakcije jonske asocijacije potpomognute natrijumskim jonom. Obloga se može formirati na rotirajućoj platinskoj elektrodi ili elektrodi od staklastog ugljenika. Tako nastala obloga se sastoji od dinatrijumske soli organskog dianjona i zeolitnih čestica. Glavni problem u radu sa ovim kompozitom je da voda narušava jonske asocijacije između natrijumske soli i organskog dianjona kao i veze između natrijumske soli u zeolitu i organskog dianjona, tako da se ove elektrode mogu koristiti samo u nevodnim sredinama.

Ista grupa naučnika je postigla koelektrodepoziciju zeolita tipa A i provodnog polimera polipirola. Kap smeše zeolit/pirol je postavljena na disk elektrode okrenute na gore. Dve Pt žice, postavljene na ivice kapi, su korišćene kao pomoćna i koreferentna elektroda. Čestice zeolita su bile inkapsulirane tokom formiranja polipirola oksidacijom pirola.

Noviji pristup je direktna elektropolimerizacija monomera sorbovanih na česticama zeolita.

Ahlers i Talbot [29] su vršili elektroforetsku depoziciju iz smeše zeolita i izopropil alkohola koji je sadržao rastvoreni $Mg(NO_3)_2$ i malu količinu vode. $Mg(NO_3)_2$ disosuje polako, obezbeđujući jone koji naelektrišu česticu pozitivno. Hidroksid se formira katodnom precipitacijom. Polimerna obloga se postavlja preko depozita zeolita kako bi se obezbedila mehanička stabilnost.

Smeša zeolit / provodni prah

U industriji baterija problem električnog kontakta se rešava presovanjem praha katalizatora na elektrodnu mrežu.

Drugi način ostavriavanja električnog kontakta, u ovom slučaju, je pravljenje ugljenične paste [30,31]. Zeolit i ugljenik se disperguju u rastvoru dihlormetana uz kontinualno mešanje i isparavanje, kako bi se dobila homogena smeša ova dva čvrsta materijala. Dobijena smeša se pomeša sa mineralnim uljem dok se ne dobije uniformna nakvašenost. Tako dobijena

smeša se postavlja u polietilensku cev. Električni kontakt se ostvaruje preko čeličnog klipa koji istiskuje pastu.

Korišćenje ugljenične paste kao veziva i kao elektronski provodne matrice ima dodatnu prednost jer se površina takve elektrode može lako obnavljati jednostavnim uklanjanjem površinskog sloja i istiskivanjem nove količine smeše.

Elektrode od modifikovanih zeolita su predmet istraživanja brojnih radova [24,25,29,32 -35]. Primena elektroda od modifikovanih zeolita se može klasifikovati u pet glavnih kategorija: selekcija molekula, karakterizacija prenosa mase i naelektrisanja [24], elektrokataliza, baterije i elektroanaliza.

U literaturi nisu nađeni podaci da se elektrode od modifikovanih zeolita koriste kao metalne elektrode za elektrokatalizu elektrohemijskih procesa.

Pilarene gline se mogu modifikovati i iskoristiti kao elektrodni materijal na isti način kao i zeolit.

1.1.5 Porozne elektrode

Zeolitske elektrode (slika 9) imaju poroznu konstrukciju, pa je potrebno ukratko izložiti kinetiku elektrodnih procesa na poroznim elektrodama.

Gorivne ćelije sa neporoznim elektrodama rade na potencijalima od 0,7 V i daju maksimalnu snagu od $0,1 \text{ mW cm}^{-2}$, dok snaga potrebna za efikasno i ekonomično napajanje većih sistema (npr. pokretanje vozila) iznosi 1 mW cm^{-2} . Granična gustina struje pri redukciji kiseonika na neporoznim elektrodama je reda veličine $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Napon i efikasnost gorivnih ćelija se mogu povećati samo povećanjem granične struje.

Vestfal (Westphal) [36] je 1880. godine predložio upotrebu poroznih elektroda kako bi se povećala efikasna površina elektrode po jedinici geometrijske površine. Porast gustine struje i snage upotrebom poroznih elektroda je omogućilo praktičnu primenu gorivnih ćelija.

Detaljna proučavanja su pokazala da pore proizvode značajan pad napona i na taj način dovode do gubitka električne energije. Gustina struje unutar poroznog matriksa nije uniformna usled ograničenog transporta mase i omskog otpora, pa je ukupna površina dostupna elektrodnim procesima daleko manja.

Porozne elektrode su danas u centru interesovanja elektrokatalize, posebno za reakcije izdvajanja/potršnje gasova, baterije i gorivne ćelije. Značajno povećanje površine elektrode dovodi do veće elektrohemijske aktivnosti., Međutim, nisu sve porozne površine jednako

aktivne, tako da, na primer, u slučaju dugih i uskih pora, elektrohemaijski proces se uopšte ne odvija na dnu pore.

Vagner (Wagner) [37] je dao prvo objašnjenje pojava na poroznim elektrodama. U svakoj pori postoji favorizovan menisk gde su u kontaktu sve tri faze – čvrsta, tečna i gasovita, pri čemu je granična difuzionu struja na faznoj granici data izrazom:

$$i_L = \frac{DnFC_i}{\delta} \quad (6)$$

Debljina difuzionog sloja $\delta = 10^{-2}$ cm kod neporoznih elektroda, a kod poroznih je $\delta = 10^{-4} - 10^{-7}$ cm. Manja debljina difuzionog sloja ima za posledicu veće granična struje i gustine struje.

Teorijsko razmatranje poroznih elektroda je moguće samo ako se postavi model koji uzima u obzir sve suštinske osobine materijala elektrode, bez razmatranja tačne geometrijske strukture. Model treba da bude opisan parametrima koji se mogu dobiti jednostavnim fizičkim merenjima. Odgovarajući model bi trebao da razmatra usrednjenu promenu parametara u delu elektrode koji bi bio mali u odnosu na dimenzije elektrode, ali veliki u odnosu na dimenzije pora.

Elektrodna kinetika pri konačnom uglu u menisku

Teorija poroznih elektroda je predmet mnogih radova [38-42]. Predloženi su brojni matematički modeli koji opisuju pojave na trofaznoj granici i omogućavaju da se nađe I-E veza i raspodela struje unutar poroznih elektroda. Bitna razlika između različitih tretiranja trofazne granice je lokalna kontura pretpostavljena u modelu, a zatim potpunost jednačina i graničnih uslova upotrebljenih za opisivanje sistema. Značajan doprinos rešavanju ovog problema su dali Bokris i Kan (Bockris i Cahan) [43], koji su zaključili da menisk konture na granici gas – elektrolit mora imati konačan ugao. Razmatrana je reakcija rastvaranja H₂ u menisku sa konačnim kontaktnim uglom.

Kompleksno izvođenje daje zavisnost između nadnapona i dubine pore:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = \frac{(x-x_0)}{\delta_x(\delta_x+R)} \frac{d\eta}{dx} + \frac{\rho}{\delta_x} \frac{I_0 \left(\exp \frac{\alpha\eta F}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)\eta F}{RT} \right)}{1 + \frac{I_0\delta_x}{DnFC^0} \exp \frac{\alpha\eta F}{RT}} \quad (7)$$

gde je : η – nadnapon

x – dubina pore

δ_x – debljina sloja elektrolita u menisku

ρ - specifičan otpor elektrolita

R – poluprečnik meniska

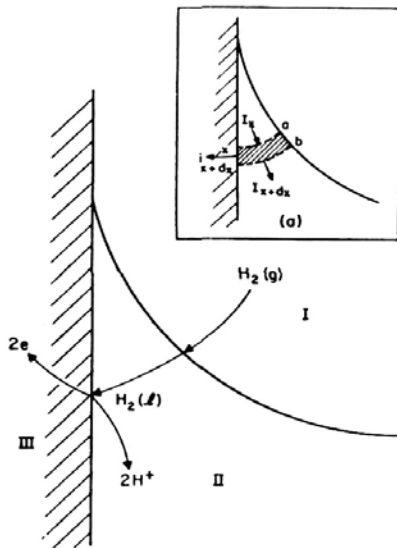
D – difuzioni koeficijent

F – Faradejeva konstanta

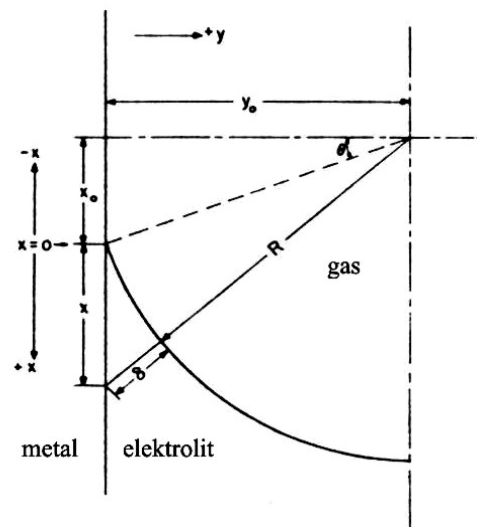
α – koeficijent transfera naelektrisanja

Rešenja ove jednačine se ne mogu dobiti u analitičkom obliku, već se traže numerički uz granične uslove:

$$(a) \eta = \eta_0 \text{ za } x = 0 \quad i \quad (b) \frac{d\eta}{dx} = 0 \text{ za } x = 0 \quad (8)$$



Slika 10: Šematski prikaz toka struje kroz elektrodu na graničnom kontaktnom uglu u menisku [42]



Slika 11: Geometrija konačnog kontaktnog ugla [42]

Došlo se do zaključka da, izuzev u slučaju sporih reakcija na malim nadnaponima (kada je $i_0 < 10^{-4} - 10^{-5} \text{ A/cm}^2$), nijedan oblik kontrole (aktivacija, difuzija ili otpornost) nije dominantan. Svaki od ovih oblika kontrole je dominantan u različitim oblastima meniska i zavisi od druga dva. Najveći deo struje se proizvodi u prvih 1% meniska, tako da bi elektrokatalizatori trebali da budu lokalizovani u prvih nekoliko procenata zapremine pore.

A.Lasia [44] je razvio opšti model za opisivanje stacionarnih I-E krivih. Ispitivao je reakciju izdvajanja/oksidacije vodonika u porama koje je smatrao cilindričnim. Na osnovu ovog modela mali Tafelov nagib ($\sim 47 \text{ mv dec}^{-1}$) se mogu dobiti samo za veoma uske pore i ekstremno aktivne elektrode. Međutim, takav efekat bi se mogao uočiti samo na veoma aktivnim elektrodnim materialima pri veoma niskim nadnaponima, pre formiranja mehurića, što je u praksi zanemarljivo. Na osnovu jednačina modela može se izvršiti optimizacija elektrodne strukture za ispitivani proces. U datom slučaju se došlo do zaključka da su šire pore povoljnije za reakciju oksidacije vodonika.

Koncentracioni gradijent u porama [45] zavisi od faktora v :

$$v = nFDC_0^*\rho \quad (9)$$

gde je n – broj izmenjenih elektrona, F – faradejeva konstanta, D – koeficijent difuzije, C_0^* - koncentracija oksidovane vrste u masi, ρ - specifični otpor rastvora (Ωcm). Kada je $v \ll 1$ elektrohemijski proces u porama je određen samo koncentracionim gradijentom, sa zanemarljivim padom potencijala. Sa druge strane, kada je $v \gg 1$ koncentracioni gradijent je zanemarljiv. Pri uobičajenim elektrohemijskim uslovima očekuju se značajni padovi koncentracije reaktanata. Primenom ovih modela mogu se javiti značajne greške usled primenjenih aproksimacija. Prilikom izvođenju modela smatralo se da su pore uniformne i cilindričnog oblika. U realnim sistemima postoji raspodela veličine pora čiji oblik može varirati.

1.1.6 Uticaj vezivnog polimera na kinetiku elektrodnih reakcija

Kod upotrebe praškastih elektrodnih materijala na rotirajućem disku koristi se polimerno vezivo.

Marajama (Maruyama) sa saradnicima [46] je pratio kinetiku oksidacije vodonika na elektrodi od čiste platine i na elektrodi od platine obložene Nafion-om hidrodinamičkom voltametrijom. Gustine struje izmene dobijene na elektrodi obloženoj Nafionom su bile oko 20% veće nego gustine struje izmene dobijene na elektrodi od čiste platine. Ovo povećanje je pripisano većoj rastvorljivosti H_2 u Nafion-u nego u vodenom rastvoru HClO_4 . Poređenjem ciklovoltamograma dobijenim u 0,1M HClO_4 za čistu platinu i platinu obloženu Nafion-om uočeno je da su ciklovoltamogrami u ova dva slučaja gotovo isti sa izuzetkom pojave dodatnog para oštrih pikova adsorpcije i desorpcije vodonika, 0,16 i 0,19V, respektivno, čije

je prisustvo pripisano postojanju sulfonskih grupa u Nafion-u. Realna površina obložene elektrode iznosi 86% neobložene, što znači da je deo površine platine blokiran elektrohemijski neaktivnim hidrofobnim fluorougljenikom u Nafion-u.

Melo i Ticijaneli (Mello i Ticianelli) [47] su pokazali da je mehanizam oksidacije H_2 na ovim elektrodama isti za dati pH, ali da se menja sa promenom pH rastvora. Kinetika oksidacije H_2 je reverzibilna u opsegu pH = 0,2 – 1,7, kvazi-reverzibilna za pH = 2,5, a ireverzibilna za pH = 4,6 -7,5.

Zečević sa saradnicima [48] je pratio kinetiku redukcije O_2 na platinskoj elektrodi prekrivenoj tankim filmom polimernog elektrolita. Korišćeni su polibenzimidazol (PBI) ili Nafion, a kinetika reakcija je praćena u 0,1 M rastvorima H_3PO_4 , H_2SO_4 i $HClO_4$. PBI i Nafion su elektrohemijski stabilni u ovim rastvorima i u potencijalskom opsegu koji odgovara izdvajanju vodonika i kiseonika. Smanjenje efektivne elektrokatalitičke površine usled nanošenja polimera je procenjeno na 15 – 20%. Difuzioni koeficijent O_2 je manji u filmu nego u rastvoru, dok je koncentracija O_2 nešto veća u filmu. Kinetički parametri redukcije O_2 (red reakcije u odnosu na O_2 , Tafelov nagib i gustina struje izmene) se nisu promenili u prisustvu polimera. A.Ayad sa saradnicima [49] je dobio rezultate saglasne ovim za redukciju kiseonika na Pt elektrodi pokrivenoj Nafion-om, pri čemu je utvrdio da proizvod $D_f C_f$ nezavisan od stanja platinske elektrode : glatka ili platinisana. J.Maruyama sa saradnicima [50] je ispitivao istu reakciju na Au elektrodi prekrivenoj Nafion-om i nasuprot očekivanjima nije uočeno poboljšanje kinetike u prisustvu Nafion-a. Jedan od mogućih razloga je manji afinitet Au površine prema hidrofobnim oblastima Nafion-a, gde se očekuje visoka rastvorljivost O_2 , u odnosu na Pt površinu.

Prisustvo polimera na površini elektrode ne utiče na elektrodnu kinetiku u slučaju redukcije O_2 , dok u slučaju redukcije H_2 povećava efikasnost elektrokatalizatora.

Uticaj prisustva polimera na druge elektrodne reakcije, poput oksidacije hidroksilnog jona ili oksidacije metanola je manje istražen.

S.Lj.Gojković i T.R.Vidaković [51] su ispitivali reakciju oksidacije metanola na glatkoj Pt elektrodi (čistoj i pokrivenoj nafionom) i na Pt nanetoj na ugljenik velike specifične površine. Ustanovili su da je brzina reakcije manja u prisustvu Nafion-a što su pripisali blokiranju aktivnih mesta nafion-om, dok kinetički parametri reakcije nisu bili izmenjeni.

Y.-H.Chu sa saradnicima [52] su ispitivali elektrooksidaciju metanola na Pt-Ru-Nafion elektrokatalizatoru. Najjaktivnija se pokazala elektroda sastava [Pt/Ru(1/1) : Nafion =

63,6 : 36,4, masenih %]. Sa dodatkom Nafion-a potencijal elektro-oksidacije metanola na Pt-Ru leguri je smanjen i pri tome su dobijene više struje.

1.1.7 Mehanizmi transfera elektrona u zeolitu

Jedna od najvažnijih karakteristika modifikovanih elektroda je priroda transfera molekula i naelektrisanja kroz elektrodni materijal. Kada elektrodni materijal sadrži čestice mikrometarske veličine sa dodatnim difuzionim karakteristikama, opis transporta postaje nešto komplikovaniji.

Način prenosa elektrona na elektroaktivnu vrstu (i od nje) smeštenu u mikroporoznoj strukturi je predmet mnogih proučavanja [25,35,53]. Djuta i Lidni (Dutta i Ledney) [54] su predložili tri različita mehanizma prenosa naelektrisanja u elektrodama od modifikovanih zeolita, koji sadrži poboljšanu verziju originalnog modela koji je predložio Šo (Shaw) sa saradnicima.[55]

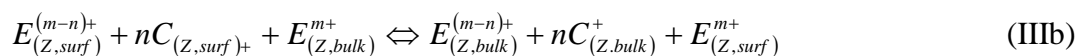
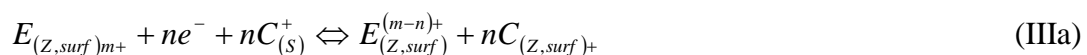
Mehanizam I:



Mehanizam II:



Mehanizam III:



gde je E elektroaktivna vrsta naelektrisanja $m+$, a C^+ predstavlja katjon u elektrolitu (izabran je jednovalentan zbog lakšeg predstavljanja mehanizma, ali može biti i viševalentan). Indeksi Z i S se odnose na zeolit i rastvor respektivno, dok se indeksi *surf* i *bulk* odnose na površinu zeolita i na katjonske pozicije unutar zeolita, respektivno.

Mehanizam I je intrazeolitski mehanizam prenosa naelektrisanja u zeolitu. Po tom mehanizmu elektroaktivna vrsta se redukuje unutar zeolitske strukture, dok katjon elektrolita ulazi u mrežu kako bi održao ravnotežu naelektrisanja. Mehanizam II uključuje izmenu elektroaktivne vrste i katjona elektrolita (jednačina IIa) pre elektrohemijske transformacije u rastvoru (jednačina IIb). U mehanizmu III je napravljena razlika između katjonskih pozicija u zeolitu, tj. da li se katjoni koji podležu jonskoj izmeni nalaze na površini ili unutar zeolita. U prvom koraku, elektroaktivna vrsta na spoljašnjoj površini čestice zeolita (tj. lako dostupna elektronima) podleže transferu elektrona (jednačina IIIa), a zatim u drugom koraku, one deluju kao posrednici u redoks transformaciji elektroaktivnih vrsta lociranih unutar zeolita (jednačina IIIb). Svaki korak zahteva kompenzaciju naelektrisanja katjonima elektrolita.

1.2 ELEKTRODNI PROCESI

Kinetika elektrodnih reakcija obuhvata ispitivanje faktora koji utiču na brzinu elektrodnog procesa, određivanje prirode sporog stupnja i njegovog mehanizma.

Elektrodni proces uključuje više stupnjeva različite prirode [56]. Osnovni stupanj koji sadrži svaki elektrodni proces, je stupanj prenosa naelektrisanja, koji uključuje prelazak elektrona iz metalne faze kroz faznu granicu metal / elektrolit, na molekul (jon) oksidovane vrste, ili obrnuto. U toku elektrodnog procesa reagujuće vrste se troše i nestaju, a stvaraju se proizvodi. Ovi procesi moraju biti praćeni transportom mase – reaktanata ka elektrodi i produkata od elektrode. Prenos mase može biti difuzione, migracione ili konvekcione prirode u zavisnosti od toga da li je gradijent mase, električnog polja ili brzine uzrok neravnoteže sistema. Kada se u reakcionu sistem doda višak inertnog elektrolita, što i jeste praksa u elektrohemijским merenjima, migracioni prenos mase se svede na nulu. Intenzivnim mešanjem rastvora (npr. uz pomoć rotacione elektrode), konvekcioni potok mase sprečava ispoljavanje difuzije kao sporog procesa.

Mera brzine elektrodnog procesa (v) je jačina struje:

$$v = \frac{I}{zF} \quad (10)$$

gde je I – jačina struje

z – valenca jona

F – Faradejeva konstanta koja iznosi 96 485 C/mol.

Izmena elektrona između oksidovane i redukovane vrste se odigrava uz posredstvo površine metalne faze, pa je površina elektrode jedan od bitnih faktora elektrodne kinetike. Stoga se brzina elektrodne reakcije izražava po jedinici površine radne elektrode.

$$v = \frac{j}{nF} \quad (11)$$

gde je j – gustina struje (jačina struje po jedinici površine)

n – broj elektrona prenet u elektrodnom stupnju

Brzinu procesa određuje najsporiji stupanj. Ako je spori stupanj prenos naelektrisanja, proces je kontrolisan energijom aktivacije ovog stupnja, pa se ovaj slučaj u elektrohemijškoj

kinetici i označava kao aktivaciona polarizacija. Ukoliko je prenos mase spor stupanj radi se o difuziono kontrolisanom procesu. Mešovita kontrola elektrodnog procesa se javlja u slučajevima kada su i prenos elektrona i prenos mase spori stupnjevi.

Međutim, osim prenosa elektrona i prenosa mase koji predstavljaju neizbežne stupnjeve elektrohemijske reakcije, mogu se javiti i drugi stupnjevi koji se, takođe, mogu ispoljiti kao spori stupnjevi. Ukoliko stupanj adsorpcije prethodi prenosu elektrona, tada sam akt adsorpcije može biti spor stupanj ukupnog elektrodnog procesa. Neke složene elektrodne reakcije uključuju hemijske reakcije koje prethode ili slede stupanj izmene elektrona. U takvim slučajevima hemijska reakcije, putem uticaja na koncentraciju učesnika stupnja izmene elektrona, postaje faktor koji može postati spori stupanj elektrodnog procesa.

Tip sporog procesa se dosta jednostavno može odrediti u slučaju planarnih elektroda. Kod poroznih elektroda se ne može razmatrati samo jedan vid kontrole brzine reakcije. Na njima se javljaju i difuziona i omska kontrola, uz aktivacionu koja varira kroz dubinu pora. U zavisnosti od rastojanja od fazne granice, jedan od pomenutih oblika kontrole dominira.

Elektrokataliza

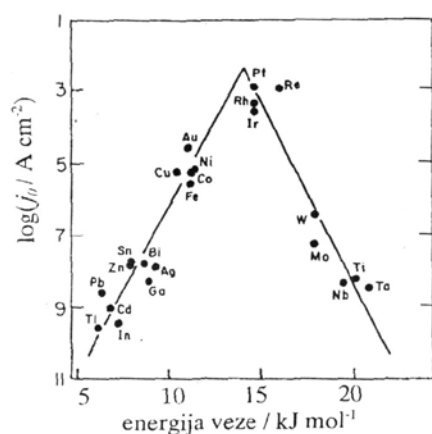
Katalizator je supstanca koja dovodi do ubrzanja hemijske reakcije ali tako da ukupna promena standardne Gibsove slobodne energije ostaje nepromenjena.

- definicija katalizatora usvojena od strane Internacionalne unije za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) 1981. godine.

Katalitičko delovanje može biti homogeno ili heterogeno u zavisnosti od toga da li se katalizator i reaktanti nalaze u istoj ili različitim fazama.

Isto razmatranje se primenjuje i na elektrohemijske sisteme. Termin elektrokataliza, po definiciji koju su dali Bokris i Srinivasan (Bockris i Srinivasan) [57], predstavlja ubrzanje ili povećavanje selektivnosti elektrohemijske reakcije supstancom koja nije iskorišćena u sveukupnoj reakciji. Ta supstanca je obično sama elektroda, mada treba uzeti u obzir i katalitički efekat drugih komponenti (na primer rastvarača) [58]. Ista elektrodna reakcija će na različitim elektrodnim materijalima pokazivati različite karakteristike. Jedino se postavlja pitanje parametra na osnovu koga će se vršiti poređenje različitih elektrodnih materijala jer su obično istovremeno različiti i Tafelov nagib i gustina struje izmene. U elektrohemijskoj praksi je uobičajena gustina struje izmene od 1 A/cm^2 ($\log j = 0$), pa je najpogodnije koristiti nadnapon pri ovoj gustini struje kao parametar za poređenje katalitičkih aktivnosti.

Jedan od osnovnih stupnjeva heterogene katalize je adsorpcija reagujućih vrsta pa su stoga vršena ispitivanja zavisnosti toplote adsorpcije i katalitičkog dejstva. Ova zavisnost daje krivu oblika „vulkana“ [59]. Postoji optimalna toplota adsorpcije koja omogućava maksimalnu brzinu odigravanja elektrodnog procesa. Slaba adsorpcija nema uticaja na elektrodni proces, dok prejak adsorpcija trajno vezuje reaktante pa deluju kao katalitički otrovi. Na slici 12 je prikazana zavisnost struje izmene od energije veze metal- vodonik za reakciju izdvajanja vodonika.

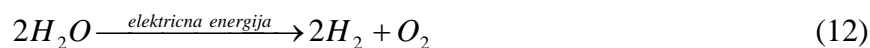


Slika 12: Gustina struje izmene u funkciji energije veze vodonik – metal na različitim metalima (vulkanska kriva) [56]

Platina i paladijum su se pokazali kao dobri katalizatori za reakcije izdvajanja vodonika i kiseonika. Imajući u vidu relativno visoku cenu ovih metala, kao i ograničene zalihe i proizvodnju, lako je razumeti činjenicu da je veliki broj istraživanja posvećen pronalaženju materijala sa istom ili većom katalitičkom aktivnošću, a manjom cenom.

1.2.1 Elektroliza vode

Sumarna reakcija elektrolize vode [60]:



se može razložiti na dve polureakcije: redukcija vodonika i oksidacija kiseonika.

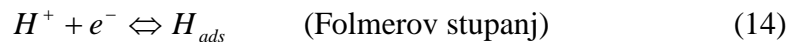
Tok reakcije zavisi od toga u kakvoj sredini se odvija – kiseloj ili baznoj.

a) reakcija izdvajanja vodonika

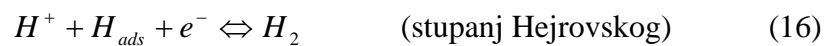
Sumarna elektrodna reakcija redukcije vodonika je :



i odvija se kroz više stupnjeva, pri čemu oba elektrona ne učestvuju istovremeno u reakciji. Polazni stupanj (Folmerov) je jednoelektronska redukcija jona vodonika do adsorbovanog atoma vodonika kao reakcionog intermedijera:



Adsorbovani vodonik se uklanja uz nastajanje molekula gasa u jednom od sledećih stupnjeva:



Tafelov stupanj predstavlja hemijsku reakciju rekombinacije adsorbovanih atoma, dok stupanj Hejrovskog uključuje prenos elektrona i predstavlja zapravo elektrohemijsku desorpciju.

Treba napomenuti da se vodonični jon u vodenim rastvorima nalazi u obliku hidronijum jona. Stoga redukciji vodonika po reakciji Folmera ili Hejrovskog prethodi hemijska reakcija disocijacije hidronijum jona:



Međutim, ova hemijska reakcija je brza pa ne predstavlja spori stupanj.

Ako je jedna od navedenih reakcija spora, druge dve su u stanju kvaziravnoteže.

Iz alkalnih rastvora vodonik se izdvaja direktno iz molekula vode [60]:



b) reakcija izdvajanja kiseonika

Na platini (kao uobičajenom elektrodnom materijalu) su moguća dva puta za izdvajanje kiseonika:

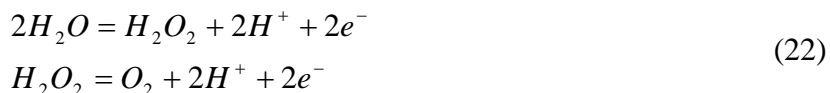
- direktno izdvajanje kiseonika nastalog od H_2O ili OH^-
- indirektno izdvajanje kiseonika nastalog od H_2O ili OH^- preko reakcionih intermedijera H_2O_2 ili HO_2^- .

Kinetika po oba reakciona puta je izuzetno osetljiva na pH rastvora, s obzirom da su reaktantni H^+ i OH^- joni.

U kiselim rastvorima direktno izdvajanje kiseonika se odvija po sledećoj bruto reakciji:



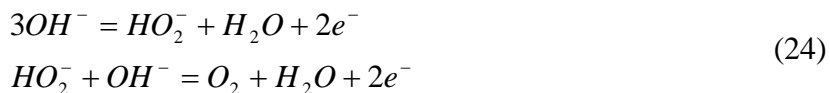
a indirektno se odvija preko H_2O_2 kao reakcionog intermedijera:



Direktno izdvajanje kiseonika iz alkalnih rastvora je predstavljeno na sledeći način:

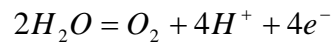
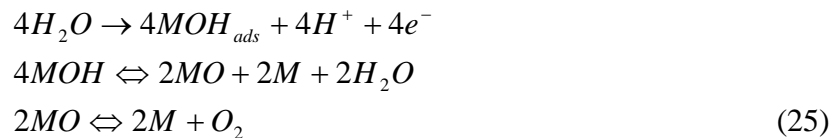


dok indirektno izdvajanje teče preko reakcionog intermedijera HO_2^- :



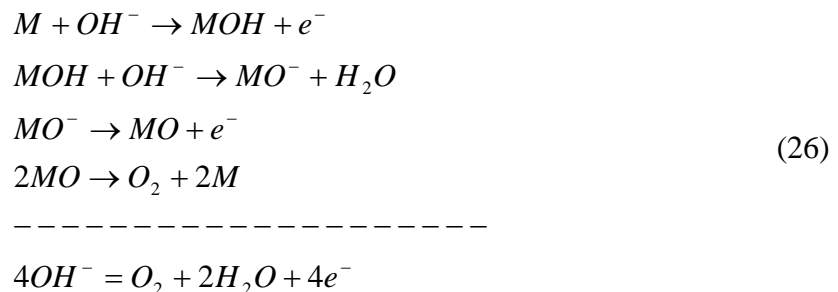
Svaka od navedenih reakcija se može u zavisnosti od uslova odigravati različitim mehanizmima.

Bokris i Huk (Bockris i Huq) su predložili mehanizam odvijanja reakcije izdvajanja kiseonika na platini prekrivenoj oksidima u kiselim rastvorima [61]:



Predloženi mehanizam nije bio u saglasnosti sa eksperimentalno određenim redom reakcije u odnosu na vodonične jone, pa su predložene dopune mehanizama.

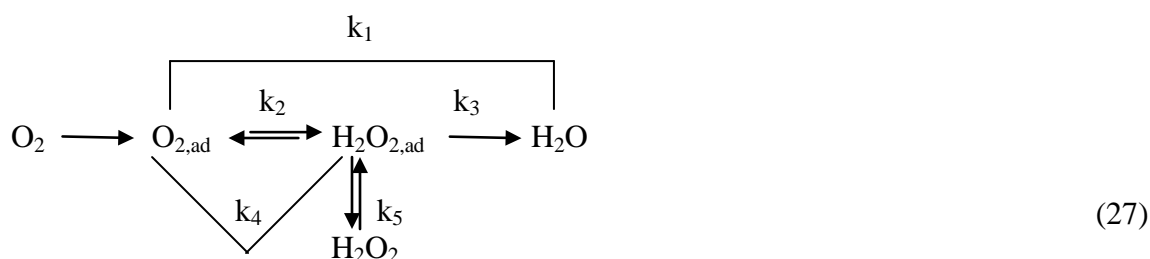
Krasilščikov (Krasilshchikov) [62] je predložio sledeći mehanizam izdvajanja kiseonika na platini u alkalnim sredinama:



Damjanović sa saradnicima [63] je došao do zaključka da način pripreme platinske elektrode ne utiče na mehanizam izdvajanja kiseonika. Odlučujući korak reakcionog mehanizma u kiselim rastvorima je primarno razlaganje vode, dok je u alkalnim rastvorima na niskim nadnaponima odlučujući korak sledi brzo razlaganje OH⁻ jona. Pri visokim nadnaponima u alkalnim rastvorima i pri istom reakcionom putu odlučujući korak je razlaganje OH⁻ jona. Oksidi prekrivaju površinu platine tokom izdvajanja kiseonika, pri čemu isti tip oksida nastaje i u alkalnim i u kiselim rastvorima.

Čeng (Cheng) i saradnici [64] su ispitivali uticaj elektrodnog materijala na reakciju izdvajanja kiseonika. Reakcija izdvajanja kiseonika počinje na različitim vrednostima nadnapona za različite elektrodne materijale. Presudan efekat na napon elektrolize su imali anodni materijali.

Razlika potencijala reakcije redukcije kiseonika i reakcije izdvajanja kiseonika je veoma velika. Ova ireverzibilnost reakcije predstavlja veliki problem pri razvoju elektrodnih materijala i bifunkcionalnih katalizatora. Grupa platinskih metala predstavlja najbolje elektrokatalizatore reakcije redukcije kiseonika i za njih je predložena šema reakcije šema 27)., koja važi i za kisele i za bazne rastvore



Kiseonik, kao adsorbovana vrsta, može biti direktno redukovan u vodu u kiseljoj, ili u OH⁻ jon u baznoj sredini, uz potrošnju 4 elektrona po jednom O₂ molekulu (konstanta brzine k₁). Takođe, kiseonik može biti redukovan indirektno uz formiranje intermedijera: vodonik peroksid i kiseljoj ili O₂H⁻ jon u baznoj sredini pri čemu se troše samo 2 elektrona po O₂ molekulu (konstanta brzine k₂). Ako je k₅ mnogo manje od k₃, i granična struja može biti dostignuta za oba sukcesivna koraka sa konstantama brzine k₂ i k₃, onda su dva reakciona koraka jasno vidljiva na struja – napon krivoj, kao dva sukcesivna difuziona platoa sa odnosom visina 2:1 (ovo je, na primer, karakteristično za živinu elektrodu u KNO₃ elektrolitu) [65]. Nasuprot tome, ako je k₅ veće od k₃, viši strujni plato može izostati. Indirektna, dvoelektronska putanja se prepoznaje po nastajanju vodonik peroksida, koji se može detektovati elektrohemijski kao struja prstena na rotirajućoj disk-prsten elektrodi [66], ili hemijski pomoću žuto obojenog kompleksa koji vodonik peroksid gradi sa jonima titanijuma [67]. Peroksidni intermedijer, adsorbovan na površini, može ili ne mora biti dalje redukovan do vode, zavisno od relativnog odnosa brzina stupnjeva k₄ i k₅.

c) Oksidacija hidroksilne grupe

Oksidacija OH⁻ jona prethodi reakciji izdvajanja kiseonika. U kiselim sredinama ova reakcija se može zanemariti, jer je koncentracija OH⁻ jona veoma niska. Međutim, u baznim rastvorima ova reakcija daje sigmoidalni, difuziono kontrolisani talas usled direktne oksidacije OH⁻ jona do kiseonika:



Ovaj talas je dobro definisan samo na konvencionalnoj elektrodi od staklastog ugljenika u ne-vodenim rastvaračima [68], dok je na metalnim elektrodama, uključujući i plemenite metale oksidacija hidroksida komplikovana formiranjem oksida. Jasan oksidacioni talas, dobro odvojen od naelektrisanja koje potiče od oksidacije vode, u stacionarnim uslovima je dobilo nekoliko grupa autora [69-72] u razblaženim rastvorima jakih baza kao i u koncentrovanim bazama [73]. Isti talas je uočen i na platinskoj i niklenoj mikrodisk elektrodi. Visina talasa je proporcionalna koncentraciji hidroksidnog jona u rastvoru. Ova pojava se može koristiti u analitičke svrhe, a praktičnost primene zavisi prirode korišćenog elektrodnog materijala.

1.2.2 Elektrooksidacija ugljen monoksida

Ugljen monoksid je najjednostavniji C1 molekul koji se može elektrohemijski oksidovati u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama na relativno negativnim potencijalima. Zbog toga reakcija oksidacije CO-a predstavlja model reakciju za fundamentalna proučavanja elektrokatalize C1 molekula. Pored toga, elektrooksidacija CO-a i ostalih C1 molekula (poput metanola i mravlje kiseline) dovode do formiranja reakcionog intermedijera - adsorbovanog molekula ugljen monoksida, CO_{ad} , koji deluje kao katalitički otrov anodne reakcije oksidacije vodonika u gorivnim ćelijama. Glavna prepreka razvoju gorivih ćelija koje kao gorivo koriste industrijski vodonik (onečišćen sa CO i drugim ugljovodonicima) ili struje vodonika dobijene iz ugljeničnih goriva potiče od dramatične deaktivacije anodnog elektrokatalizatora čak i tragovima CO. Platina je najaktivniji elektrokatalizator za oksidaciju vodonika u kiselim rastvorima, ali se deaktivira rapidno jer CO ostaje jako adsorbovan blokirajući površinska aktivna mesta za dalju katalizu, što dovodi do neprihvatljivo visokih nadnapona i pada efikasnosti. Činjenica da su platina i platinske legure najbolji katalizatori reakcija gorivnih ćelija i da su materijali koji se koriste prilikom njihovog tehnološkog dizajna, pa je i najveći broj studija koje tretiraju problematiku elektrooksidacije CO-a vezan za platinu i njene legure [74-76].

Dok je Pt odličan katalizator za dehidrogenaciju goriva, većina mogućih goriva zahteva katalitičku površinu koja bi bila donor kiseonika za kompletnu oksidaciju do ugljen dioksida. Stoga se traži katalizator sa većom tolerancijom na CO ili sa većom unutrašnjom aktivnošću za oksidaciju i CO i H_2 . Sintetisan je WC (volfram karbid) koji je zaista CO

tolerantan katalizator oksidacije vodonika, ali njegova ukupna masena aktivnost (mA/g) ograničava njegovu korisnost kao anodnog katalizatora u gorivim ćelijama [77].

Uređeni intermetalni sistemi, u principu, obezbeđuju kontrolu strukturnih, geometrijskih i elektronskih efekata koji se ne mogu dobiti kod legura. Kako uređenost intermetalnih struktura potiče od visoke entalpije mešanja, oni imaju veću hemijsku i strukturnu stabilnost nego legure. Legure imaju slučajan raspored atoma na površini, dok je kod uređenih intermetalnih legura taj raspored određen tako da svi atomi imaju istu lokalnu geometriju i stoga istu aktivnost. U Pt-legurama rastojanje između Pt-Pt atoma je isto kao i u Pt metalu, dok se u intermetalnim strukturama Pt-Pt rastojanje može modulirati za faktor 2 [78].

Najviše su ispitivane PtSn i binarne legure sa Pt sledećih elemenata: Mo, W, Re, Rh i Pd [79], kao i tercijarne i kvaternarne legure [80] koji imaju poboljšanu aktivnost koja je povezana sa povećanom lakoćom oksidacije CO, pre nego sa tolerancijom prema CO u pravom smislu reči.

Značajan broj uređenih intermetalnih faza pokazuje veću elektrokatalitičku aktivnost nego čista Pt, u smislu nižeg potencijala započinjanja reakcije ali i gustine struje. Bimetalne površine i legure imaju jedinstvene katalitičke osobine i primenljive su umnogim hemijskim transformacijama. Povećana katalitička aktivnost bimetalnih površina u odnosu na monometalne površine se obično objašnjava preko dva efekta ili njihove kombinacije:

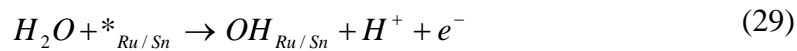
- a) bifunkcionalni efekat u kome se jedinstvene katalitičke osobine svakog elementa u leguri kombinuju na sinergetički način tako da krajnji produkt ima veću aktivnost nego pojedinačni elementi svaki za sebe i
- b) ligandni ili elektronski efekat, u kome se menjanju elektronske osobine jednog od elemenata pod dejstvom drugog i na taj način se dobija aktivnija katalitička površina [81].

Ispostavilo se da su Pt-Ru legure kandidat koji najviše obećava za oksidaciju CO na niskim elektrodnim potencijalima.

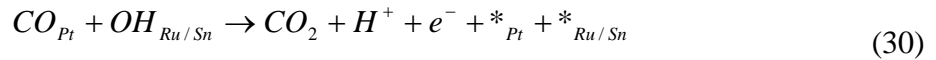
Da bi se sprečilo trovanje, koriste se Pt-legure, posebno PtRu, kao bifunkcionalni katalizatori, gde platina aktivira dehidrogenaciju goriva a drugi metal (Ru) obezbeđuje neophodan kiseonik za kompletnu oksidaciju goriva do ugljen dioksida. PtRu legure pokazuju relativno dobru toleranciju na trovanje sa CO, povećane gustine struje i smanjen overpotencijal za oksidaciju goriva u poređenju sa čistom Pt. PtRu je postao industrijski i

istraživački standard i glavni razvojni pravac za anode gorivih ćelija je bilo poboljšanje PtRu-baziranih sistema (pravljenje manjih čestica elektrokatalizatora, poboljšavanje sastava katalizatora, traženje najbolje strukture površine). Međutim, čak i PtRu pokazuju značajan nadnapon za oksidaciju organskih goriva i truju se jedinjenima koja sadrže sumpor, što uzrokuje pad aktivnosti.

H.A.Gasteiger et al [74] su ispitivali elektrooksidaciju H₂ i CO na dobro-okarakterisanim Pt, Ru i Pt-Ru elektrodama, a u drugom delu rada [75] su ispitali aktivnost ovih elektroda za elektrooksidaciju smeše CO/H₂. Da bi se jasno razumela bimetalna kataliza potrebno je imati dobro definisanu površinu. Ustanovljeno je da je za elektrohemijsku oksidaciju CO na bimetalnim površinama kao što su PtRu, PtSn i PtMo, bifunkcionalni efekat dominantan mehanizam. Oksofilni elementi Ru ili Sn obezbeđuju donora kiseonika, veruje se da se obično adsorbuje hidroksil aktiviranjem vode na redukcionom potencijalu:



nakon čega, po Langmir-Hinšelvudovom mehanizmu, CO adsorbovan na Pt reaguje sa OH adsorbovanom na Ru ili Sn i daje CO₂:



Na osnovu ove jednačine se može napisati brzina oksidacije se može izraziti preko stepena pokrivenosti površine, θ , sastava i potencijalski zavisne konstante $k_{(x)}$:

$$v_{(x)} = k_{(x)} \theta_{CO} \theta_{OH} \quad (31)$$

Ova jednačina je identična izrazu za brzinu oksidacije CO u gasnoj fazi na većini platinskih metala koju su dali Engel i Ertl [82]. Red reakcije u odnosu na CO na platini postaje negativan u uslovima visokih CO pokrivenosti, što se dešava na temperaturama ispod temperature CO desorpcije (< 400K) i pri visokim CO/O₂ parcijalnim pritiscima. Ukoliko se radi CO striping prisutan je saturisani monosloj CO, što se na ciklovoltamogramu uočava kao blokiranje adsorpcije vodonika. Stoga, analogna situacija gasnoj fazi je visoka pokrivenost ugljen monoksidom CO_{ads} koja sprečava nukleaciju OH_{ads}, što rezultuje negativnim redom reakcije u odnosu na CO u rastvoru. Matematički, ovo se može izvesti iz prethodne jednačine izražavanjem površinske koncentracije OH_{ads} preko člana θ_{CO} ($\theta_{OH} = 1 - \theta_{CO}$):

$$v_{(x)} = k_{(x)} \theta_{CO} (1 - \theta_{CO}) \quad (32)$$

i izražavanjem θ_{CO} preko parcijalnog pritiska ugljen monoksida (p_{CO}) sa faktorom proporcionalnosti K:

$$\theta_{CO} = \frac{K p_{CO}}{1 + K p_{CO}} \quad (33)$$

Kombinovanjem jednačina (4) i (5) uz procenu uslova saturacije ($K p_{CO} \gg 1$) dobija se:

$$v_{(x)} \propto \frac{1}{K p_{CO}} \propto p_{CO}^{-1} \quad (34)$$

Ova jednačina opisuje red reakcije u odnosu na CO ukoliko je θ_{CO} jedinici; predstavlja kvalitativno objašnjenje negativnog reda reakcije. Reakcija postaje prvog reda, u gasnoj fazi, u odnosu na CO pri uporedivim stepenim pokrivenosti za CO i kiseonik. Što se tiče elektrohemijskih uslova, uporedivi površinski uslovi se dobijaju kada je elektroda na pozitivnijem potencijalu od potencijala CO stripinga, gde je θ_{CO} smanjeno a θ_{OH} postaje značajno. Na ovim potencijalima se međutim, dobija samo granična difuziona struja te nije moguće dobiti kinetičke informacije, poput reda reakcije.

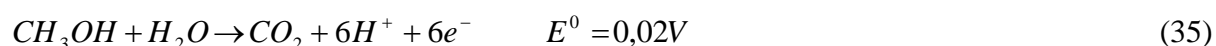
1.2.3 Elektrooksidacija metanola

Elektrokatalitička oksidacija malih organskih molekula je često proučavana reakcija zbog moguće primene tih supstanci kao goriva u tzv. direktnim gorivnim ćelijama. Uglavnom se proučavaju organska jedinjenja sa jednim atomom ugljenika, jer imaju relativno jednostavnu putanju oksidacije. Metanol je najverovatnije najviše ispitivano C_1 jedinjenje zbog njegove potencijalne upotrebe kao goriva za gorive ćelije. Metanol je jeftin, lako se skladišti i njime rukuje, dostupan je, rastvoran je u vodenim elektrolitima i ima visoku kaloričnu vrednost. Glavni tehnički problem je osetljivost ćelije na samo-trovanje, pri čemu je glavna otrovna vrsta adsorbovani CO (CO_{ads}). Adsorbovani CO može delovati i kao intermedijer i deo njega se može dalje oksidovati. Brzina reakcije kojoj se teži za uspešnu elektrooksidaciju metanola, izraženu kao TOF (broj molova supstrata koje mol katalizatora može da konvertuje u jedinici vremena), za 1 mg/cm^2 i za specifičnu površinu od 80 – 100

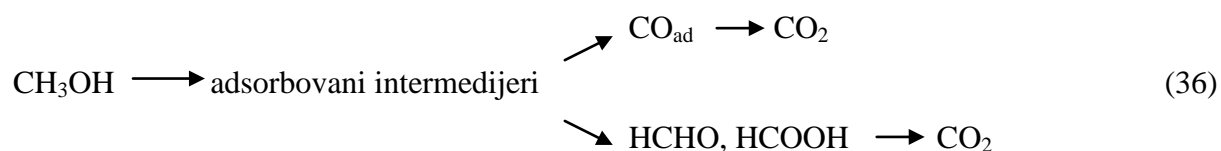
m^2/g bi trebala da bude 0,1-0,2 s^{-1} na potencijalima ispod 0.3V [83]. Brzina oksidacije metanola je veća u alkalnoj sredini nego u kiseloj, ali nastali CO_2 reaguje sa bazom i formira karbonate i bikarbonate smanjujući koncentraciju elektrolita i na ovaj način utiče na performanse ćelije. Najbolji katalizatori za oksidaciju metanola u alkalnoj sredini su plemeniti metali. Elektrokatalitička aktivnost čestica plamenitih metala zavisi od mnogih faktora, kao što su veličina i disperznost čestica, metode pripreme katalizatore, korišćenog nosača, itd. Uopšteno govoreći, male čestice visoko dispergovane će dati dobru elektrokatalitičku aktivnost. Međutim, dva faktora koja ograničavaju primenu metalnih nanočestica su stabilnost i reaktivnost. Za duže trajanje najobećavajući su PtRu katalizatori, ali su i dalje daleko od željene brzine.

Da bi se simulirali realni uslovi rada u polimer elektrolit gorivim ćelijama elektrodni materijali se ispituju u kiselim sredinama (u koje je dodat metanol). Ali sa fundamentalne tačke gledišta, međutim, proučavanje kinetike oksidacije metanola u alkalnoj sredini može obezbediti uvid u mogućnosti razvoja novih katalizatora sa visokim TOF (turnover frequency – broj molekula reaktanta prevedinih u produkte u jedinici vremena) ispod 0.3V. Kompleksnija goriva, poput etanola, su takođe zanimljiva zbog njihove visoke gustine energije, male toksičnosti i veće dostupnosti [84].

Termodinamički potencijala oksidacije metanola do CO_2 je vrlo blizak ravnotežnom potencijalu vodonika:



Međutim, u poređenju sa brzinom oksidacije vodonika, ova reakcija je sporija za nekoliko redova veličine. Proces potpune oksidacije se sastoji od skupa paralelnih reakcija koje se mogu prikazati sledećom shemom [85]:



Oba reakciona puta zahtevaju katalizator koji mora biti u mogućnosti da (a) disosuje C-H vezu i (b) olakša reakciju nastalog produkta sa nekom kiseoničnom vrstom kako bi nastao CO_2 (ili HCOOH). Na čistoj Pt elektrodi, koja je najbolji poznati katalizator za cepanje C-H

veze, kompletna oksidacija teče preko dva procesa koji se dešavaju u dve odvojene potencijalske oblasti:

- 1) prvi proces koji uključuje adsorpciju metanola, zahteva nekoliko susednih mesta na površini. Pošto metanol ne može da zameni adsorbovani vodonik na površini, adsorpcija metanola može početi samo na potencijalima gde je dovoljno Pt mesta oslobođeno od H atoma. tj. blizu 0.2V vs RHE za polikristalnu platinsku elektrodu.
- 2) Drugi proces zahteva disocijaciju vode, koja je donor kiseonika za reakciju. Na čistoj Pt, jaka interakcija vode sa površinom katalizatora je moguća na potencijalima iznad 0,4-0,45 V vs RHE.

Stoga, na čistoj Pt elektrodi oksidacija metanola do CO₂ ne može početi na potencijalima ispod 0,45V. Međutim, realno, adsorbovani sloj ne pokazuje dobru aktivnost do oko 0,7V, tj. visoka brzina oksidacije na čistoj Pt elektrodi se dešava na potencijalima koji nisu od tehnološkog interesa.

Ispitivanjem oksidacije metanola na različitim ravnima platine došlo se do zaključka da je ova reakcija veoma strukturno osetljiva [86]. Pri ispitivanju elektrooksidacije metanola kao inertni elektroliti se najčešće koriste perhlorna i sumporna kiselina. Međutim, treba naglasiti da na elektrooksidaciju metanola može uticati anjon inertnog elektrolita. Npr., Pt(111) i Pt(100) elektrode pokazuju mnogo veće struje oksidacije metanola u perhlornoj nego u sumpornoj kiselini. Razlika je objašnjena specifičnom adsorpcijom sulfatnih vrsta na Pt elektrodi, što delimično ometa oksidaciju metanola. Pt(110) nije pokazala nikakvu razliku bez obzira na to koja je kiselina korišćena kao inertan elektrolit.

Metal koji se dodaje platini se bira tako da ispunjava zahtev formiranja vrsta koje sadrže kiseonik (kiseonične vrste) na niskim potencijalima. Između ostalih ispitivani su i Sn, Re, Ru, Ge, Mo, Bi, Pb, In [79,87]. Nekoliko praktičnih faktora ograničava izbor metala. Mnogi metali koji adsorbuju kiseonik mogu proizvesti negativne efekte, poput inhibicije adsorpcije metanola ili nedovoljne stabilnosti u dužem vremenskom periodu, što je potreban uslov za primenu u gorivnim ćelijama.

Za sada se kao najbolji katalizator za elektrooksidaciju metanola navodi PtRu legure. Brojni radovi se bave odnosom količine ova dva metala u leguri kao i uticajem temperature na brzinu reakcije, kao i mehanizmom reakcije [88-93]. Optimalni sastav elektrode zavisi od načina pripreme elektrode, ali se u literaturi najčešće pominje odnos Pt/Ru = 1. Pri tome se smatra da je površinski sastav legure jednak njenom sastavu unutar elektrode.

Katalitički efekat legura PtRu se objašnjava bifunkcionalnim mehanizmom, po kome Pt adsorbuje i dovodi do disocijacije metanola, a Ru oksiduje ostatak. Ovaj opis mehanizma je baziran na činjenici da je na potencijalima ispod 0,4V Pt dobar katalizator za adsorpciju metanola ali ne i za disocijaciju vode, dok Ru može da disosuje vodu, ali ne i da adsorbuje metanol. Međutim, treba uočiti i da Pt na visokim potencijalima disosuje vodu, a Ru na povišenim temperaturama (60, 80⁰C) adsorbuje metanol. Čak i kada se adsorpcija dešava samo na Pt, CO može da se kreće po površini i okupira Ru mesta. Sve u svemu, može se javiti više adsorbovanih vrsta u procesu oksidacije, Pt(CO)_{ads}, Ru(CO)_{ads}, Pt(OH)_{ads}, Ru(OH)_{ads}. Prvi korak reakcije je adsorpcija metanola:



(CO)_{ads} može biti adsorbovan ili na Pt atomu ili na Ru atomu. Zatim, i Pt i Ru disosuju vodu da bi dobili adsorbovanu OH:



Na kraju, sledeći Lahgmir-Hinšelvudov mehanizam adsorbovani CO reaguje sa adsorbovanom OH:



Ustanovljeno je da se poslednja reakcija može odigrati samo ako je CO adsorbovano na Pt, a OH na Ru, pa se reakcija može napisati i kao:



Štaviše, neophodan uslov za Langmir-Hinšelvudov mehanizam je da CO mora difundovati po površini do mesta gde je formiran OH_{ads}. Relativna brzina difuzije CO bi morala da bude velika. Dva različita tipa CO mogu biti adsorbovani na površini: linearno vezan i vezan u obliku mosta. Prvi zahteva 2 elektrona, a drugi 1 elektron po mestu vezivanja da bi formirao CO₂ [94].

Osim ovog promotorskog efekta rutenijuma kroz poslednju reakciju, uočeni su i dodatni efekti Ru na reakciju. Potenciodinamičke krive dobijene za PtRu pokazuju negativan pomeraj disocijativne adsorpcije metanola u zavisnosti od sadržaja Ru.

Kada se glatki PtRu materijal polarizuje na konstantnom potencijalu u rastvoru metanola, struja opada eksponencijalno indicirajući gubitak aktivnosti. Postoje dva razloga deaktivacije elektrode: 1) formiranje oksida Ru koji nisu aktivni kao donori kiseonika (u ovom slučaju aktivnost elektrode se može povratiti primenom negativnih vrednosti potencijala na kojima se oksidi Ru redukuju) i 2) blokiranje površine organskim ostacima koji se mogu oksidovati samo na visokim anodnim potencijalima.

Reakcije elektrooksidacije metanola je temperaturno zavisna [95]. C.Lu et al [96] su pokazali da se energija veze Pt-CO samo neznatno menja prisustvom Ru pa je njihova procena da je bifunkcionalni efekat oko 4 puta veći od ligandnog.

2. CILJ RADA

U hemijskoj i elektrohemijskoj katalizi se veoma često koriste katalizatori koji su dispergovani na pogodnom nosaču. Kao katalizatori se obično koriste metali i metalni oksidi, dok je nosač inertan, neprovodan materijal. Od posebnog interesa su supstance koje imaju čvrstu, dobro definisanu matricu. Zeoliti, kao mikroporozni materijali nanometarskih otvora, predstavljaju idealnu podlogu za nanošenje pogodnih katalizatora. Visoka specifična površina zeolita [1], stabilnost strukture u širokom temperaturskom opsegu, mogućnost lake modifikacije [17,18,23] čini ove materijale pogodnim nosačem katalizatora. Zeoliti sadrže kisele protonske entitete na površini, što ih čini hidrofilnim, tako da kada se koriste kao nosač katalizatora u gorivim ćelijama snižavaju otpor i umanjuju gubitak snage u odnosu na elektrode koje koriste samo ugljenik [97]. Metalne soli, posebno soli prelaznih i plemenitih metala, ugrađene u šupljine zeolita se mogu redukovati do metalnih klastera nanometarskih dimenzija. Katalitička efikasnost takvih sistema u brojnim, posebno organskim hemijskim reakcijama, je dobro poznata [98-100].

Vrsta nosača, kao i njegova struktura, na kojoj je katalizator nanet može značajno uticati na kinetiku ispitivane reakcije. Umesto zeolita, kao alumosilkata sa dobro definisanom trodimenzionalnom strukturom, može se kao nosač katalizatora upotrebi slojeviti, dvodimezionalni alumosilikat, poput smektita. Postupkom pilarenja se u smektit može uvesti mikroporoznost uporediva sa onom kod zeolita, ali sa neuniformnom raspodelom pora. Ovakvi materijali pilarenim raličitim metalima, metalnim oksidima i organskim kompleksima su već uveliko ispitivani u brojnim katalitičkim reakcijama [101-103]. Neki od ovih materijala su ispitivani i u elektrohemijskim sistemima [104 -106].

Elektroliza vode i vodenih rastvora je veoma značajna sa aspekta industrijskog dobijanja vodonika i kiseonika. Kinetika i mehanizam elektrodnih procesa vodonične i kiseonične elektrode su detaljno proučeni [60 - 73], pre svega u cilju smanjenja gubitka energije u industrijskoj katalizi. Elektrodne reakcije kiseonične elektrode su daleko sporije od elektrodnih reakcija vodonične elektrode, pa je kod elektrolize vode kiseonična elektroda ograničavajući faktor za brzinu elektrolize. Ubrzanje kiseonične elektrode se, u oblastima normalnih temperatura, rešava poboljšanjem katalitičkih osobina elektrodne površine.

Elektrokatalitička aktivnost čestica plemenitog metala zavisi od mnogo faktora kao što su veličine čestice i disperzije, metode dobijanja, prirode nosećeg materijala (podloge). Uopšteno govoreći čestice malih dimenzija i visoke disperznosti imaju veću elektrokatalitičku aktivnost.

Dva faktora ograničavaju primenu metalnih nanočestica: stabilnost i reaktivnost. Stoga se sintetišu nanočestice prelaznih metala stabilisane u različitom mikrookruženju [107,108].

Elektrode od modifikovanih zeolita su predmet istraživanja brojnih radova [24,25,29,32 - 35]. Do sada su ove elektrode našle primenu u elektroanalitici, korišćene su kao matrica za koncentrovanje reaktanata koji bi učestvovali u kasnijim reakcijama, ili za ispitivanje procesa u kojima učestvuju ugrađeni katjoni (npr. jonska izmena ili oksido – redukcioni procesi). Cilj ovog rada je sinteza metalnih klastera u zeolitu i ispitivanje reakcija elektrohemijskog razlaganja vode na sintetisanom materijalu, odnosno primena elektroda od modifikovanih zeolita u elektrokatalitičke svrhe.

Cilj ove teze je sinteza elektrodnih materijala: alumosilikati sa ugrađenim klasterima prelaznih metala iz grupe Ib i VIIIb, jednog ili više njih, putem impregnacije i razlaganja njihovih termolabilnih kompleksa. Kao alumosilikatna matrica bi se prvenstveno koristio zeolit 13X, kao alumosilikat sa dobro definisanom trodimenzionalnom strukturom, a bile bi korišćene i alumosilikatne slojevite strukture, poput smektita. Uslovi sinteze (atmosfera, temperatura) će biti određeni na osnovu termogravimetrijske analize organometalnih kompleksa. Planirana je karakterizacija materijala odgovarajućim fizičkohemijским metodama i ispitivanje korelacije fizičkohemijških karakteristika vezanih za strukturu materijala i kinetičkih parametara elektrodnih reakcija važnih sa savremenog stanovišta konverzije energije: izdvajanje vodonika i kiseonika, redukcija kiseonika i oksidacija malih organskih molekula, u baznim rastvorima.

Očekuje se da se odredi do koje koncentracije metala aluminosilikatna matrica ispoljava templatno dejstvo u dirigovanju mesta nastanka nukleusa metalne faze i obezbeđuje njihovu nanodisperznost. Očekuje se da se usavrši tehnika nanošenja ovih materijala na elektronski provodne podloge da bi se mogli efikasno koristiti kao elektrode. Nadalje, kod ispitivanja elektrokatalitičke aktivnosti pomenutih materijala očekuje se da se odgovori na pitanje uticaja aluminosilikatnog nosača na aktivnost metalne faze, vezano za veličinu specifične površine i modifikaciju elektronske strukture metalnih klastera elektrostatičkim dejstvom jona na površini aluminosilikata. Kod ugradnje dve ili više metalnih vrsta u zajedničku aluminosilikatnu matricu, mogu se očekivati sinergijski efekti na račun interakcija metal – metal i metal-podloga. Takvi efekti su inače već registrovani u slučaju formiranja intermetalnih faza hiper i hipo-d elektronskih metala prelaznih skupina, kao i u sistemima metal-oksid (Pt-TiO₂, Au-TiO₂) [109].

3. MATERIJALI I METODE

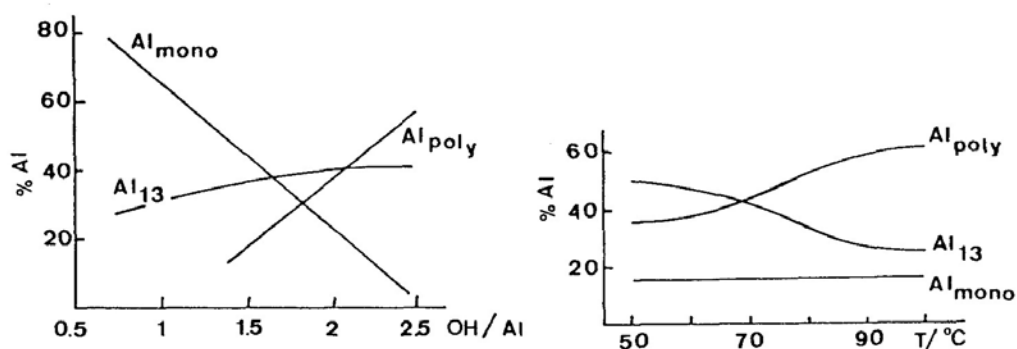
3.1 Alumosilikati

U radu je korišćen zeolit tipa NaX (Linda Co.). Hemijski sastav jedinične ćelije je $86\text{NaAlO}_2 \cdot 106\text{SiO}_2$.

Korišćena je glina smektitnog tipa Na-montmorilonit (SWy-2, Wyoming, USA). Gline smektitnog tipa bubre i nemaju stalnu poroznost. U cilju korišćenja glina kao aluminosilikatnog nosača bilo je potrebno proizvesti stalnu mikroporoznost kod ovih materijala, što se postiže postupkom pilarenja.

Pilarenje smektita

Rastvor za pilarenje je dobijen kontrolisanom neutralizacijom 0.2M rastvora AlCl_3 zagrejanog na 60°C 0.5M rastvorom NaOH, pri čemu je odnos $\text{OH}/\text{Al} = 2,2$. Ovaj odnos je izabran jer se prema literaturi [11] pri odnosima $\text{OH}/\text{Al} = 2 - 2,2$ ravnoteža reakcije neutralizacije pomera ka formiranju Al-polioksokatjona, tj. Kegina jona, koji su potrebni za pilarenje. Pri većim odnosima dolazi do agregacija Kegina jona uz formiranje struktura uređenosti dugog dometa da bi na kraju dale čvrst talog $\text{Al}(\text{OH})_3$. Temperatura je izabrana iz istog razloga, u smislu favorizovanja prisustva Kegina jona (slika 13).



Slika 13: Promena relativnih količina Al^{3+} , Al_{13} i polinuklearnog Al u funkciji odnosa $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ pri 0,1M Al (levo) i u funkciji temperature za $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2,15$ i $[\text{Al}] = 1,3\text{M}$ (desno) [4].

Takođe je potrebno odrediti koju količinu Al po gramu gline treba dodati da bi pilarenje bilo uspešno. Naelektrisanje Kegin jona 0.54 e. Količina Al potrebna da neutrališe glinu je jednaka dvostrukoj vrednosti CEC (kapacitet jonske izmene). CEC montmorilonita Swy-2 je 74,6 meq/100g gline, što je oko 0,8 meq/g gline. Znači, bilo bi dovoljno ubaciti onu količinu Al/g gline koja bi odgovarala 1,6 meq/g gline. Međutim, to nije dovoljno da bi pilarenje bilo uspešno. Preporučuju se 20 meq Al/g gline što je $20/3=6,7$ mmol/g gline [4]. Osim toga, sa povećanjem količine dodatog Al po gramu gline, raste zapremina mikropora tako dobijenih pilarenih gline [5]. Odlučili smo se za 10 mmol Al/g gline.

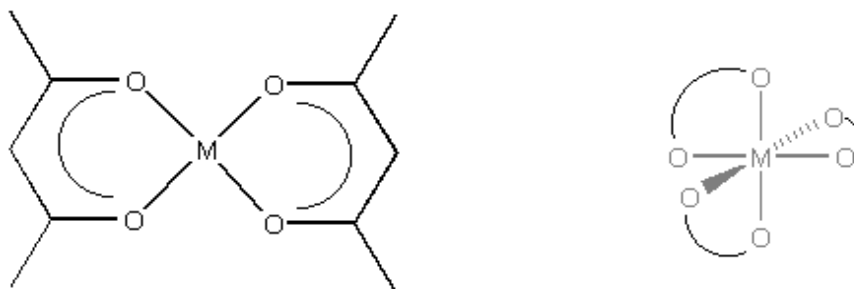
Nakon završetka neutralizacije pilarni rastvor je grejan uz mešanje još 3 sata na 60⁰C, a zatim je ostavljen na mešalici preko noći. Pilarni rastvor se koristi sveže napravljen jer se prilikom starenja ravnoteža pomera ka drugim Al poly vrstama i formiranju Al(OH)₃ što se vidi po zamućenju rastvora koji treba da bude bistar.

Pilarni rastvor je sporo dodavan (1ml/min) u suspenziju gline koja je zagrejana na 80⁰C, uz mešanje. Nakon završetka ukapavanja pilarnog rastvora nastavljeno je mešanje uz grejanje u toku 3 sata. Nakon ovog perioda sistem je ostavljen na mešalici preko noći. Konačna suspenzija je filtrirana, ispirana vodom, sušena na 110⁰C i žarena na 300⁰C 2 sata. Dobijeni uzorak je označen kao Al-Pilc. Uspešnost pilarnog postupka je potvrđena rentgenostrukturnom analizom.

3.2 Acetilacetoni

Modifikacija alumisnosilikata je vršena metodom impregnacija/termalna degradacija. Za impregnaciju je korišćen rastvor acetacetoničnih soli odgovarajućih metala u acetonu.

Acetilacetoni su helati koji sadrže dva ili više heterocikličnih prstenova sa centralnim metalnim atomom (slika 14). Rastvorni su u mnogim organskim rastvaračima, imaju dobru termalnu stabilnost i ne podležu hidrolizi. Imaju veoma široku primenu, kako u industrijske tako i u naučne svrhe. U katalizi se koriste za polimerizaciju olefina i diena.



Slika 14: Strukturna formula acetilacetona

Acetilaceton (2,4 – pentandion) je tipični α - diketon koji jonizuje u vodenim rastvorima kao slaba kiselina:



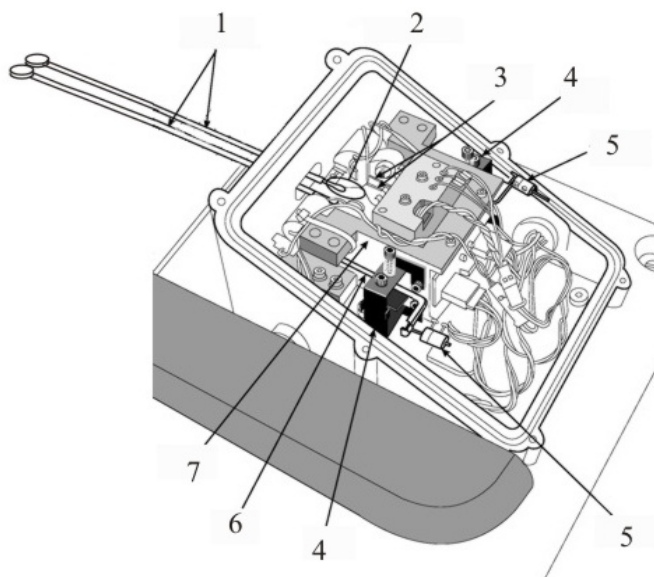
Rezultujući acetilacetatni anjon (skraćeno acac) se može koristiti kao ligand za kompleksiranje metalnih jona. Može da formira komplekse u kojima je ligand vezan za metal preko oba kiseonikova atoma i na taj način gradi šestočlani prsten. Ovaj šestočlani prsten (MO_2C_3) je planaran i slabo aromatičan jer sadrži 6π elektrona. U kompleksima sa stehiometrijom $M(acac)_3$, MO_6 je oktaedar; u $Cu(acac)_2$ CuO_4 grupa čini kvadrat, a u $VO(acac)_2$ VO_5 grupa je kvadratna piramida. Uopšteno govoreći, kompleksi su neutralni i mogu biti izolovani kao kristali interesantnih boja.

F.Jasim i I.Hamid [110] su ispitivali termičko razlaganje acetilacetona tranzicionih metala: hroma, kobalta, bakra, gvožđa, mangana, nikla i vanadijuma. Pokazalo se da su čvrstih produkti dobijeni termalnim razlaganjem kompleksne prirode, obično oksidi, a u nekim slučajevima i amorfni ugljenik. U početnim stadijumima zagrevanja dolazi do delimičnog isparavanja uzorka. Inertna atmosfera smanjuje i/ili odlaže isparavanje do dostizanja viših temperatura. Da bi se postiglo potpuno razlaganje u nekim slučajevima su bile potrebne i temperature od $500 - 800^{\circ}C$.

3.3 Sinteza alumosilikata sa ugrađenim metalnim klasterima

U ovom radu su kao elektrodni materijali korišćeni alumosilikati sa ugrađenim klasterima metala ili kombinacije dva metala. Umesto klasične metode jonske izmene praćene redukcijom, klasteri su ugrađeni metodom impregnacije zeolita termodegradabilnim kompleksom.

Platina acetilacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), rutenijum acetilacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), nikel acetilacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) i srebro acetilacetonat ($\text{Ag}(\text{acac})$) su sintetisani za potrebe ovog rada. Termogravimetrijskom analizom na uređaju SDT 2960 (TA Instruments) u atmosferama azota, kiseonika i vodonika je određena temperatura termalne degradacije i priroda nastalih



Slika 15: Osnovni deo termovage uređaja SDT 2960 firme TA Instruments.

- 1 - referentna i merna poluga**
- 2 - termopar**
- 3 - pozicioni senzor za detekciju ravnotežnog položaja**
- 4 - graničnik oscilovanja poluge**
- 5 - protivteg**
- 6 - zadnji deo poluge**
- 7 - nosač poluge**

produkata ovih organometalnih kompleksa.

Termoanalizator SDT 2960 ima dve poluge od kojih jedna nosi merni mikrotas, a druga referentni. Obe poluge na zadnjem delu imaju protivtege, pozicione senzore i termoparove (slika 15), a pričvršćene su za nosač poluge. Termovaga radi na principu kontinualnog održavanja ravnoteže. Kada je termovaga u ravnoteži jednaka količina svetlosti pada na obe fotodiode (svetlost se dobija iz infracrvene LED). Ukoliko uzorak dobije ili izgubi masu, poluga izlazi iz ravnotežnog položaja što prouzrokuje nejednaku količinu svetlosti koja pada na fotodiode. Ovaj signal preko kontrolnog kola izaziva povećanje ili smanjenje struje u nosač poluge koji polugu vraća u ravnotežni položaj. Promena struje koja je potrebna za to je direktno proporcionalna promeni mase, i šalje se na y-osu konvertovana u jedinice mase.

Zeolit tipa 13X (NaX, Linda Co.) sa diametrom otvora superkaveza od 0,9 nm, dozvoljava neometan ulazak molekula acetilacetona. Acetilacetoni su rastvoreni u acetonu. Zeolit je žaren na 350⁰C kako bi se uklonila adsorbovana voda, hlađen u eksikatoru, a zatim je kvašen rastvorom organometalne soli u acetonu. Materijal je potom sušen da bi ispario višak rastvarača, a onda je žaren na 350⁰C kako bi se razgradilo kompleksno jedinjenje i desorbovali produkti. Na osnovu rezultata termogravimetrijske analize došlo se do zaključka da žarenje zeolita kvašenog rastvorom platina acetilacetona treba izvoditi u atmosferi vodonika, dok u slučaju ostalih acetilacetona to nije bilo potrebno pa je žarenje vršeno u vazduhu. Nakon žarenja uzorak je hlađen i ponovo kvašen. Procedura je ponavljana do dobijanja uzoraka sa masenim odnosima metal/zeolit navedenim u tabeli 3.

Na uzorak Al-Swy (Swy glina pilarena aluminijumom) je primenjen isti postupak impregnacije srebrom do osnosa Al-SWy-Ag 0,1.

Tabela 3: Pregled sintetisanih uzoraka

<i>oznaka uzorka</i>	<i>maseni odnos metal / alumosilikat</i>
13XPt ₁₀	0,1
13XPt ₁₀ Ru ₁₀	0,2
13XNi ₂₀	0,2
13XNi ₄₀	0,4
13XNi ₁₀₀	1
13XAg ₂₀	0,2
Al-SWy-Ag	0,1

3.4 Metode karakterizacije materijala

Rentgenostruktorna analiza

Rentgenostruktorna analiza uzoraka je izvršena na difraktometru Philips PW 1710, uz korišćenje CuK α linije čija je talasna dužina 0,154178nm. Opseg rada je bio 5 - 60⁰, korak 0,02⁰, a vremenska konstanta 0,5s.

Sorpciona svojstva

Sorpciona svojstva uzoraka su ispitana korišćenjem uređaja Sorptomatic 1990 Thermo Finningen na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uzorci su vakumirani na pritisku oko 10^{-3} Pa 1h temperaturi 180°C tokom 5 sati pre početka analize. Različiti modeli i odgovarajući softver WinADP su korišćeni za analizu dobijenih podataka. Specifična površina uzoraka je izračunata korišćenjem tri različita modela: 2-parametarske i 3-parametarske Braun, Emet, Teller (Brunauer, Emmett, Teller) (BET) metode i Langmirove (Langmuir) jednačine.

Ukupna zapremina pora je izračunata na osnovu Gurvičeve (Gurvitch) metode za $p/p_0=0,98$. Raspodela pora u oblasti mezopora je izračunata na osnovu Baret, Joner i Halenda (Barret, Joyner and Halenda (BJH)). Mikropore su analizirane Dubinin-Raduškevič (Dubinin-Radushkevich) metodom (određivanje zapremine) i Horvat-Kavazo (Horwath-Kawazoe (HK)) (određivanje raspodele pora u oblasti mikropora) [111].

Adsorpcija gasa na čvrstoj supstanci se definiše kao obogaćivanje jednom ili više komponenata blizini fazne granice do postizanja ravnotežnog stanja. Termini adsorpcija i desorpcija se odnose na smer iz koga se stiže do ravnoteže. Adsorpcija gasa na poroznom materijalu se odvija u dva stupnja. U prvom stupnju adsorpcija gasa se odvija u monosloju, a punjenje pora se nastavlja preko višeslojne adsorpcije molekula adsorbata. Adsorpciono-desorpciona izoterma predstavlja promenu količine adsorbovanog gasa (V_{ads}), na čvrstom materijalu u funkciji ravnotežnog pritiska (p/p_0), pri konstantnoj temperaturi.

Langmirova jednačina

Adsorpciona površina je predstavljena kao niz N^s ekvivalentnih i nezavisnih mesta za lokalizovanu adsorpciju (jedan molekul po mestu). Frakcija mesta koju okupira N^a adsorbovanih molekula (tj. stepen pokrivenosti) je $\theta = N^a/N^s$. Brzina adsorpcije zavisi od pritiska i broja slobodnih mesta, $(1-\theta)$. Brzina desorpcija zavisi od stepena pokrivenosti, θ , i energije aktivacije, E . Ravnoteža se postiže kada su ove dve brzine izjednačene. U idealnom slučaju verovatnoća desorpcije adsorbovanog molekula ne zavisi od stepene pokrivenosti (tj. smatra se da nema lateralnih interakcija), pa je vrednost energije aktivacije konstantna za dati adsorpcioni sistem. Langmirova jednačina izvedena pod ovim uslovima glasi:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (43)$$

gde je b adsorpcioni koeficijent, $b = K \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$.

Ako se stepen pokrivenosti izrazi kao $\theta = n/n_m$ gde je n specifična površina gasa adsorbovana na ravnotežnom pritisku p , a n_m je kapacitet monosloja, dobija se linearni oblik Langmirove jednačine:

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{p}{n_m} \quad \text{ili} \quad \frac{p/p^0}{V_{ads}} = \frac{1}{cV_m} + \frac{p/p^0}{V_m} \quad (44)$$

gde je p^0 saturacioni pritisak, c nova konstanta, V_m zapremina monosloja. Iz nagiba grafika $(p/p^0)/V_{ads} = f(p/p^0)$ se dobija V_m a specifična površina se određuje po jednačini:

$$S_{BET} = \frac{V_m NA}{V_e} \quad (45)$$

V_m - zapremina monosloja adsorbata; N - Avogadrov broj;

V_e - zapremina jednog mola adsorbata;

A - površina koju zauzima molekul adsorbata (molekul azota ima površinu $0,162 \text{ nm}^2$)

BET jednačina

Uvođenjem brojnih pretpostavki Brunauer, Emet i Teler su uspeli da prošire Langmirov mehanizam na višeslojnu adsorpciju i da dobiju jednačinu izoterme koja je danas poznata kao BET jednačina. Molekuli adsorbovani u prvom sloju deluju kao adsorpciona mesta za molekule u sledećem sloju. Pri bilo kom pritisku ispod saturacionog p^0 , frakcije površine ($\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_i, \dots$) su pokrivene sa $0, 1, \dots, i, \dots$ slojeva adsorbovanih molekula. (θ_0 predstavlja nepokrivenu površinu). U ravnoteži, okarakterisanoj pritiskom p , frakcije čiste i pokrivene površine, θ_0 i θ_i , ostaju konstantne. Kao i u Langmirovom mehanizmu, ne uzimaju se u obzir lateralne interakcije između molekula adsorbata. Energija adsorpcije drugog i viših slojeva je ista i jednaka energiji kondenzacije adsorbata ($E_2 = E_i = E_k$). Adsorbovani višesloj ima beskonačnu debljinu pri $p/p^0 = 1$. Puna ili 3-parametarska BET jednačina glasi:

$$V_{ads} = V_m \frac{C(p/p^0)}{1 - (p/p^0)} \cdot \frac{1 - (N+1)(p/p^0)^N \cdot N(p/p^0)^{N+1}}{1 + (C-1)(p/p^0) - C(p/p^0)^{N+1}} \quad (46)$$

Ove jednačina nije linearna pa je njeno rešavanje nije lako bez pomoći kompjutera. Nelineranim fitovanjem se dobija vrednost specifične površine.

Linearizacijom jednačine sa $N \rightarrow \infty$ i njenim preuređenjem dobija se popularnija 2-parametarska ili linerana BET jednačina:

$$\frac{(p/p^0)}{V_{ads}(1-p/p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{p}{p^0} = a + b \frac{p}{p^0} \quad (47)$$

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (48)$$

Gurvičevo pravilo

Ukupna specifična zapremina pora izračunava kao količina ukupno adsorbovanog gasa konvertovanog u zapreminu tečnog gasa pomoću gustine. Prema Gurvičevom pravilu ova vrednost će ogovaratu ukupnoj zapremini pora na visokim relativnim pritiscima (p/p^0). Ova procedura nije uvek zadovoljavajuća jer kapacitet adsorpcije (tj. količina gasa adsorbovanog na $p/p^0 \rightarrow 1$) zavisi i od veličine spoljašnje površine kao i od gornje granice raspodele pora.

Baret, Joner i Halenda (BJH) metoda

Autori ove metode su na osnovu Kelvinove jednačine izračunali veličinu pora iz vrednostu pritisaka adsorpcione izoterme. Kelvinova jednačina daje zavisnost p/p^0 od srednjeg radijusa meniska:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2\gamma v_l}{r_k RT} \quad (49)$$

gde je: r_k - Kelvinov poluprečnik; $\frac{p}{p^0}$ - relativni pritisak

Pri matematičkom proračunu raspodele veličine pora po prečnicima koje su izvedene iz adsorpciono-desorpcione izoterme azota usvojene su sledeće pretpostavke:

1. Pore su čvrste i određenog geometrijskog oblika (cilindri ili prorezi)
2. menisk krivine kontrolisan je veličinom i oblikom pora i ugao kvašenja $\theta=0^\circ$
3. Kelvinova jednačina može se primeniti na ceo mezoporožan opseg
4. nesmetano se može odvijati višeslojna adsorpcija

Poluprečnik cilindričnih pora r_p je dat kao Kelvinov poluprečnik (r_k) koji je korigovan sa debljinom adsorbovanog polimolekularnog sloja t .

$$r_p = r_K + t \quad (50)$$

gde je t debljina polimolekularnog adsorbovanog sloja

Debljina adsorbovanog sloja (t), zavisi od ravnotežnog pritiska. Zapremina pora ΔV_p , koja obuhvata pore sa prečnikom između $d_{pi+\Delta}$ i $d_{pi-\Delta}$ dobija se iz relacije:

$$\Delta V_{pi} = R_{pi} \Delta V_i - R_{pi} \Delta t \sum \Delta S_{pi-1} \quad (51)$$

gde je:

$$R_{pi} = \frac{d_{pi}}{(d_{pi} - 2t_{pi-\Delta})} \quad (52)$$

ΔV - desorbovana zapremina i -tog koraka

$$\Delta t = t_{pi+\Delta} - t_{pi-\Delta}$$

$\sum \Delta S_{pi-1}$ - površina pore koje imaju prečnik veći od d_{pi-1} .

Sumiranjem ΔV_p dobija se ukupna zapremina, a sumiranjem ΔS_p ukupna površina pora, koje imaju prečnik veći od d_p pora koje posmatramo.

Horvat-Kavazo metod

Punjenje mikropora (pore dijametra $< 2\text{nm}$) se dešava u oblasti prekapilarne kondenzacije. Ako je širina pore reda veličine nekoliko dijametara molekula punjenje mikropora se dešava na veoma malim p/p^0 . Ovaj proces je povezan sa pojačanim adsorbent-adsorbat interakcijama. Šire mikropore se pune pri nešto većim p/p^0 . Horvat-Kavazo metodom se sa adsorpcione izoterme određuje raspodela pora u oblasti mikropora na osnovu Lenard-Džonsonove (Lennard-Jones) funkcije potencijala. Osnovna ideja ove metode je da je relativni pritisak potreban za punjenje mikropora određene veličine povezan sa energijom interakcije adsorbent-adsorbat. Sledeća jednačina konvertuje veličinu pora u relativan pritisak.

$$\ln(p/p^0) = A \frac{1}{(l-2d_0)} \cdot \left[\frac{B}{(l-d_0)^3} - \frac{C}{(l-d_0)^9} - D \right] \quad (53)$$

gde je l - rastojanje između centara atoma adsorbentat koji čine otvor pore, d_0 je rastojanje između centara atoma adsorbenta i adsorbovanog adsorbata. Dijametar pore je dat jednačinom $d_p = l - d_0$. Recipročna jednačina ovoj (53) konvertuje relativni pritisak u veličinu pora. Horvat-Kavazo model je razvijen za pore u obliku proreza. Ovaj model ne daje realnu sliku ako se

primeni na cilindrične pore koje su karakteristične za zeolite. Stoga su Saito i Foli (Saito and Foley) [112] razvili model (1995) za pore sa cilindričnom geometrijom.

Dubinin-Raduškevič metoda

Metoda koristi linearnu regresiju da bi se izračunala zapremina mikropora. Adsorpcija se tretira kao punjenje mikropora tečnim adsorbentom, a ne kao višeslojna adsorpcija. Stepun punjenja pora je dat kao:

$$\theta = \frac{W}{W_0} \quad (54)$$

gde je W_0 ukupna zapremina pora, a W je zapremina koja je popunjena na datom relativnom pritisku. Stepun punjenja pora je funkcija slobodne energije adsorpcije:

$$\theta = \exp \left[-k \left(\frac{\Delta G}{\beta} \right)^2 \right] \quad (55)$$

gde je ΔG – slobodna energija adsorpcije, β je konstanta sličnosti (tj. faktor skaliranja i iznosi 1 za benzen na ugljenjiku i nezavisan je od θ . Za N_2 $\beta = 0,33$). Linearizovana Dubinin-Raduškevič jednačina je data kao:

$$\log W = \log W_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{p^0}{p} \right) \quad (56)$$

3.5 Elektrohemijska merenja

Uzorci modifikovanih aluminosilikata, kojima je prethodno dodavano 10 masenih % ugljenično crnog (carbon-black, Vulcan XC72R Carbot Corp.), su dispergovani u 5% rastvoru Nafiona (Du Pont) u smeši izopropil alkohola i vode, pomoću ultrazvučnog kupatila. Kap ove suspenzije je postavljena na rotirajuću elektrodu od staklastog ugljenika sa teflonskom izolacijom. Diametar diska je 3 mm. Rastvarač je uklonjen zagrevanjem na 60°C. Na ovaj način se dobije približno 1 mg aluminosilikata modifikovanog metalom po cm² elektrode. Disk od staklastog ugljenika sa nanetim tankim slojem modifikovanog zeolita je korišćen kao radna elektroda u termostatiranoj tro-elektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Kao referentna elektroda je korišćena srebro/srebro hloridna elektroda, a kao kontra elektroda platinska folija. Elektrolit

se sastojao od vodenog 0,1M NaOH rastvora.Ćelija je deaerisana strujom azota. Uređaj 757 VA Computrace Metrohm je korišćen za elektrohemijska merenja. Polarizacione krive su snimane u intervalu potencijala karakterističnim za razlaganje vode sa različitim brzinama polarizacije i rotiranja elektrode.

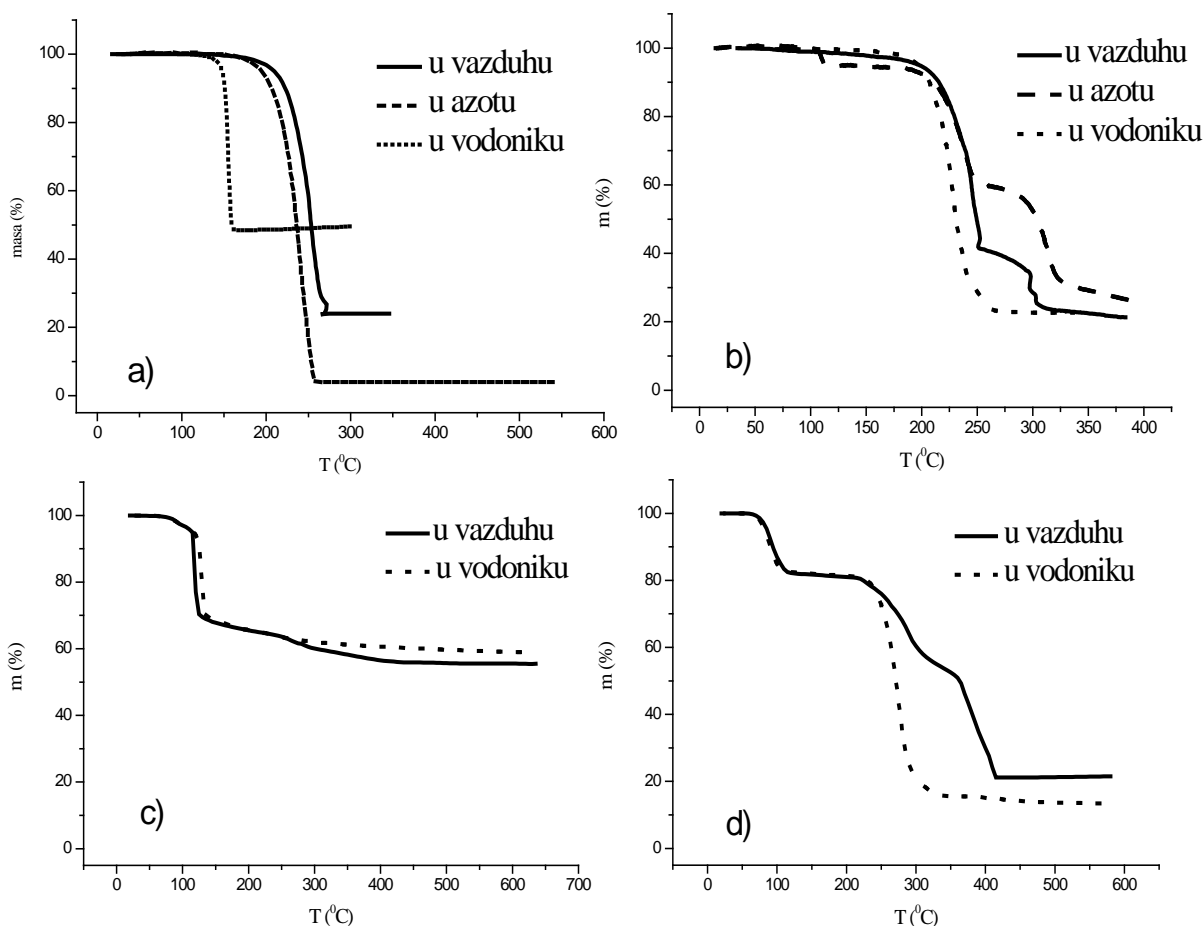
Reakcija elektrooksidacije metanola je ispitivana u 0,5M CH₃OH + 0,5M NaOH. Reakcija elektrooksidacije ugljen monoksida je ispitivana u 0,5M NaOH u koji je kontinualno uveden 5%CO+Ar.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Termogravimetrijska analiza acetilacetonatnih soli

Zeolit tipa X i pilareni smektit (tipa montmorilonit) su modifikovani impregnacijom rastvorom acetilacetonatnih soli u acetonu. Nakon isparavanja viška acetona uzorak je žaren kako bi došlo do degradacije kompleksa. U cilju postizanja odgovarajućih i optimalnih uslova žarenja (temperatura, atmosfera, trajanje žarenja) urađena je termogravimetrijska analiza acetilacetonata korišćenih u ovom radu.

Na slici 16 je dat termogram $Pt(acac)_2$ i $Ru(acac)_3$ u vazduhu, azotu i vodoniku, kao i $Ag(acac)$ i $Ni(acac)_2$ u vazduhu i vodoniku.



Slika 16: Termogrami a) $Pt(acac)_2$, b) $Ru(acac)_3$, c) $Ag(acac)$ i d) $Ni(acac)_2$ u atmosferama kiseonika, azota i vodonika

U tabeli 4 su date temperature početka (T_i) i završetka (T_f) razgradnja acetilacetonatnih soli u različitim atmosferama.

Tabela 4: Temperature početka i završetka reakcije razgradnje acetilacetonatnih soli

uzorak		vazduh	azot	vodonik
Pt(acac) ₂	T_i (°C)	160	160	130
	T_f (°C)	270	250	160
Ru(acac) ₃	T_i (°C)	90	90	90
	T_f (°C)	330	350	270
Ag(acac)	T_i (°C)	80		80
	T_f (°C)	400		270
Ni(acac) ₂	T_i (°C)	60		60
	T_f (°C)	410		320

Nasuprot acetilacetonata neplemenitih metala [110] čija se termalna degradacija odvija na višim temperaturama i koji daju kompleksne produkte, Pt(acac)₂ se razlaže potpuno, dajući čist metal i volatilne produkte, na temperaturama ne višim od 250°C. Termalna dekompozicija Pt(acac)₂ u vazduhu se dešava u temperaturskom intervalu 150 – 250°C, ali je prinos metalne platine smanjen, verovatno usled isparavanja dela organske soli. U atmosferi azota, brz pad mase se odigrava u sličnom temperaturskom intervalu kao i u vazduhu, s tim što je ovaj pad posledica gotovo potpune volatilizacije Pt(acac)₂. U atmosferi vodonika degradacija platinskog kompleksa počinje na temperaturama nižim za oko 60°C, a prinos metala je praktično 100%. U ovom slučaju termalna degradacija je kompletno završena do 150°C.

Ag(acac) se razlaže potpuno i u vazduhu i u atmosferi vodonika. Inicijalni gubitak mase do 100°C se može pripisati isparavanju viška acetona. I u vazduhu i u atmosferi vodonika glavni gubitak mase se dešava naglo do 130°C ostavljajući 55,8% i 59,8% početne mase, respektivno. Na osnovu stehiometrijske formule očekuje se ostatak od oko 52% početne mase. Ovaj višak može poticati od nečistoća ili od formiranog oksida srebra pre termodegradacije.

Kako bi se pravilno objasnila promena mase pri zagrevanju zeolita impregnisanog sa Ni(acac)₂, analizirana je termalna stabilnost čistog Ni(acac)₂ termogravimetrijskom metodom u atmosferi vazduha i vodonika. Termogrami dobijeni u atmosferi vazduha i vodonika su

predstavljani na slici 16d. Početni gubitak mase od 19% na 100⁰C u obe ispitivane atmosfere se mogu pripisati isparavanju viška acetona, čija je temperatura klučanja 56,5⁰C. Ova količina rastvarača je neizbežno prisutna da bi se očuvala rastvorljivost u acetonu, inače može doći do formiranja dimera i trimera, nerastvornih u acetonu [113]. U atmosferi vodonika glavni gubitak mase se dešava u jednom koraku na oko 230⁰C pri čemu ostaje 15% početne mase (dok se teorijski očekuje 18%, što ukazuje na izvestan stepen gubitka putem isparavanja). U atmosferi vazduha kriva pokazuje dva razdvojena koraka što ukazuje na postepen gubitak 2 molekula acetilacetona. Termalno razlaganje je potpuno na 430⁰C, pri čemu ostaje 23% početne mase, što odgovara transformaciji Ni(acac)₂ u nikel oksid. Naime, teorijski očekivana masa u masenim procentima, pod pretpostavkom da je NiO krajnji produkt, je 23,4.

Tokom procedure inkorporacije NiO, pretpostavljeno je da se proces degradacije uočen u slučaju čistog Ni(acac)₂, dešava na isti način i u slučaju impregnacije zeolita sa Ni(acac)₂. Na osnovu termogravimetrijske analize Ni-modifikovan zeolit je dobijen zagrevanjem impregnisanog zeolita do 400⁰C u vazduhu. Ova procedura je dovela do inkorporacije NiO.

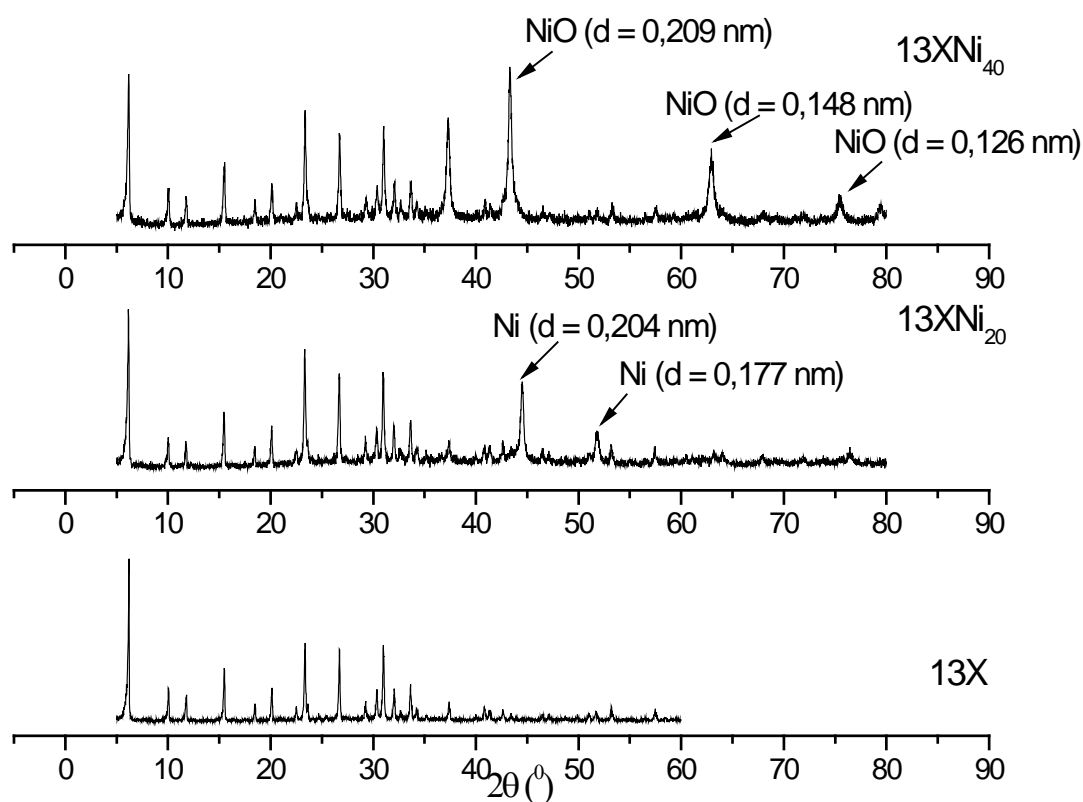
Termalnom dekompozicijom Ru(acac)₃ u atmosferi vodonika dobija se čist metalni rutenijum u količini koja odgovara stehiomatrijskom sastavu kompleksne soli, dok priroda produkata dobijenih dekompozicijom u atmosferi vazduh ili azota nije potpuno jasna. Temperaturski interval termalne dekompozicije je 90 - 400⁰C. Stoga je procedura impregnacije/dekompozicije ponavljana u atmosferi vodonika na 300⁰C dok nisu postignuti Pt,Ru/zeolit maseni odnosi od 0,1 i 0,2.

4.2 Karakterizacija sintetisanih uzoraka

Klasteri metala su u alumosilikate ugrađeni metodom impregnacije termodegradabilnim kompleksom. Korišćena su dva tipa alumosilikata: zeolit tipa 13X i smektit pilaren aluminijumom. U daljem tekstu će biti prvo prikazani rezultati dobijeni za zeolite modifikovane metalom a zatim za pilarenu glinu modifikovanu metalom.

4.2.1 Rentgenostrukturna analiza modifikovanih zeolita

Efekti inkorporacije metala i metalnih oksida u zeolit su dalje ispitani rentgenostrukturnom analizom.



Slika 17: Difraktogrami zeolita 13X, $13XNi_{20}$ (redukovano u atmosferi vodonika) i $13XNi_{40}$

Difraktogrami čistog 13X zeolita, Ni-modifikovanog zeolita do 20% ($13XNi_{20}$) i Ni-modifikovanog zeolita do 40% ($13XNi_{40}$) su predstavljeni na slici 17. Poređenje ovih difraktograma pokazuje da su sve difrakcione linije karakteristične za originalni zeolit

prisutne i na difraktogramu modifikovanih zeolita. Ovo ukazuje da procedura impregnacije nije uništila početnu kristalnu strukturu zeolita, međutim nešto slabiji odnos signal/šum na difraktogramima modifikovanih zeolita može ukazivati na postojanje oštećenja kristalne rešetke zeolita. Količina adsorbovane vode u zeolitima, smatrajući da je napon pare u zeolitu isti kao napon pare čiste vode, je oko 20%. Može se pretpostaviti da ova količina odgovara potpunoj popunjenosti zeolitskih šupljina vodom. Zapremina koju zauzima NiO u NiO-modifikovanim zeolitima se može proceniti na osnovu odnosa gustina NiO i H₂O. Taj odnos je 6,67/1. Stoga se može pretpostaviti da je bi zauzimanje celokupne zapremine zeolitskih šupljina sa NiO dovelo do povećanja mase na 134%. Stoga maseni odnosi metal/zeolit od 20%, 40% i 100%, postignuti u ovom radu spadaju u delimičnu popunjenost zeolitskih šupljina.

Zeolit sa manjim sadržajem nikla (20%), s obzirom da je termalna degradacija vršena u vazduhu, je naknadno zagrevan u atmosferi vodnika kako bi se NiO redukovao do Ni. Prema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) difrakcione linije kristalnog nikla odgovaraju rastojanju ravni od $d = 0,204$ nm i $d = 0,177$ nm. Difraktogram 13XNi₂₀ ima na ovim pozicijama relativno uske linije što ukazuje na kristalnu uređenost inkorporisanog nikla.

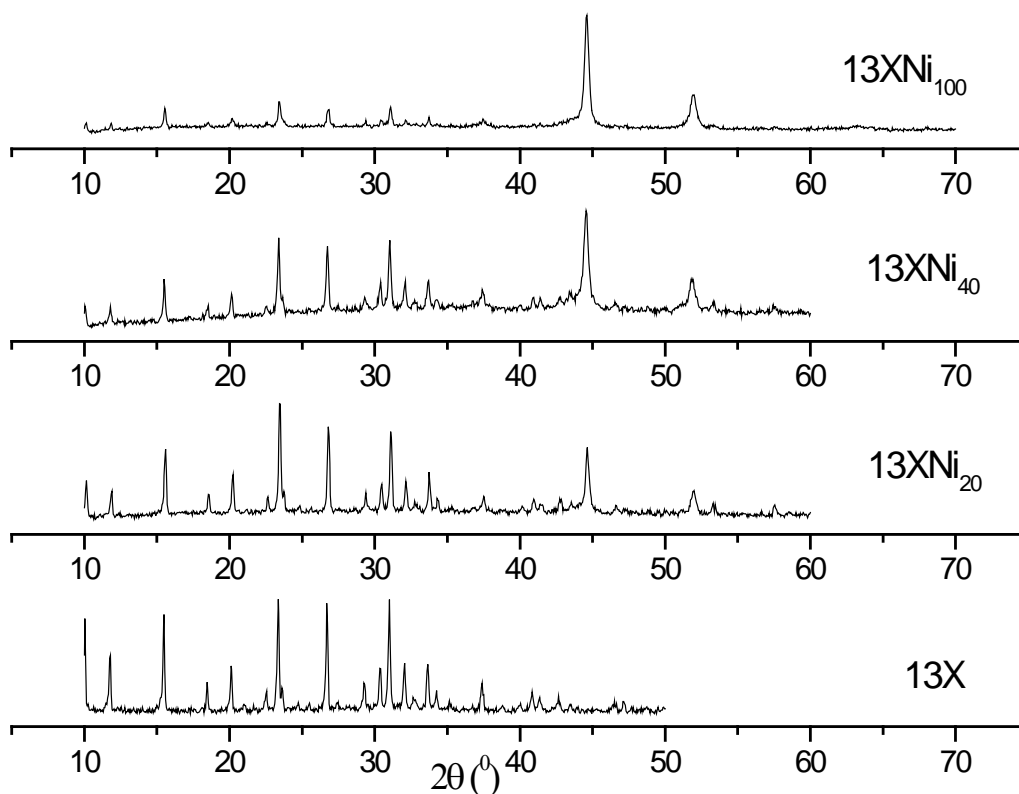
Zeolit sa većim sadržajem Ni, gde je termalna dekompozicija Ni(acac)₂ vršena u vazduhu, pokazuje refleksije na $d = 0,209$, $d = 0,148$ i $d = 0,126$ nm, koje prema JCPDS pripadaju NiO, što je i očekivano na osnovu TGA analize.

Uzorci su redukovani u struji vodonika i ponovo je snimljen difraktogram (slika 18) koji je poslužio za određivanje veličine čestica. Sa porastom sadržaja nikla rastu intenziteti refleksija na $d = 0,204$ i $d = 0,177$ nm. Difrakcione linije zeolita su i dalje prisutne ali sa smanjenim intenzitetom zbog preovlađujućeg intenziteta difrakcija nikla.

Srednja veličina klastera nikla je izračunata na osnovu podataka sa difraktograma korišćenjem Šererove (Scherer) formule:

$$L = \frac{K\lambda}{b * \cos(\theta)} \quad (57)$$

gde je L – srednji dijamter čestice duž ravni normalne na difrakciju, K – parametar veličine (obično 0,9), λ - talasna dužina korišćenog rentgenskog zračenja (Å), b – širina pika na polovini visine (izražena u dimenzijama 2θ), θ - Bragov ugao izražen u radijanima.



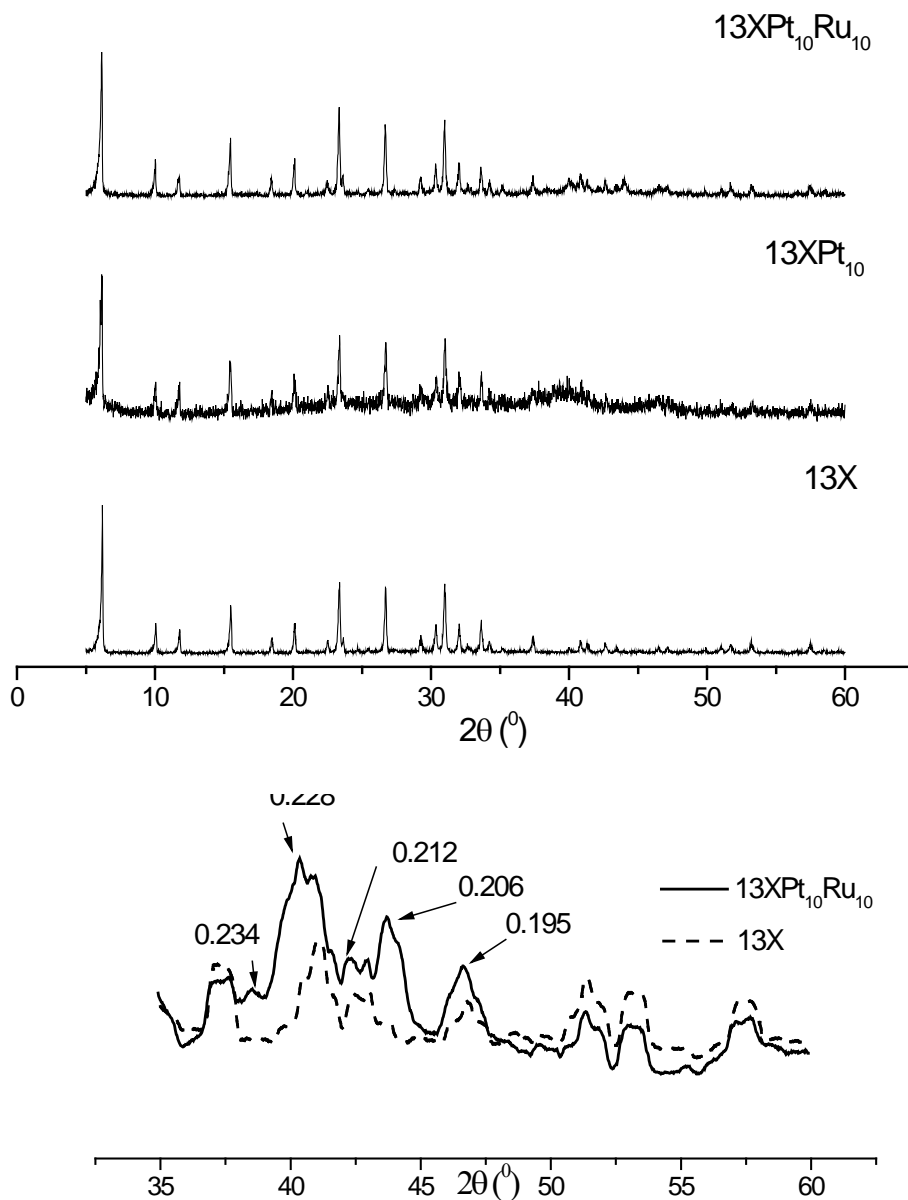
Slika 18: Difraktogrami zeolita 13X, 13XNi₂₀, 13XNi₄₀ i 13XNi₁₀₀ (redukovani u atmosferi vodonika)

Tabela 5: Prosečna veličina (L / nm) čestica nikla u šupljinama 13X zeolita izračunatih na osnovu difrakcionih podataka

sample	d / nm	2 θ / grad	b / grad	L /nm
13XNi ₂₀	0,204	44,6	0,297	28,9
	0,177	52	0,413	21,4
13XNi ₄₀	0,204	44,6	0,349	24,6
	0,177	52	0,460	19,2
13XNi ₁₀₀	0,204	44,6	0,392	21,9
	0,177	52	0,505	17,5

Veličina čestica nikla iznosi oko 20nm, što je za red veličine veće od dijametra superkaveza zeolitske strukture. Čestice nikla se najverovatnije nalaze na spoljašnjoj površini zeolita [114], ali je moguće i da rastu kroz zeolitsku strukturu razarajući je pri tom na lokalnom nivou. Mali skok pri dnu oštre Ni-difrakcione linije odgovara česticama veličine do 1 nm, koje mogu biti smeštene unutar zeolitskog superkaveza.

Difraktogrami Pt-modifikovanog zeolita (13XPt_{10}) i Pt,Ru- modifikovanog zeolita ($13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$) su dati na slici 19 uporedo sa difraktogramom čistog 13X zeolita. Poređenje ovih difraktograma pokazuje da su sve difrakcione linije karakteristične za originalni zeolit prisutne sa istim odnosom intenziteta i na difraktogramu modifikovanih zeolita.



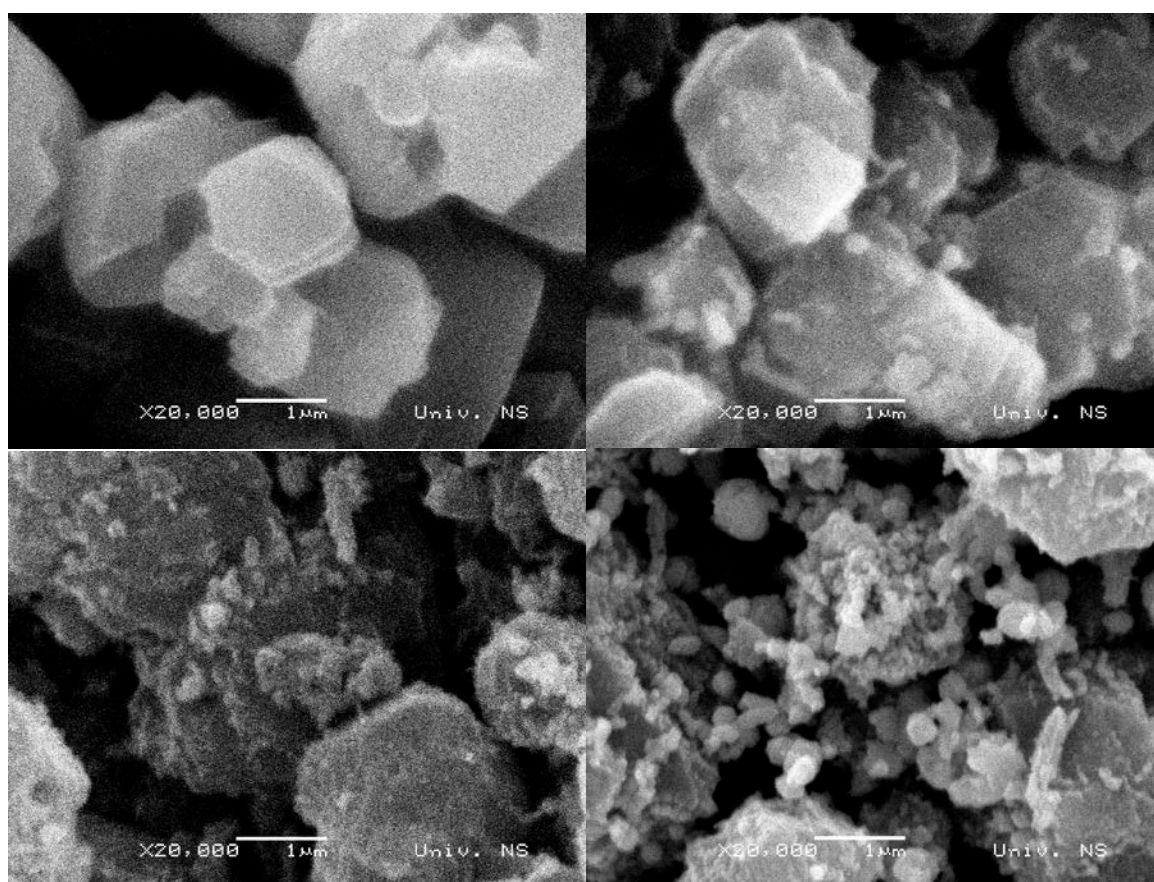
Slika 19: Difraktogrami zeolita 13X, 13Pt_{10} i $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ (gornja slika) i uveličan prikaz oblasti $35^\circ < 2\theta < 50^\circ$ za 13X i $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ (donja slika)

Difraktogram 13XPt₁₀Ru₁₀ uzorka pokazuje dva pika u oblasti $35^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$, na uglovima gde se javljaju dve najjače refleksije polikristalne platine (tj. na 39,7 i 46,2 stepeni) i rutenijuma (38,4 i 42,1). Ova oblast je prikazana na slici 19 (donja slika). Ove linije odgovaraju dvema najjačim refleksijama polikristalne platine (111) ($d=0,266$ nm) i (200) ($d=0,196$ nm), (JCPDS kartica No 04-0802). Prema Šererovoj formuli srednji prečnik čestica određen iz (111) difrakcione linije iznosi oko 1,5 nm, što odgovara relativno velikom klasteru koji se sastoji od nekoliko desetina atoma.

Rentgenostrukturalna analiza zeolita modifikovanih metalom pokazala je da prilikom ugradnje metala u zeolit do odnosa metal/zeolit = 0,2, ne dolazi do narušavanja zeolitske strukture. Difraktogrami zeolita modifikovnog platinom i smešom platine i rutenijuma imaju široke difrakcione linije koje odgovaraju ovim metalima, što ukazuje na nisku kristaliničnost metala, odnosno na visoku disperznost.. Difraktogrami zeolita modifikovanog niklom imaju uske difrakcione linije, na osnovu kojih je izračunata veličina čestica nikla reda veličine 20 nm. Na osnovu ovoga se može zaključiti da se određeni deo nanetog nikla nalazi van kaveza zeolita. Pri porastu kločine nanetog nikla smanjuje se odnos signal/šum što ukazuje na narušavanje zeolitske strukture.

4.2.2 SEM i TEM analiza modifikovanih zeolita

Morfologija polaznog zeolita i zeolita modifikovanog metalom je ispitana skanirajućom elektronskom mikroskopijom. Uticaj impregnacije metalom na zeolitsku strukturu je moguće potvrditi i SEM fotografijama. Na slici 20 su date uporedo SEM fotografije polaznog 13X zeolita i modifikovanog niklom do 20, 40 i 100 masenih procenata (na masu zeolita), snimljene pri uvećanju 20000x.

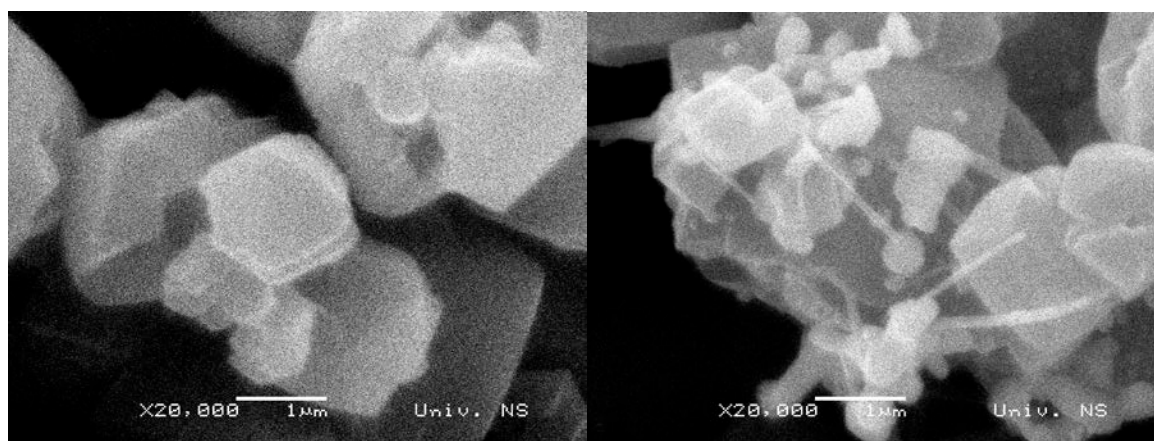


Slika 20: SEM mikrografi zeolita: a) polazni 13X; b) 13XNi₂₀; c) 13XNi₄₀; d) 13XNi₁₀₀

Polazni zeolit 13X je kristalan sa uniformnim dijametrom čestica od oko 2 μm. Na SEM mikrografu zeolita 13XNi₂₀ uočljive su čestice reda veličine 100 nm koje potiču od nikla deponovanog na spoljašnjoj površini zeolita. Osim toga dolazi do manje promene morfologije čestica zeolita. Ove pojave su još više naglašene kod uzoraka sa većim sadržajem nikla. Moguće je da osim deponovanja na površini zeolita dolazi i do inkorporacije dela nikla u

zeolitske kaveze. De Souza [115] je uradio XPS analizu NaX i NaY tipa zeolita impregnisanog sa Ni(acac)₂. Interakcija kompleksa nikla je bila različita sa ova dva zeolita i zavisila je od odnosa Si/Al. Kada je kao podloga korišćen NaX kristaliničnost, poroznost pa samim tim i specifična površina su opadale. Ovaj efekat je pripisan reakciji acac liganda sa aluminijumom zeolitske rešetke i reakciji nikla sa kiseonikom iz NaX rešetke, koji je više bazan u odnosu na kiseonik u NaY rešetci.

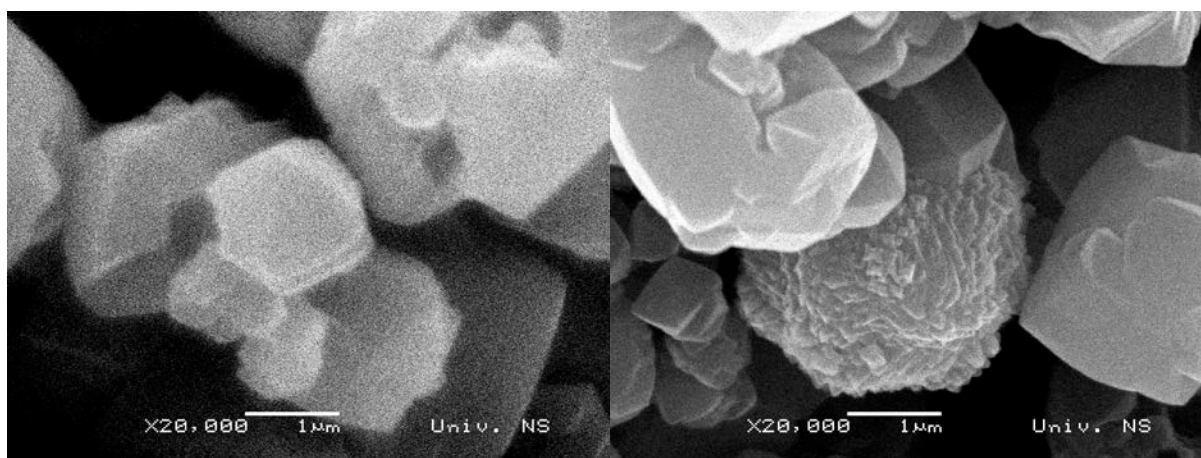
SEM mikrografi polaznog zeolita i zeolita modifikovanog srebrom su prikazani na slici 21.



Slika 21: SEM mikrografi zeolita: a) polazni 13X; b) 13XAg₂₀;

Modifikacija srebrom nije izmenila originalnu morfologiju zeolitskih čestica. Vidljivo je prisustvo srebra na površini zeolita u vidu sfera prečnika 200 – 400 nm i žica prečnika 100 – 150 nm i dužine reda veličine mikrometra, što je potvrđeno i XDS analizom.

SEM mikrografi polaznog zeolita i zeolita modifikovanog platinom su prikazani na slici 22.

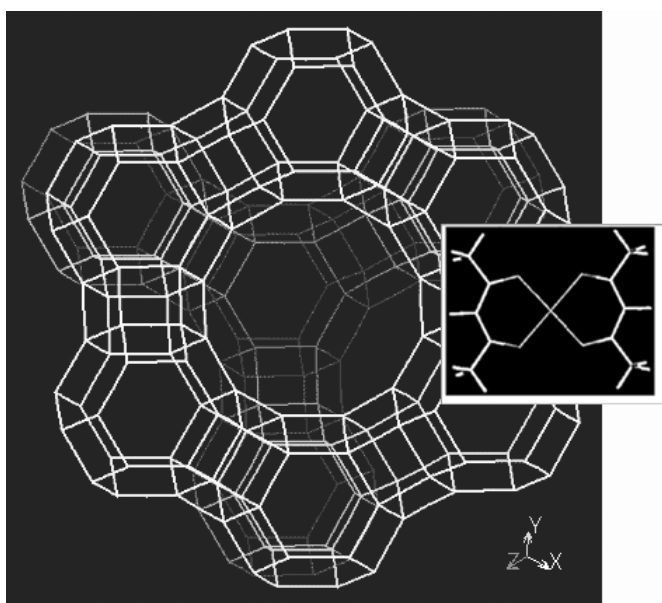


Slika 22: SEM mikrografi zeolita: a) originalni 13X; b) 13XPt₁₀;

Prisustvo platine je potvrđeno XDS analizom iako nisu prisutne vidljive nakupine kao u slučaju prethodnih uzoraka. Značajno je istaći da je slika dobijena pri uvećanju od 20000x značajno oštija u odnosu na sliku polaznog zeolita što bi mogla biti indikacija prisustva platine u kavezima zeolita.

TEM analiza

Impregnaciona tehnika, korišćena do sada za uvođenje platine u zeolitske šupljine, obično je podrazumevala natapanje zeolita nekim neorganskim termodegradabilnim



Slika 23 : 3D model kristalne strukture FAU zeolita, pogled normalno na (111) ravan. Sodalitni kavezi, povezani heksagonalnim prizmama, okružuju gotovo sferni superkavez. 12-člani prsten na većoj slici je ulaz u superkavez. Umetnuta slika predstavlja žičani model planarnog Pt(II)-acetilacetonatnog molekula, u gotovo prirodnim proporcijama, gde je Pt(II) jon smešten u centru.

jedinjenjem (hlorid, tetraaminonitrat) [116 - 118]. Impregnacija kristala zeolita NaX sa acetilacetonatima je eksperimentalna činjenica [119, 120], mada mogućnost impregnacije nije razmatrana na nivou molekulske strukture.

Kao što je dobro poznato iz literature, struktura NaX zeolita (slika 23) se sastoji od malih sodalitnih kaveza povezanih dvojnim heksagonalnim prizmama, koji zajedno uokviruju gotovo sferni superkavez. α -kavezi su međusobno povezani 12-članim prstenovima [1, 121]. Unutrašnji prečnik sodalitnog kaveza i superkaveza, zajedno sa katjonima koji kompenzuju naelektrisanje, iznosi 0,26 i 0,9 nm, respektivno, dok veličina otvora u sodalitni kavez i superkavez iznosi 0,22 nm i 0,74 nm, respektivno [121, 122]. Mali molekuli, poput helijuma ili vode, mogu da popune i sodalitne kaveze i superkavez, dok čak i najmanji organski molekul poput metana, može da uđe samo u α -kavez. Srednji broj molekula koji istovremeno mogu da uđu u superkavez zavisi od odnosa zapremina i geometrije molekula. Ovaj broj je, na primer, 5,2 za benzen (planarni molekul prečnika oko 0,5 nm) i 3,6 za mezitilen [123].

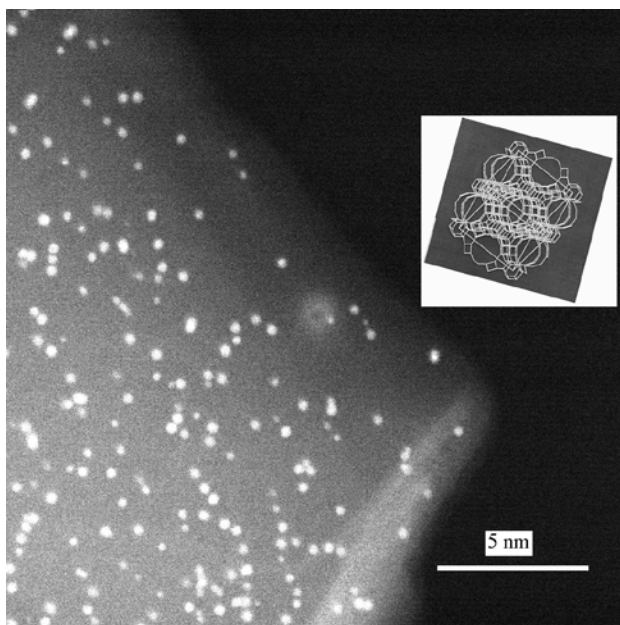
Struktura Pt(II)-acetilacetonatnog molekula je planarna [124]. Pt atom, postavljen u centru molekula, je vezan za par atoma kiseonika u 2,4-pentanedionatnog jona, preko jedne jonske i jedne koordinatne veze, međusobno izjednačene rezonancijom struktura. Korišćenjem Chem3D Ultra (CambridgeSoft) programa za analizu intramolekulskih rastojanja, ustanovljeno je da rastojanje između centara vodoničnih atoma u spolašnjim metil grupama duž pentanedionskog lanca varira između 0,45 i 0,65 nm. Kenvin et al. [124] su za Cu(II)-acetilacetonat, koji je manji kako po dimenzijama tako i po geometriji od Pt(II) acetilacetonata, iz merenja monoslojne adsorpcije na Cab-O-Sil površine $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ustanovili da jedan molekul zauzima površinu od $0,588 \text{ nm}^2$, što se dobro slađe sa dimenzijama $0,65 \times 0,9 \text{ nm}^2$ koje su dobijene na osnovu Chem3D Ultra softvera za jedan moleku Pt(II)-acetilacetonata. Stoga, uzimajući u obzir čak i van der Valsov radijus vodoničnog atoma, molekule Pt(II)-acetilacetonat ne bi trebalo da ima smetnje pri ulasku u α -kavez, posebno zbog slobodne rotacije spoljašnjih metil grupa oko C-C veze. Ovo je u skladu sa radom Ferreira et al. [121]. Naime, ovi autori su objavili da kompleksno jedinjenje, Cu(II)-acetilacetonat, slobodno difunduje kroz kanale NaX zeolita, dok kompleksiranje Cu(II)-acetilacetonata sa alifatičnim triaminima, što daje mnogo voluminozniji molekul, potpuno sprečava njegovo kretanje [26]. Prema radu de Souza et al.[115] slično jedinjenje, Ni(II)-acetilacetonat može takođe biti ugrađeno u šupljine NaX zeolita.

Ovo razmatranje ukazuje na mogućnost korišćenja Pt(II)-acetilacetonata kao impregnacionog sredstva za uvođenje platine u NaX šupljine. Međutim, zbog kompleksne konfiguracije kao i zbog većih dimenzija u poređenju sa benzenom, može se očekivati značajna smetnja pri ulasku Pt(II) acetilacetonatnog molekula u superkavez u kome se već nalazi molekul, tj. tokom jednog pokušaja impregnacije. Drugim rečima, nije verovatno da je moguć simultani ulazak više od jednog molekula Pt(II)-acetilacetonata po jednom superkavezu. Stoga, procedura impregnacije/termalne dekompozicije u ovom slučaju mora biti razmatrana kao uvođenje jednog po jednog Pt atoma u zeolitske superkaveze, pa se procedura impregnacije/termalne dekompozicije mora više puta ponoviti kako bi se dobio Pt klaster umesto jednog atoma unutar superkaveza.

Na osnovu poznavanja zeolitske strukture moguće je izračunati popunjenost α -kaveza Pt atomima ako se pretpostavi da je popunjavanje uniformno. Jedinična ćelija anhidrovanog NaX ima formulu $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$ (relativne mase 13836). Jedinična ćelija je kubna dužine 2,4975 nm. Jedan gran zeolita sadrži $3,38 \times 10^{19}$ jediničnih ćelija. Svaka jedinična ćelija sadrži 8 superkaveza, što znači da ima $2,7 \times 10^{20}$ superkaveza po gramu zeolita [122].

Platinisani NaX uzorak, sintetisan u ovom radu sadrži 0,1 g (tj. $3 \cdot 10^{20}$ atoma) Pt po gramu NaX. Ako pretpostavimo uniformnu raspodelu, Pt-modifikovan NaX bi, u proseku trebao da sadrži 1,1 Pt atom po superkavezu. Pošto je, prema nedavnim HRTEM merenjima Pt nanokristala, najverovatniji dijametra neutralnog Pt atoma oko 0,26 nm [126, 127], i ako pretpostavimo da je uzorak transparentan, u našem slučaju bi se mogle očekivati čestice veličine oko 0,26 nm, a u ravni fotografije, za slučaj uniformne raspodele, može se očekivati, u proseku 8 individualnih atoma po jediničnoj ćeliji.

Slika 26 je snimljena pomoću tehnike visokog ugla pri anuliranim tamnim poljima korišćenjem Tecnai F20 FEG transmissionog mikroskopa. Ova tehnika je najbolja za posmatranje atomskog niza nanočestica katalizatora nanetog na nekoj podlozi [127]. Ako je uređaj podešen da uočava platinu, strukturni detalji sastavljeni od lakših elemenata (Si, Al) ostaju nevidljivi. Slika 26 je najbolja slika zeolita impregnisanih metalom koja je do sada snimljena u poređenju sa nedavno publikovanim [128, 118, 129, 130].



Slika 24: TEM slika pri visokom uglu i anuliranim tamnim poljima (200 kV) vrha monokristala platinisanog zeolita NaX (10 masenih % Pt. Umetnuta slika predstavlja model (kubne) jedinične ćelije NaX zeolita, sa samo SI-SI vezama radi jasnoće. Veličina i orijentacija modela jedinične ćelije se poklapa sa vrhom fotografisanog monokristala.

Kako bi se analizirala raspodela čestica u jediničnoj ćeliji, mora se razmotriti transparentnost uzorka.

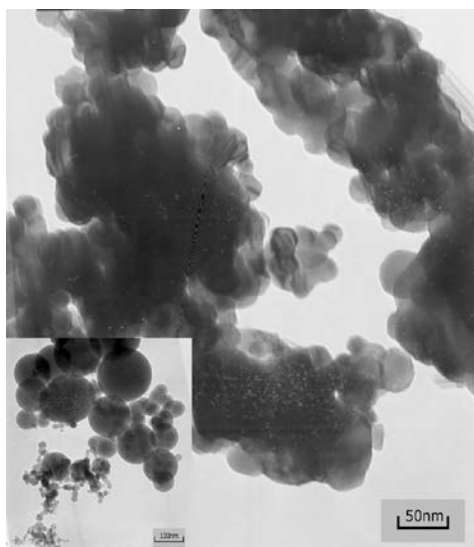
Aluminijum debljine 1,5 μm and 8 μm je transparentan za elektrone ubrzane do 100 i 1000 keV, respektivno. Na osnovu bliskosti atomskih masa, slična transparentnost se može očekivati i za silicijum. Stoga, za NaX zeolit, pošto je alumosilikatni materijal, može se pretpostaviti da će za elektronski zrak ubrzan do 200 keV (korišćen u ovom eksperimentu) uzorak debljine 1 μm biti transparentan.

Pošto slika 24 predstavlja vrh Pt-NaX zeolitnog monokristala, na osnovu geometrijskih razmatranja može se zaključiti da najveća debljina duž vertikale na ravan slike ne može iznositi

više od 25 nm. Takva debljina je potpuno transparentna za korišćeni elektronski zrak, pa stoga

slika 24 predstavlja samo Pt čestice smeštene u delu kristala zeolita predstavljenog na mikrofotografiji.

Na umetnoj slici, pomoću modela Si-Si veza, predstavljena je struktura NaX jedinične ćelije ($a = 2,5\text{nm}$) u prirodnim proporcijama u odnosu na fotografisan kristal. Predstavljena mreža Si-Si veza predstavlja realne dimenzije i položaje superkaveza za fotografisan kristal, imajući u vidu da se broj jediničnih ćelija raspoređenih duž putanje elektronskog zraka povećava sa povećanje rastojanja od kristalnog vrha. Imajući u vidu da je najpouzdaniji podatak o dijametru Pt atoma iznosi $0,26\text{ nm}$ [126, 127], slika 24 potvrđuje da je broj Pt atoma po superkavezu najverovatnije 1, retko 2 ili 3, što predstavlja ne više od 30% ukupnog sadržaja platine. To znači, da je većina superkaveza (od osam po jediničnoj ćeliji) prazna. Ostatak nanete platine do 10% od mase zeolita se nalazi u nekom drugom obliku. Na osnovu rentgenske analize i Šererove formule je ustanovljeno da srednji prečnik čestica određen iz (111) difrakcione linije iznosi oko $1,5\text{ nm}$, što odgovara relativno velikom klasteru koji se sastoji od nekoliko desetina atoma. Ovi kontradiktorni zaključci ukazuju da deo platine postoji u obliku nasumično raspodeljenih većih čestica verovatno van kristala zeolita. Ove čestice su mogle da nastanu depozicijom hemijskih para prozrokovanom isparavanjem tokom



Slika 25: TEM slika uzorka $13XNi_{100}$. Umetnuta slika: klaster sfernih Ni čestica u uzorku $13XNi_{100}$.

procedure termalne dekompozicije. Ovi kristali su verovatno retko raspoređeni da bi mogli biti snimljeni TEM-om, ali su isuviše mali da bi mogli biti uhvaćeni na SEM snimku. Njihovo postojanje ne dovodi u pitanje zaključke da se ovom procedurom mogu dobiti predominantno monoatomska raspodela platine unutar zeolitske rešetke.

U literaturi je navedeno da dimenzije inkorporisanih metalnih klastera nisu ispoljavale specifična templatna ograničenja zeolitskog domaćina. Na primer, čestice srebra veličine između 1 i 18 nm su detektovane na fožazitnom (FAU) domaćinu [131], sa dijametrom superkaveza od $0,9\text{ nm}$, što znači da srebro ima težnju da razara lokalnu kristalnu strukturu i da raste van zapremine zeolitskih šupljina. Slično,

Tonscheidt et al [132], u X zeolitima modifikovanim jonskom izmenom, uočio veoma velike Ir i Rh čestice. Ovi autori su naglasili problem nestabilnosti zeolitske rešetke pod udarom elektronskog zraka pri TEM snimanjima.

SEM snimci zajedno sa TEM snimcima omogućuju jasniji uvid u ispitivani sistem. Naime na slici 20 vidi se urušavanje zeolitske strukture pri višestrukoj ugradnji Ni, koja postepeno raste sa porastom sadržaja nikla. Pažljivom analizom slike 25 na kojoj je predstavljeno TEM snimak zeolita sa $13XNi_{100}$ uočava se da kristali zeolita postoje samo u formi trošnih aglomerata. TEM slika veoma dispergovanog uzorka pokazuje da je ostali deo zeolita taman od inkorporisanog nikla, kao i da su prisutne čestice gotovo idealno sfernog nikla različitog radijusa, grupisane zajedno najverovatnije usled delovanja magnetnih sila.

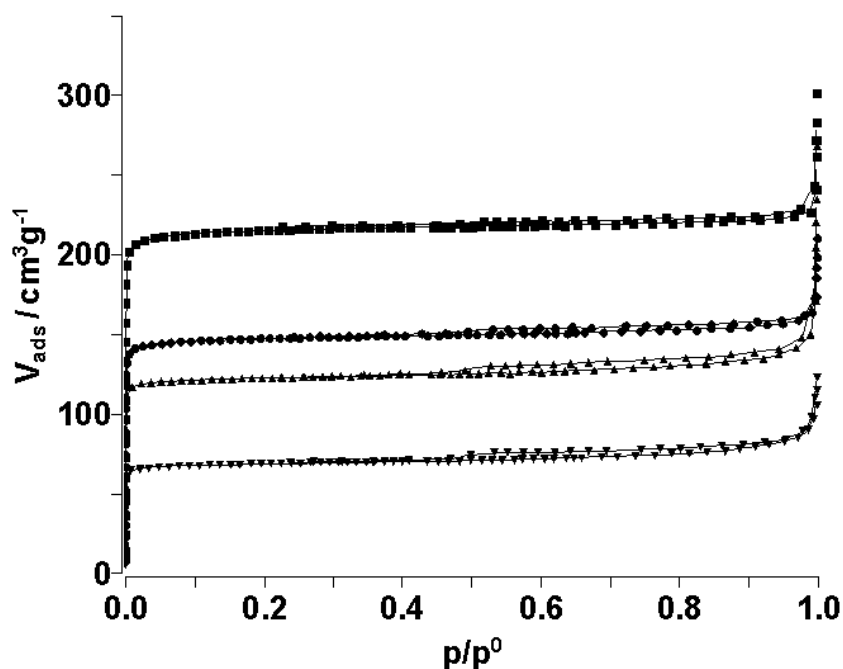
4.2.3 Adsorpcione izoterme modifikovanih zeolita

Na slikama 26 a i b su prikazane adsorpcione izoterme azota na zeolitu 13X, čistom i modifikovanom metalom. Oblik adsorpciono/desorpcionih izotermi azota je veoma sličan za sve ispitivane uzorke i karakterističan za mikroporozne materijale. Svi pokazuju malu histerezisnu petlju na većim pritiscima, što je karakteristika mezoporoznih materijala, a posebno je naglašena za uzorka modifikovan mešavinom platine i rutenijuma.

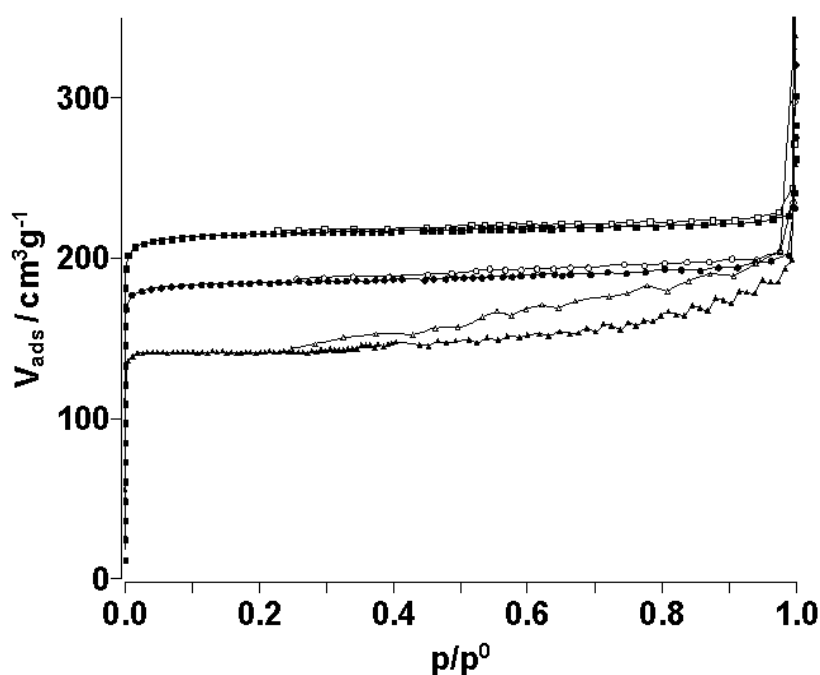
Adsorpciona izoterma azota na zeolitima je tipa I, koja je konkavna u odnosu na osu relativnih pritisaka (p/p^0) [133]. Kriva izoterme se oštro odiže i dostiže plato na relativno niskim pritiscima. Dostizanje platoa na ovako uskom opsegu relativnih pritisaka je indikacija ograničenog opsega raspodela veličine pora, dok gotovo horizontalan plato ukazuje na malu spoljašnju specifičnu površinu uzorka. Granična adsorpcija zavisi od dostupne zapremine mikropora. U zeolitima se adsorpcija prvo dešava kao proces punjenja mikropora a kasnije, na većim pritiscima, dolazi do adsorpcije na površini u vidu monoslojne i višeslojne adsorpcije. Adsorpcija i kapilarna kondenzacija se dešavaju na zidovima mezopora i makropora [134]. Adsorbovani molekuli u zeolitu podležu sorbat-sorbat interakciji. Efektivne dimenzije pora i šupljina zeolita i srodnih materijala su oko 0,3 – 1,4 nm, što je približno veličini adsorbovanih molekula.

Specifična površina uzoraka je izračunata na osnovu eksperimentalnih adsorpcionih vrednosti pomoću klasične dvo-parametarske BET jednačine, Langmirove jednačine i pune BET jednačine. Kako bi mogli da se porede rezultati dobijeni primenom različitih jednačina neophodno je vršiti analizu podataka u istoj oblasti relativnih pritisaka. Opseg od $0.05 < x < 0.35$ je odabran jer ovi uzorci ne pokazuju značajnu kapilarnu kondenzaciju. Podaci dobijeni primenom različitih metoda obrade podataka su prikazani u tabeli 6.

U svim slučajevima primenom linearne BET jednačine dobija se negativna vrednost C_{BET} konstante što je karakteristika mikroporoznih uzoraka. Zapravo, adsorpcija u mikroporama nije vođena (ne može se opisati) BET jednačinom jer višeslojna adsorpcija, koja se uzima u obzir pri izvođenju BET jednačine, nije fizički moguća u mikroporama. Stoga su dobijeni adsorpcioni podaci obrađeni primenom Langmirove i pune BET jednačine. Prema R.Cid et al [135], vrednost specifične površine izračunate primenom Langmirove jednačine pokazuje višak od približno 10% u odnosu na realnu vrednost specifične površine, dok vrednost dobijena primenom BET jednačine pokazuje manjak od oko 20%.



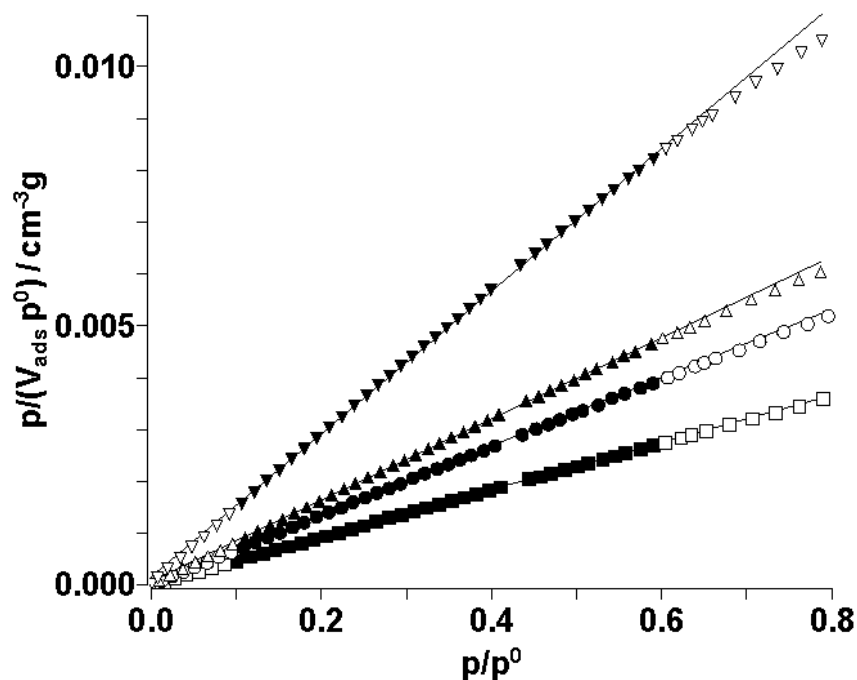
Slika 26a:
Adsorpcione izoterme
N₂ za 13X zeolit i za Ni
impregnisane zeolite.
13X,
13XNi₂₀,
13XNi₄₀,
13XNi₁₀₀



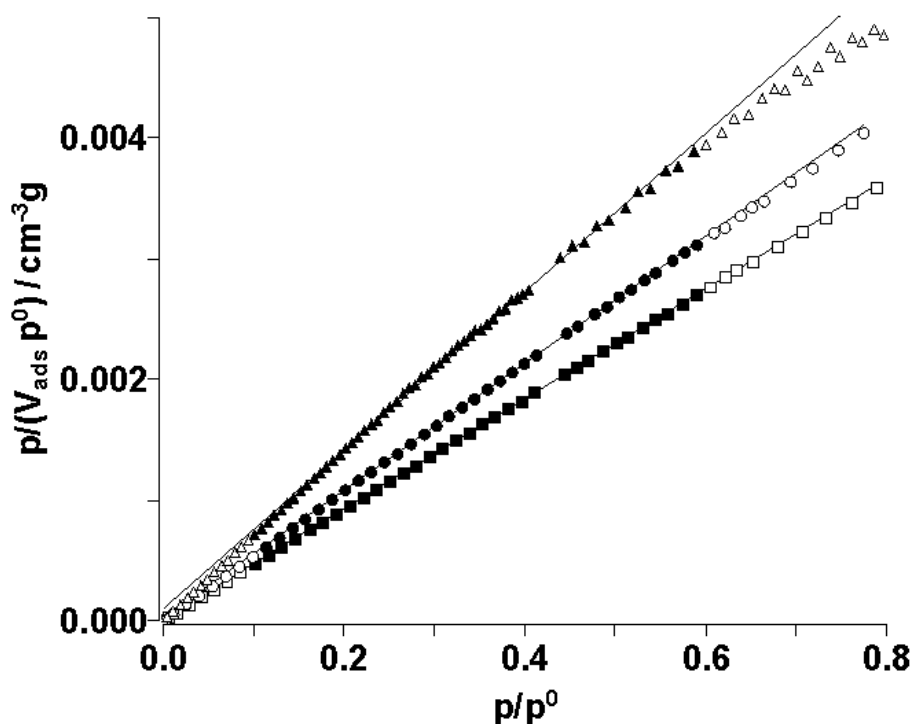
Slika 26b:
Adsorpcione izoterme
N₂ za 13X zeolit i za
Pt i Pt/Ru
impregnisane zeolite.
13X,
13XPt₁₀,
13XPt₁₀Ru₁₀

Poređenjem naših rezultata sa ovom pretpostavkom jasno je da dvo-parametarska BET jednačina ne treba da se koristi za proračun specifične površine mikroporoznih uzoraka, kao što je i istaknuto u radovima drugih autora [136]. Podaci dobijeni primenom Langmirove i pune BET jednačine su uporedivi i pokazuju isto ponašanje: sa povećanjem količine impregnisanog metala specifična površina opada. Međutim, i vrednosti specifične površine dobijeni primenom dvo-parametarske BET jednačine pokazuju isto ponašanje, pa se mogu

koristiti za proučavanje ponašanja sistema ukoliko nije neophodno poznavanje tačne vednosti specifične površine. Langmirovi grafici su predstavljeni na slikama 27 a i b.



Slika 27a:
Langmirov grafik za polazni 13X zeolit i za Ni impregnisane zeolite.
13X,
13XNi₂₀,
713XNi₄₀,
B13XNi₁₀₀



Slika 27b:
Langmirov grafik za polazni 13X zeolit i za Pt i Pt/Ru impregnisane zeolite.
13X,
13XPt₁₀,
713XPt₁₀Ru₁₀

Zapremina mikropora (V_{μ}^D) i karakteristična adsorpciona energija (E) su dobijene primenom Dubinin-Raduškevič (Dubinin-Radushkevich) (DR) metode na adsorpcione izoterme.

Ove krive opisuju punjenje mikropora i mogu se iskoristiti za izračunavanje zapremine mikropora i karakteristične energije iz odesečka i nagiba, respektivno. U svim slučajevima postoji samo jedna linearna oblast što ukazuje na dominantno prisustvo samo jedne veličine mikropora.

Adsorpciona energija se može izračunati iz jednačine[137]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B}} \quad (58)$$

gde je B nagib linearnog dela Dubinin Raduškevič grafika (slike 28 a i b).

Pošto metali korišćeni za impregnaciju u ovom radu imaju veoma sličan atomski radijus ne iznenađuje činjenica da se vrednosti dobijene za uzorak impregnisani platinom do 10% dobro uklapaju sa rezultatima dobijenim za uzorke punjene niklom. Vrednosti energije adsorpcije opadaju sa porastom količine metala impregnisane u zeolit. Ovo se može objasniti efektom modifikovanog električnog polja u porama usled prisustva metalnih čestica. Jedino neslaganje sa ovakvim ponašanjem je uočeno kod uzorka koji je impregnisani kombinacijom metala, platina/rutenijum, koji pokazuje veću energiju adsorpcije nego čist zeolit. Ova pojava se može jedino pripisati sinergetskom dejstvu ova dva metala.

Tabela 6: Analiza adsorpcionih izoterma azota

Uzorak	13X	13XNi ₂₀	13XNi ₄₀	13XNi ₁₀₀	13XPt ₁₀	13XPt ₁₀ Ru ₁₀
S _{B2} (m ² g ⁻¹)	617	420	352	195	527	402
S _L (m ² g ⁻¹)	949	652	541	307	814	624
S _{B3} (m ² g ⁻¹)	921	704	538	307	850	693
V _{μ^D} (cm ³ g ⁻¹)	0,337	0,232	0,192	0,108	0,289	0,222
E (kJmol ⁻¹)	8,67	8,27	7,92	7,98	8,55	9,85
V _{μ^t} (cm ³ g ⁻¹)	0,323	0,220	0,179	0,099	0,275	0,200
S _{ext^t} (m ² g ⁻¹)	20,1	18,3	22,0	16,7	24,1	45,6
Saito-Foli prečnik pora (nm)	0,798	0,806	0,798	0,788	0,797	0,701
BJH prečnik pora (nm)	1,32	1,29	1,30	1,36	1,31	2,93
V _{meso} (cm ³ g ⁻¹)	0,031	0,029	0,030	0,029	0,036	0,090
ukupna zapremina pora (cm ³ g ⁻¹)	0,345	0,242	0,214	0,128	0,306	0,288

S_{B2} – specifična površina izračunata na osnovu 2-parametarske BET jednačine

S_L - specifična površina izračunata na osnovu Langmirove jednačine

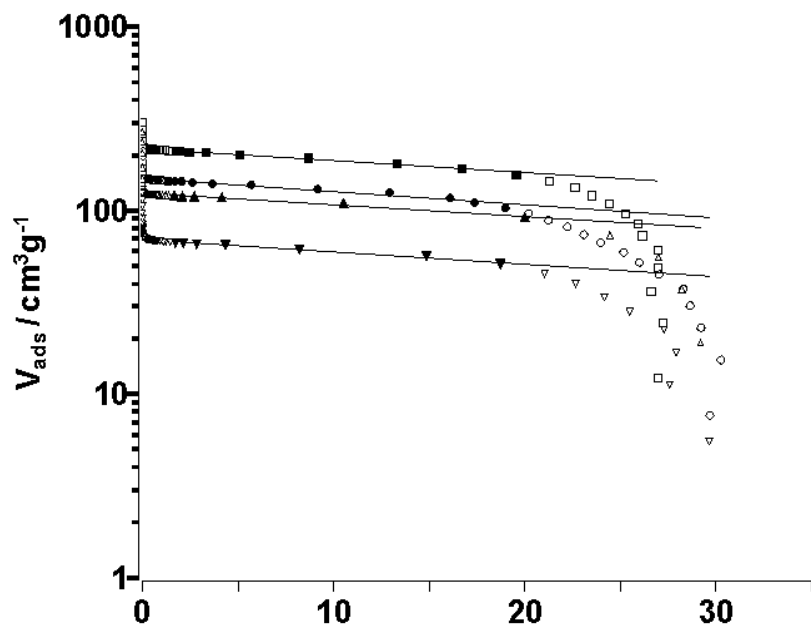
S_{B3} - specifična površina izračunata na osnovu 3-parametarske BET jednačine

V_{μ^D} – zapremina mikropora izračunata na osnovu Dubinin-Raduškevič grafika

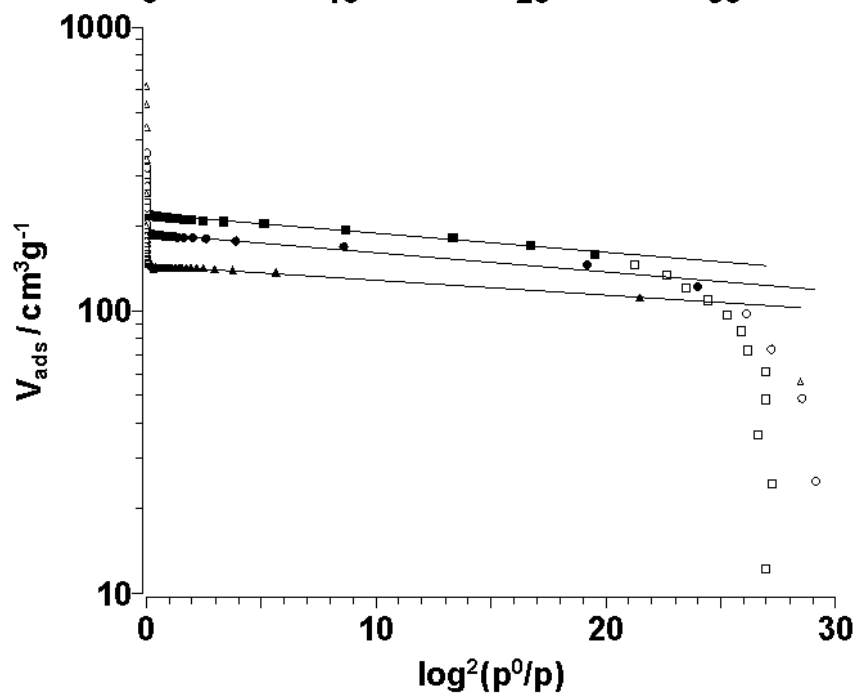
E – adsorpciona energija izračunata na osnovu Dubinin-Raduškevič grafika

V_{μ^t} – zapremina mikropora izračunata primenom t-plot metode

S_{ext^t} – spoljašnja specifična površina izračunata primenom t-plot metode



Slika 28a: Dubinin - Raduškevič grafik za polazni 13X zeolit i za Ni impregnisane zeolite.
 13X,
 13XNi₂₀,
 13XNi₄₀,
 13XNi₁₀₀

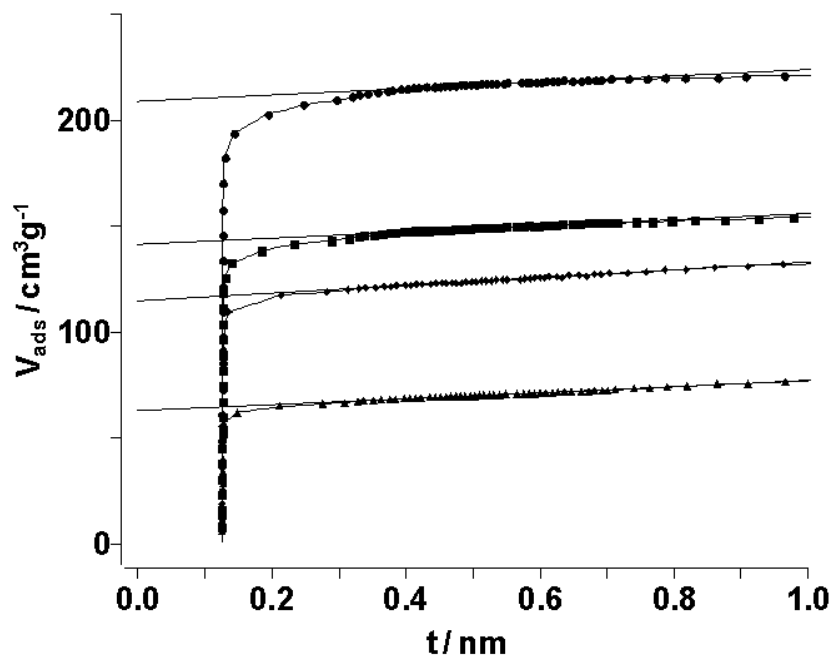


Slika 28b Dubinin - Raduškevič grafik za polazni 13X zeolit i za Pt i Pt/Ru impregnisane zeolite.
 13X,
 13XPt₁₀,
 13XPt₁₀Ru₁₀
 :

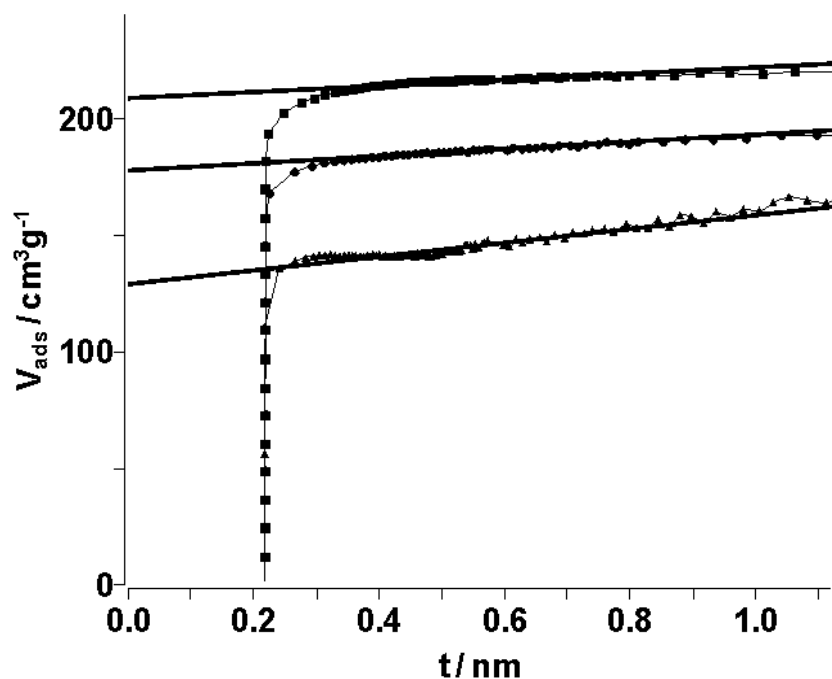
Primenom „t-plot” metode se može dobiti druga procena zapremine mikropora, V_{μ}^t . Ove krive su konstruisane korišćenjem „univerzalne t krive” Boer et al [138] (slike 29 a i b) jer nije moguće naći neporozan uzorak sa sličnim hemijskim sastavom kao proučavani uzorci.

Nagib i odsečak linearnog dela t-plot krive ta vrednosti t između 0,3 i 0,9 nm omogućuju određivanje spoljašnje površine (S_{ext}^t) i zapremine mikropora (V_{μ}^t), respektivno. Izbor ovog opsega malo utiče na vrednost zapremine mikropora, dok mnogo veći uticaj ima na dobijene vrednosti spoljašnje specifične površine [139]. Dobro je poznato da metoda Dubinin-Raduškevič precenjuje zapreminu ultra-mikropora, dok t-plot analiza potcenjuje ultra-

mikroporoznost zeolitskih čestica veoma male veličine [140]. I pored toga, vrednosti dobijene ovim metodama se dobro slažu i pokazuju isto ponašanje: sa porastom sadržaja metala u zeolitu smanjuje se zapremina mikropora. Vrednosti dobijene za Pt/Ru zeolit se uklapaju u ovo ponašanje ako se uporede sa zeolitom koji je impregnisan istim sadržajem nikla.



*Slika 29a: t-plot kriva za polazni 13X zeolit i za Ni impregnisane zeolite.
 113X,
 113XNi₂₀,
 113XNi₄₀,
 113XNi₁₀₀*



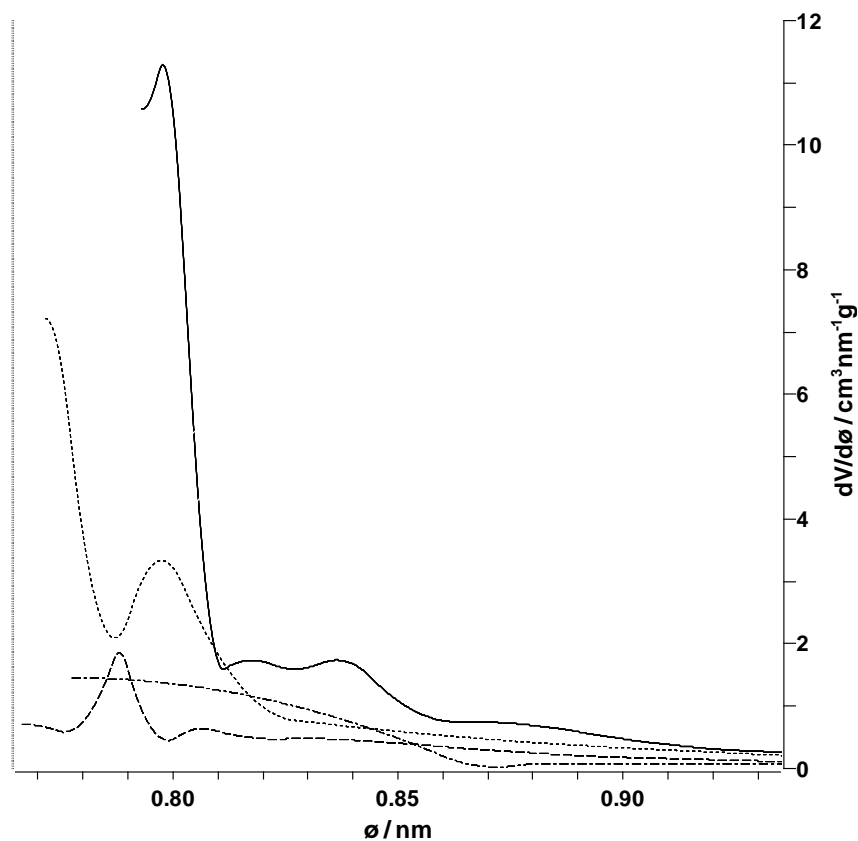
*Slika 29b t-plot kriva za polazni 13X zeolit i za Pt i Pt/Ru impregnisane zeolite.
 113X,
 113XPt₁₀,
 113XPt₁₀Ru₁₀*

Zeolit tipa X ima dve glavne strukturne karakteristike: glavni superkavez i sodalitski kavez. Sodalitski kavez je suviše mali da bi se u njega mogao smestiti organski molekul. Međutim, sferni superkavez ima prečnik od oko 1,3nm. Pristup superkavezu je moguć kroz 4 12-člana prstena dijametra od oko 0,9 nm. Ovi prozori su raspoređeni tetraedarski oko centra superkaveza. Superkavezi formiraju trodimenzionalnu mrežu tako što je svaki superkavez povezan tetraedarski sa 4 druga kaveza preko 12-članih prstenova. Jedinična ćelija zeolita X se sastoji od 8 supekaveza. Izračunata zapremina superkaveza je $0,30 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (4). Imajući u vidu Brekov zaključak [1] da je, osim mogućeg izuzetka za molekule vode, samo veliki superkavez zeolita X dostupan fizisorpciji molekula, dobijene zapremine mikropora u ovom radu predstavljaju zapreminu superkaveza.

Vrednosti spoljašnje specifične površine su približne, izuzev za Pt/Ru zeolit, i iznose oko $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Spoljašnju specifičnu površinu NaX zeolita su odredili Suzuki et al [141], i dobili su vrednost od $4,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Raspodela veličine pora u mezopozonom opsegu je određen na osnovu modela koji su dali Baret, Joner i Halenda (Barret, Joyner and Halenda (BJH)) [142]. Pošto je zeolit korišćen u ovom radu sintetički sa veoma dobro definisanim porama, nije ni očekivana razlika u ovom delu izoterme, što je i pokazano BJH grafikom. Mezoporoznost je uočena jedino kod $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$, što je posledica eksperimentalnih uslova.

Raspodela veličine pora u opsegu mikropora se obično proračunava konvencionalnim Horvat-Kavazo (Horwath-Kawazoe (HK)) modelom za pore oblika proreza [143]. Ovaj model ne daje realnu sliku ako se primeni na cilindrične pore koje su karakteristične za zeolite. Stoga su Saito i Foli (Saito and Foley) [144] razvili model (1995) za pore sa cilindričnom geometrijom. U ovom radu je korišćen Saito-Foli (SF) model za određivanje raspodele veličina mikropora i dobijeni rezultati su prikazani na slici 30 za čist 13X, 13XNi_{100} , 13XPt_{10} i $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$. Čist zeolit i uzorci koji su impregnisani samo jednim metalom pokazuju jedan pik na oko 0,8 nm. Prema zeolitskoj strukturi ovaj pik bi trebao da se nalazi na 0,74 nm. Da bi se dobila tačna vrednost neophodno je kao adsorbujući gas koristiti argon umesto azota ili, ukoliko je korišćen azot, primeniti parametre za azot i zeolit koje je dao de la Puente [145], pošto SF model ne razmatra druge vidove interakcije sem disperzije. 13XPtRu pokazuje širok maksimum sa srednjim dijametrom od oko 0,7nm. Pojava širokog maksimuma ukazuje na prisustvo pora različitog ali sličnog radijusa, iako je moguće da u ovom slučaju veći uticaj ima sinergetsko dejstvo ova dva metala.



Slika 30: *Raspodela veličine mikropora za polazni i impregnisane zeolite izračunata iz N_2 adsorpcionih izotermi prema Saito –Folij metodi (13X (puna linija), 13XPt₁₀ (tačkasta linija), 13XNi₁₀₀ (isprekidana linija), 13XPt₁₀Ru₁₀ (crtica-tačka linija)).*

Smanjenje specifične površine zeolita sa povećanjem količine nanetog nikla, ako se imaju u vidu rezultati XRD i SEM analize, ukazuje na postepeno urušavanje zeolitske strukture. Zeolit modifikovan platinom, pokazuje smanjenje sličnog reda veličine, iako se za ovaj uzorak na osnovu XRD i TEM analize, može smatrati da je platina inkorporisana u zeolitske šupljine. Stoga se na osnovu adsorpcionih izotermi ne može doneti zaključak o uspešnosti procesa impregnacije zeolita metalom.

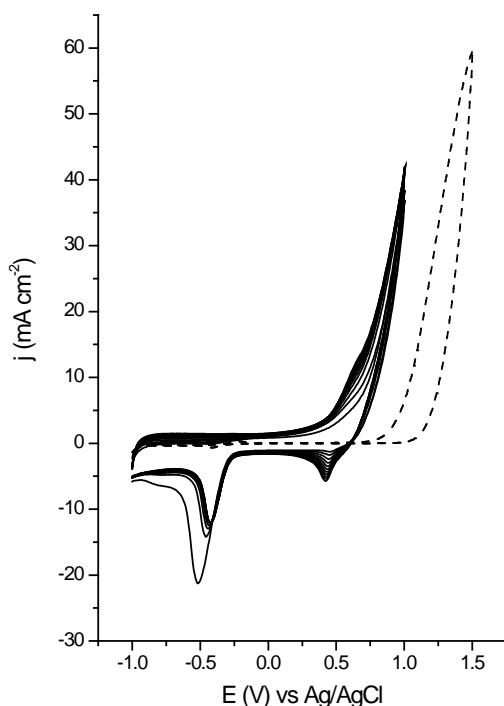
4.2.4 Elektrokatalitičke osobine modifikovanih zeolita

Elektrokatalitičke osobine modifikovanih zeolita su ispitane pomoću ciklovoltametrije uz korišćenje rotirajuće disk elektrode. Izabrano je nekoliko reakcija. Prvo je ispitana elektroliza vode iz alkalnih rastvora, sa posebnim osvrtom na redukciju kiseonika i oksidaciju hidroksilne grupe, a zatim elektrooksidacija ugljen-monoksida i metanola iz alkalnih rastvora.

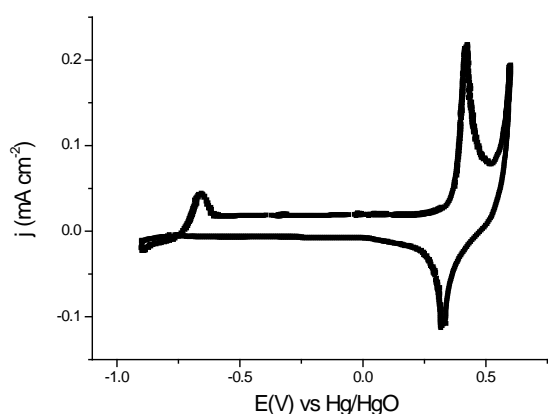
1) ZEOLIT 13X MODIFIKOVAN NIKLOM - 13XNi_n

Zeolit 13X je impregnisan niklom do masenog odnosa metal/zeolit u iznosu od 0,2; 0,4 i 1. Tako dobijen materijal je, pomoću nafiona, postavljen na noseću elektrodu od staklastog ugljenika.

Voltamogrami uzorka 13XNi₂₀ u 0,1M NaOH rastvoru u potencijalskom opsegu -1 do +1 V, pri brzini polarizacije od 50mVs⁻¹ i brzini rotacije elektrode od 600 o min⁻¹ su prikazani na slici 31. Uporedo je prikazan i voltamogram dobijen na čistoj platinskoj elektrodi, pod istim



Slika 31: Ciklovoltamogram 13X-Ni₂₀ dobijen pomoću rotirajuće disk elektrode u vodenom rastvoru 0.1M NaOH pri brzini polarizacije 50 mVs⁻¹ i brzini rotacije 600omin⁻¹. Ciklovoltamogram dobijen na čistoj Pt elektrodi je takođe prikazan (isprekidana linija).



Slika 32: Voltamogram Ni elektrode u 1M NaOH rastvoru, 10mVs⁻¹ (preuzeto iz reference de Souza [146])

uslovima, radi poređenja. U slučaju zeolitske elektrode vertikalno rastojanje između strujnih odgovora zabeleženih za suprotne smerove polarizacije je naglašeno u odnosu na isto rastojanje za platinsku elektrodu. Osim toga ovo rastojanje je proporcionalno brzini polarizacije. Ovakvo ponašanje je karakteristično za elektrodne materijale koji su dispergovani i imaju visok međufazni kapacitet. Ustaljeni oblik ciklovoltamograma je dobijen nakon 20 – 30 ciklusa. Oblik voltamograma koji je dobijen u ovom eksperimentu se menjao sa porastom broja ciklusa.

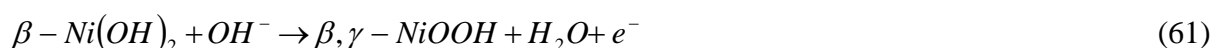
Procesi koji se odvijaju na NiO-modifikovanim zeolitskim elektrodama se mogu identifikovati poređenjem sa poznatim procesima koji se odvijaju na drugim elektrodama u istim rastvorima. Na slici 32 je prikazan voltamogram snimljen za elektrodu od polikristalnog nikla u 1M NaOH koji je preuzet iz rada de Souza et al [146]. U oblasti potencijala -1 do 0,55V struja je praktično nezavisna od potencijala i elektroda se ponaša samo kao kondenzator. U ovoj oblasti bi, prema literaturi, trebalo da se odvija reakcija



Kao što je dobro poznato iz literature [147-149], u opsegu potencijala 0,55 – 0,8 V vs Ag/AgCl, na glatkoj Ni elektrodi se odvija reverzibilna redoks transformacija Ni(II) \leftrightarrow Ni(III), koja je osnovna reakcija niklene katode u komercijalnim izvorima struje [150]. Na osnovu analogije sa glatkom Ni elektrodom, proces na 13X-Ni elektrodi u ovom opsegu potencijala, se može pripisati sledećoj reakciji:



13X-Ni elektrode sa većim sadržajem nikla pokazuju na potencijalu \sim 0,5V vs A/AgCl anodni plato koji odgovara reakciji:

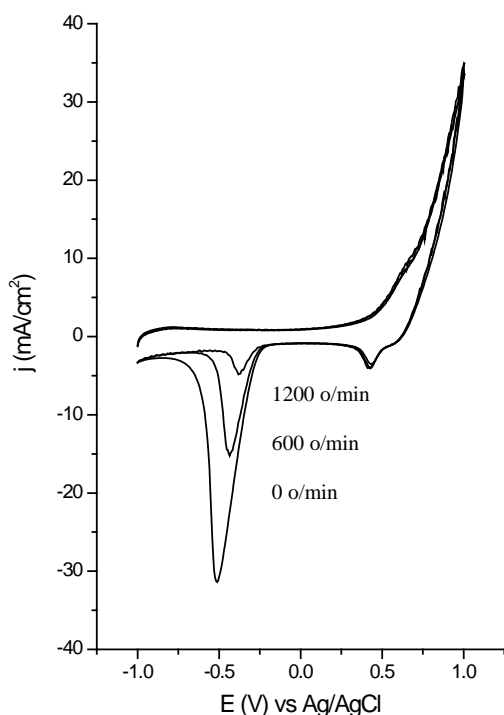


Prema de Souzi ovo u stvari predstavlja mešavinu Ni(OH)₂ i NiOOH sa slojem NiOOH na površini. Nakon ove reakcije sledi reakcija izdvajanja kiseonika. Na glatkoj niklenoj elektrodi odgovarajući anodni pik je jasno razdvojen (slika 32) od struje izdvajanja kiseonika, koja se

javlja na većim anodnim potencijalima. Na elektrodi sa manjim sadržajem nikla $13XNi_{20}$ ovi procesi nisu razdvojeni, tako da struja oksidacije Ni(II) na anodnim potencijalima većim od 0,8V postepeno prelazi u struju izdvajanja kiseonika. Poslednji proces je praćen izdvajanjem mehurića gasa na elektrodi. Tokom polarizacije u katodnom smeru javlja se katodni pik na približno istom potencijalu koji odgovara procesu:

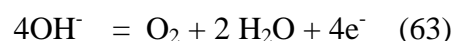


pri čemu se površinski sloj NiOOH potpuno redukuje dok se NiOOH uronjen u Ni(OH)₂ samo delimično redukuje.



Slika 33: Ciklovoltamogram $13XNi_{20}$ dobijen pomoću rotirajuće disk elektrode u vodenom rastvoru 0,1M NaOH, pri brzini polarizacije 50 mVs^{-1} i pri različitim brzinama rotacije elektrode.

Ako se polarizacija vrši do anodnih potencijala većih od 0,8 V vs Ag/AgCl i zatim se promeni smer polarizacije javiće se katodni pik na potencijalu -0,5 V. Ovaj pik se može pripisati reakciji redukcije kiseonika koja uključuje kiseonik koji je zaostao u šupljinama zeolita. Ovaj kiseonik se oslobodi pri visokim anodnim polarizacijama i zaostane u zeolitskim šupljinama usled sporog oslobađanja iz ovih šupljina. U ovoj oblasti potencijala (iznad 0,8V) izdvajanje kiseonika se može opisati jednačinom:



Što je u skladu sa podatkom da je NiOOH veoma dobar katalizator za izdvajanje kiseonika [151]. Ovaj zaključak je dodatno potvrđen činjenicom da se pik na -0,5 V značajno smanjuje sa povećanjem brzine rotiranja elektrode što je prikazano na slici 33.

Uticaj načina pripreme elektrode na izgled ciklovoltamograma

Kad se kao elektrodni materijal koriste prahovi potrebno je uspostaviti kontakt između takvog elektrodnog materijala i provodnika. Jedan od načina je korišćenje polimera. Aktivnost takve elektrode će zavisiti od aktivnosti samih čestica za datu reakciju, interakcije između aktivnih čestica i podloge (u ovom slučaju alumosilikata), same podloge i prisustva polimera kao vezujućeg sredstva. Brojni radovi se bave uticajem nafiona na kinetiku čistih elektroda, ukazujući da kinetika ne bi trebalo da bude usporena prisustvom nafiona [47,48].

Stoga je potrebno, pre nego se započne sa detaljnim proučavanjima modifikovanih alumosilikata, proveriti uticaj pripreme/nanošenja elektrodnog materijala na noseću elektrodu

od staklastog ugljenika.

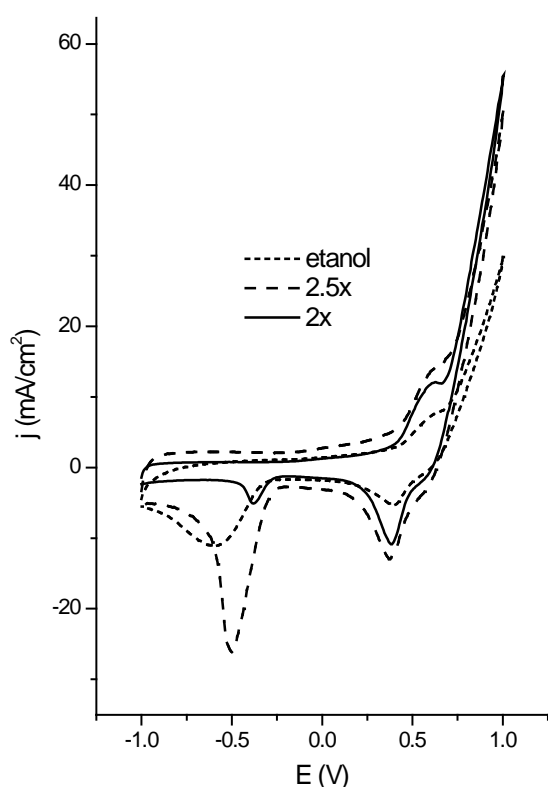
Elektroda je pripremljena na tri različita načina:

1) Uzorak je pomešan sa 10 masenih% carbon black Vulcan XC72 kako bi se poboljšao električni kontakt između čestica zeolita i noseće elektrode. Smeša prahova je homogeno dispergovana u etanolu. Tanak sloj dobijene suspenzije je nanet na elektrodu od staklastog ugljenika i osušen kako bi ispario etanol, nakon čega je dobijeni film prekriven kapljicom rastvora nafiona koncentracije 5 masenih %.

2) Smeša prahova uzorka i carbon black (sa istim odnosom kao i u prethodnom slučaju) je homogeno dispergovana u rastvoru nafiona (5 mas %) pri čemu je maseni odnos rastvora nafiona i praha bio 2,5. Dobijena suspenzija je naneta na noseću elektrodu.

3) Isto kao prethodno, s tim što je maseni odnos rastvora nafiona i praha bio 2.

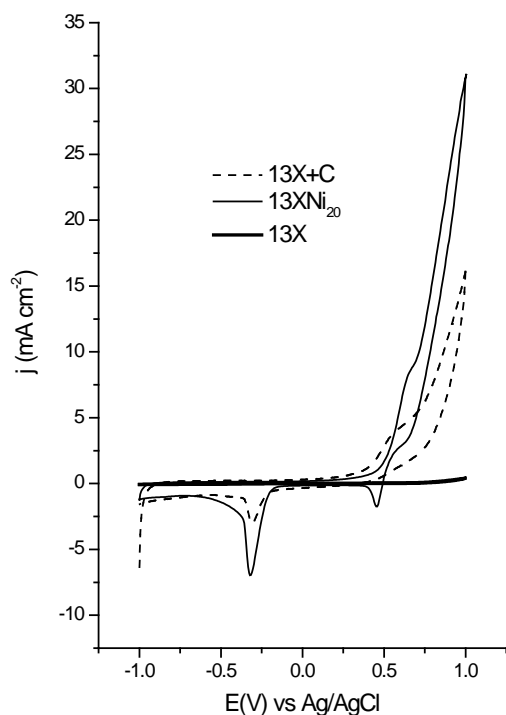
Nakon ispravanja rastvarača na nosećoj elektrodi se formira tanak film zeolita u



Slika 34: Ciklovoltamogram $13XNi_{40}$ dobijen pomoću rotirajuće disk elektrode u vodenom rastvoru 0,1M NaOH pri brzini polarizacije 50 mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} . Elektroadni materijal je pripremljen na tri različita načina navedena u tekstu: način 1) je predstavljen tačkastom linijom, način 2) je predstavljen isprekidanom linijom a način 3) punom linijom.

matrici polimernog veziva.

Ovako formirane elektrode su ispitane na reakciji elektrohemijskog razlaganja vode iz 0,1M NaOH rastvora metodom rotirajuće disk elektrode. Ciklovoltamogrami dobijeni pri brzini polarizacije od 50 mVs^{-1} i brzini rotacije od 600 o min^{-1} su prikazani na slici 34. Ovo su ustaljeni ciklovoltamogrami dobijeni nakon 20 -30 ciklusa u oblasti potencijala -1 do +1V. Konačan oblik ciklovoltamograma u velikoj meri zavisi od načina pripreme elektrode. Najniže vrednosti gustine struje su dobijene za elektrodu koja je pripremljena homogenizovanjem smeše prahova u etanolu a zatim je prekrivena tankim filmom nafiona. Elektroadni materijal pripremljen na ovaj način nije imao dobar kontakt između čestica zeolita. Bolji rezultati su dobijeni sa suspenzijom praha u rastvoru nafiona. U slučaju kada je maseni odnos rastvora nafiona i praha bio 2,5 dobijene su veće gustine struja, ali je u oblasti reakcija izdvajanja kiseonika (OER) uočljiva nešto sporija kinetika u poređenju sa suspenzijom u kojoj je maseni odnos rastvora nafiona i praha bio 2. Pik redukcije kiseonika na -0,4V je najjači u ovom slučaju, što potvrđuje činjenicu da se kiseonik dobro rastvara u nafionu, iako pik nije reproduktivan. Kada je ovaj pik previše izražen ostali pikovi se ne mogu jasno razdvojiti. Suspenzija pripremljena sa odnosom nafion/prah nižim od 2 ne daje stabilan elektroadni sloj.



Slika 35: Ciklovoltamogrami 13XNi₂₀ i čistog 13X sa i bez dodatih 20% carbon black u 0,1M NaOH pri 5 mVs^{-1} .

Povremeno se dešava da, tokom cikliranja, ovaj sloj sklizne sa elektrodne površine ili počinje da se raspada.

Da bi se poboljšao električni kontakt između zeolita i elektrode ispitivanom materijalu se dodaje oko 10% carbon black. Na slici 35 su uporedo predstavljeni ciklovoltamogrami elektrode od 13XNi₂₀ kome je dodato 10% carbon black, elektrode od čistog 13X i elektrode od čistog 13X kome je dodato 20% carbon black (da bi se pokrile eventualne eksperimentalne greške kada se prilikom pravljenja elektrode greškom doda više carbon black od predviđenih 10% mase uzetog zeolita). Masa dodatog rastvora nafiona je iznosila 2,5 umnožak mase zeolita i carbon black.

Ciklovoltamogrami ovako formiranih elektroda su snimljeni u vodenom rastvoru 0,1 M NaOH pri brzini polarizacije od 5mVs^{-1} . Zeolit impregnisan niklom do 20% pokazuje veću elektrokatalitičku aktivnost od čistog zeolita sa dodatim ugljenikom. Elektrokatalitička aktivnost uočena kod ciklovoltamograma elektrode od 13X zapravo potiče od dodatog ugljenika, pošto je elektroda od čistog 13X bez dodatog ugljenika praktično neaktivna pod datim uslovima. Elektroda od 13X+C je aktivnija od elektrode 13XNi₂₀ samo u oblasti izdvajanja vodonika.

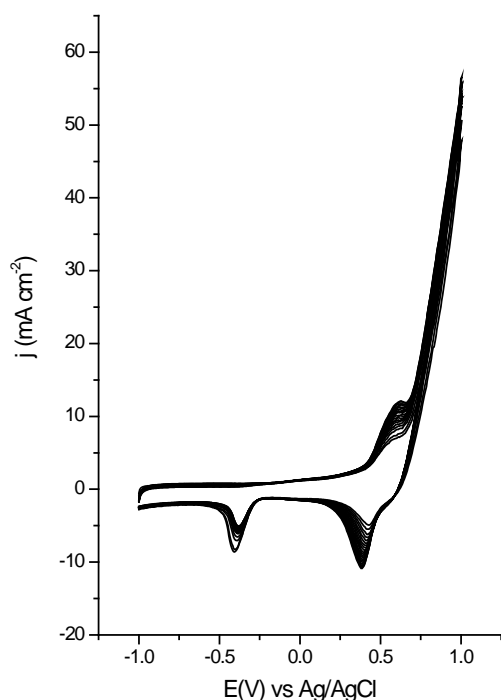


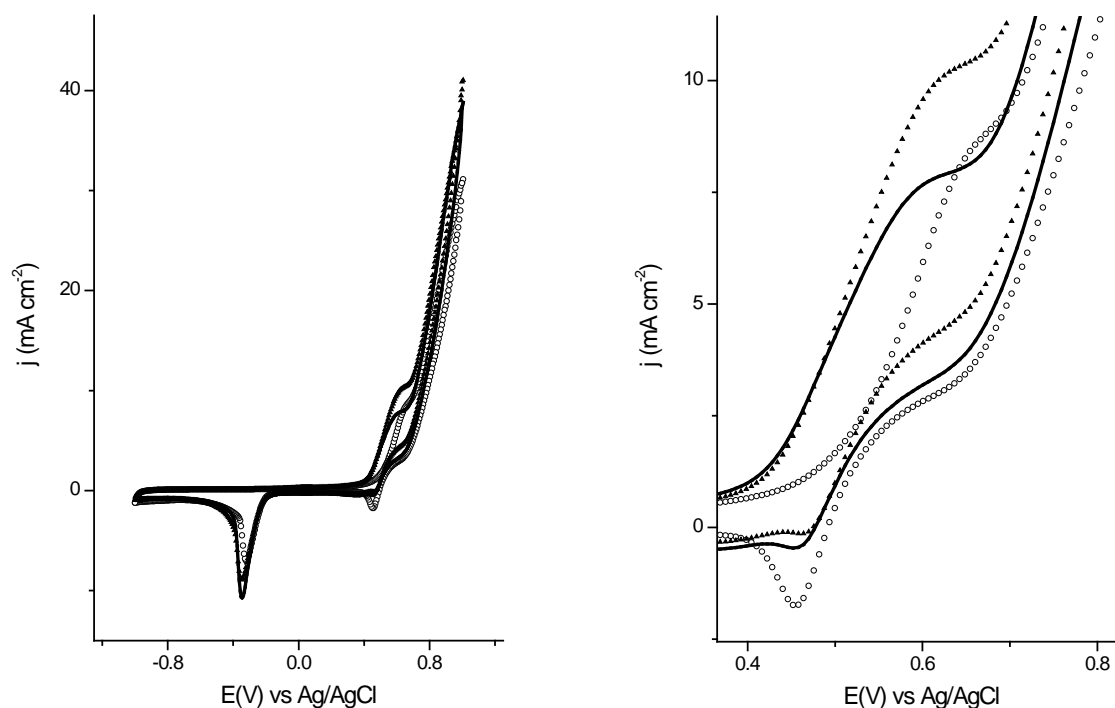
Fig 36: Ciklovoltamogrami 13X-Ni₄₀ dobijeni pomoću rotirajuće disk elektrode u vodenom 0,1M NaOH rastvoru pri brzini polarizacije 50mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} .

Zeoliti sa različitim sadržajem nikla su detaljno ispitani metodom ciklovoltimetrije i metodom rotirajuće disk elektrode. Elektrohemijske osobine Ni-modifikovanih elektroda su ispitane u 0,1M NaOH rastvoru u oblasti potencijala -1V do 1V vs Ag/AgCl. Da bi porozne elektrode dale potpun CV odgovor potrebno je višestruko cikliranje. Obično je potrebno 20 – 30 potenciodinamičkih ciklusa. Proces ustaljivanja za uzorak 13XNi₄₀ je prikazan na slici 36. Kako bi bilo moguće poređenje uzoraka, ustaljivanje elektroda je vršeno na isti način tako što je izvršeno 40 cikliranja pri brzini polarizacije 50mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} , pre detaljnog ispitivanja elektrode. Usled velike specifične površine elektroda javljaju se visoke kapacitivne struje koje su proporcionalne brzini polarizacije. Stoga su stacionarni voltamogrami Ni-modifikovanih zeolitskih elektroda beleženi pri brzini polarizacije od 5mVs^{-1} . Ovi voltamogrami su predstavljeni na slici 37 (levo). Isti ustaljeni voltamogrami su dobijeni bez obzira da li je korišćena redukovana ili oksidovana forma Ni-modifikovanih zeolitskih elektroda (imajući u vidu da je 13XNi₂₀ redukovano u struji vodonika, a 13XNi₄₀ nije). Ovo je posledica visoke reaktivnosti nikla u nanodispergovanoj formi, koji očigledno podleže brznoj transformaciji u hidroksid kad je potopljen u alkalni rastvor.

U oblasti potencijala 0,4 do 0,8 V ciklovoltamogrami različitih uzoraka pokazuju izvesne razlike i ovaj deo je prikazan uvećano na slici 37 (desno). Transformacija Ni(II) ⇌

Ni(III) počinje na nešto nižim potencijalima na zeolitima sa većim sadržajem nikla (40 i 100%). Reverzni katodni pik je odsutan kod uzoraka sa većim sadržajem zeolita. Poređenjem gustine struje dobijene u ovoj oblasti potencijala na različitim uzorcima dobija se sledeći redosled: $13\text{Ni}_{40} > 13\text{XNi}_{100} > 13\text{XNi}_{20}$. Razlike u elektrohemijском ponašanju nikel hidroksida su povezane sa morfologijom depozita [152]. Seghioer je pokazao da u zavisnosti od različitog pred-tretmana niklenih elektroda mogu nastati dve različite vrste $\text{Ni}(\text{OH})_2$, α i β . $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ faze predstavljaju klasičan materijal koji se koristi za baterije. Međutim, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ je pokazao bolje elektrohemijske osobine od $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [153]. $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ se konvertuje u $\gamma\text{-NiOOH}$ na potencijalima nižim za oko 20 – 50 mV u odnosu na potencijale na kojima se odvija konverzija $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ u $\beta\text{-NiOOH}$ [154]. Pošto $\gamma\text{-NiOOH}$ ima veće prosečno oksidaciono stanje nikla u poređenju sa $\beta\text{-NiOOH}$, α/γ par ima veći kapacitet pražnjenja nego $\beta(\text{II})/\beta(\text{III})$ par. Međutim, $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ je nestabilan i lako prelazi u $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ u alkalnoj sredini. Uvođenje aluminijuma u rešetku nikel hidroksida stabilizuje $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ formu, kao što je pokazano u radu Liu et al [155]. I drugi trovalentni katjoni poput hroma, mangana i gvožđa, stabilizuju strukturu $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ [156].

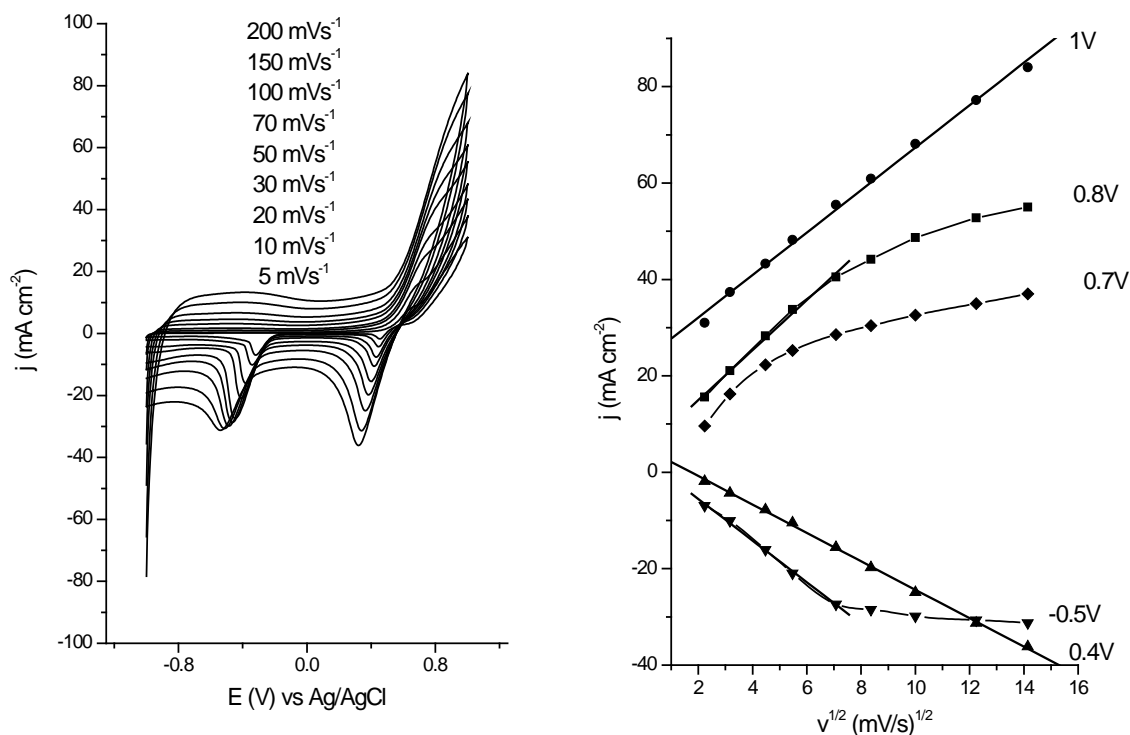
Moguće je da je na uzorku sa većim sadržajem nikla (40% u odnosu na 20%) favorizovano nastajanje $\gamma\text{-NiOOH}$. Tokom impregnacije zeolita niklom došlo je do lokalnog razaranja



Slika 37: Ciklovoltmogrami NiO-modifikovanih zeolita sa 20, 40 i 100% NiO, snimljeni u deaerisanom 0.1M NaOH, pri brzini polarizacije 5mVs^{-1} (levo); uvećani deo CV-a u oblasti potencijala 0,4 – 0,8 (desno). 13XNi_{20} (—), 13XNi_{40} (---), 13XNi_{100} (.....)

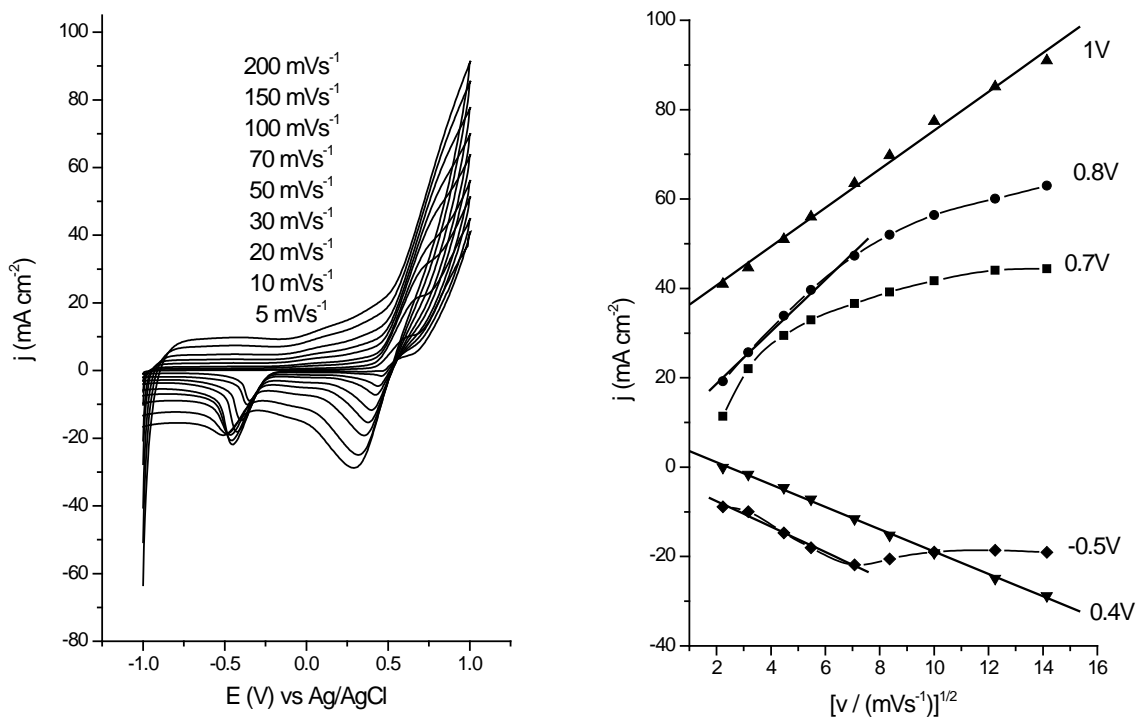
rešetke i aluminijum iz rešetke se ugradio u strukturu Ni(OH)₂. Pri impregnaciji zeolita niklom do 100% proces razaranja rešetke napreduje pa se ugrađuje više aluminijuma što dovodi do pada gustine struje.

Ciklovoltamogrami elektroda od zeolita sa različitim sadržajem nikla su snimljeni u 0,1M NaOH pri različitim brzinama polarizacije (od 5 do 200 mVs⁻¹). Dobijeni ciklovoltamogrami su predstavljeni na slikama 38a – 40a. Na slikama 38b – 40b su predstavljene gustine struje u funkciji kvadratnog korena brzine polarizacije na različitim potencijalima. Svi uzorci pokazuju sve već opisane karakteristične pikove. S obzirom da je količina metala u uzorcima 13X-Ni₄₀ i 13X-Ni₁₀₀ više puta veća nego u uzorku 13X-Ni₂₀ očekivale bi se značajno veće gustine struja. Naravno, uvek se postavlja pitanje reproduktivnosti nanošenja ispitivanog materijala na elektrodu. Glavni problem tehnike zeolit/polimer suspenzija [24,25] korišćene u ovom radu za nanošenje ispitivanog materijala na elektrodu, jeste nereproduktivnost. Međutim, u toku eksperimenta su korišćene približno iste količine materijala, te stoga nije verovatno da bi to moglo biti uzrok ovako male razlike ciklovoltamograma. Moguće objašnjenje je da su se prilikom sinteze 13X-Ni₄₀ metodom impregnacija/termalna degradacija Ni(acac)₂ čestice nikla „taložile“ na već postojećim klasterima nikla, pre nego na čistim površinama zeolitskih kaveza. Na taj način veća količina nikla nije dispergovana, pa nije dostupna reaktantima. Stoga neće doći do povećanja gustina struja jer ne postoji značajno povećan broj katalitičkih mesta. Linearnu zavisnost od kvadratnog korena brzine polarizacije pokazuju vrednosti anodne gustine struje na potencijalu 1V i katodne gustine struje na 0,4V, dok na ostalim prikazanim potencijalima vrednosti gustine struje odstupaju od linearnog ponašanja (slike 38– 40). Katodni pikovi na 0,4V i na -0,5V pokazuju pomeranje ka negativnim potencijalima sa porastom brzine polarizacije. Pošto pik oksidacije nikla nije jasno definisan teško je govoriti o prirodi samog procesa (reverzibilan ili ireverzibilan). Proces oksidacije nikla nije jasno razdvojen od procesa izdvajanja kiseonika. Dobro je definisan pik redukcije na 0,4V koji bi odgovarao transformaciji oksida M(II) ⇌ M(III). Ovaj pik, iako pokazuje linearnost sa korenom kvadrata brzine polarizacije, pokazuje i blago pomeranje ka negativnim potencijalima, s tim što je odnos struja anodnog i katodnog pika (I_p / I_c) nešto iznad jedan. Ovo ukazuje da je proces M(II) ⇌ M(III) kvazireverzibilan. Pik je nešto oštiji za uzorak 13XNi₂₀ što je verovatno posledica razlike u redukciji β-NiOOH, koji se formira kod uzorka sa manjim sadržajem nikla, i γ-NiOOH, koji se formira kod uzorka sa većim sadržajem nikla.



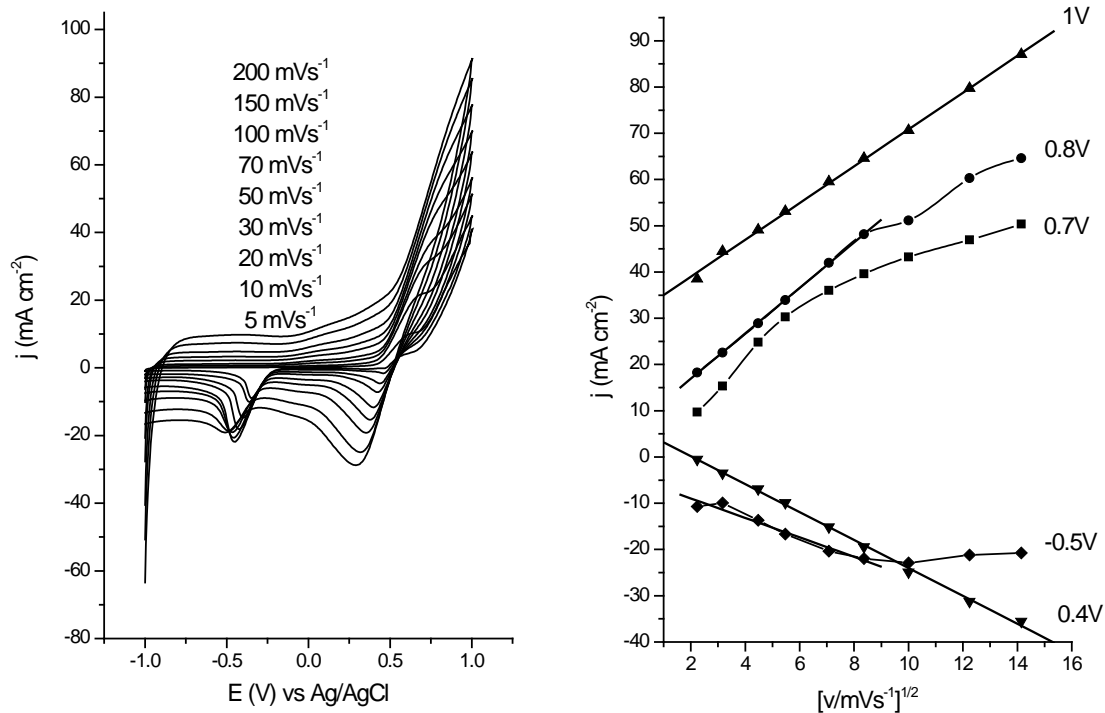
Slika 38a : Ciklovoltamogrami dobijeni za 13XNi 20% u 0,1M NaOH pri različitim brzinama polarizacije.

b: Zavisnost jačine struje od brzine korena polarizacija na potencijalima 0,7V, 0,8, 1, 0,4 i -0,5V.



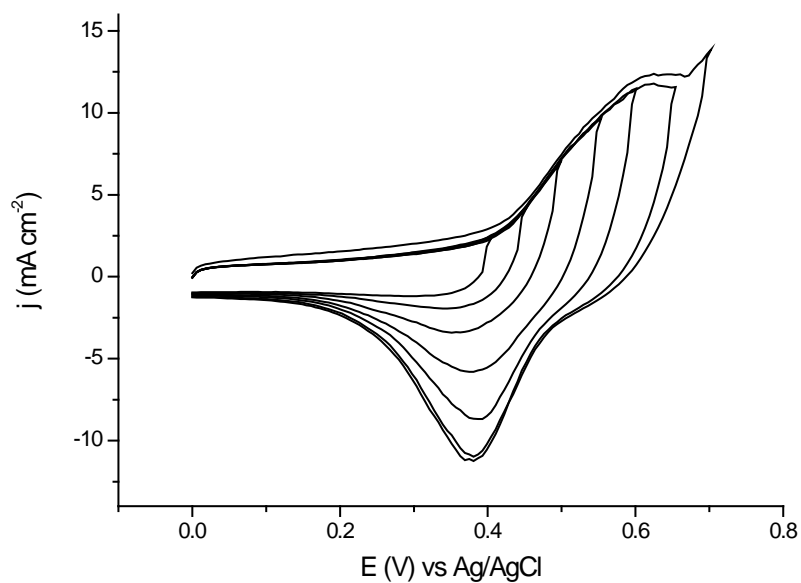
Slika 39a : Ciklovoltamogrami dobijeni za 13XNi 40% u 0,1M NaOH pri različitim brzinama polarizacije.

b: Zavisnost jačine struje od brzine korena polarizacija na potencijalima 0,7V, 0,8, 1, 0,4 i -0,5V.

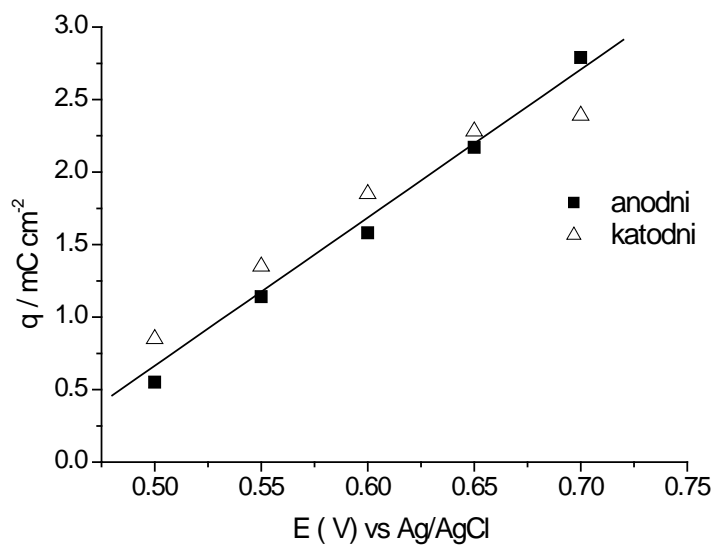


Slika 40a : Ciklovoltamogrami dobijeni za 13XNi 20% u 0,1M NaOH pri različitim brzinama polarizacije
b: Zavisnost jačine struje od brzine korena polarizacija na potencijalima 0,7V, 0,8, 1, 0,4 i -0,5V.

Formiranje i redukcija oksida na 13X-Ni₄₀ je ispitana u oblasti potencijala 0 do +0,8 uz postepeno povećavanje graničnog anodnog potencijala. Rezultati su prikazani na slici 41. Struje formiranja oksida se preklapaju u istom opsegu potencijala tokom anodizacije. Kada je anodni granični potencijal veći od 0,4V dobija se dobro definisan redukcionni pik na oko 0,4V. Ovo ukazuje da je formiran uniforman film hidratisanog oksida (najverovatnije monosloj Ni(II) vrste) na površini elektrode. Kulometrijskom analizom ciklovoltamograma na slici 40 određeni su kapaciteti naelektrisanja i razelektrisanja ove elektrode u zavisnosti od anodnog potencijala. Ova zavisnost je prikazana na slici 42. Zahvaljujući stvarnoj pokrivenosti površine modifikovanim zeolitom, ove vrednosti iznose blizu 75% teorijskog kapaciteta pražnjenja/punjenja za ovu elektrodu (koji iznosi oko 4 mC cm⁻²).

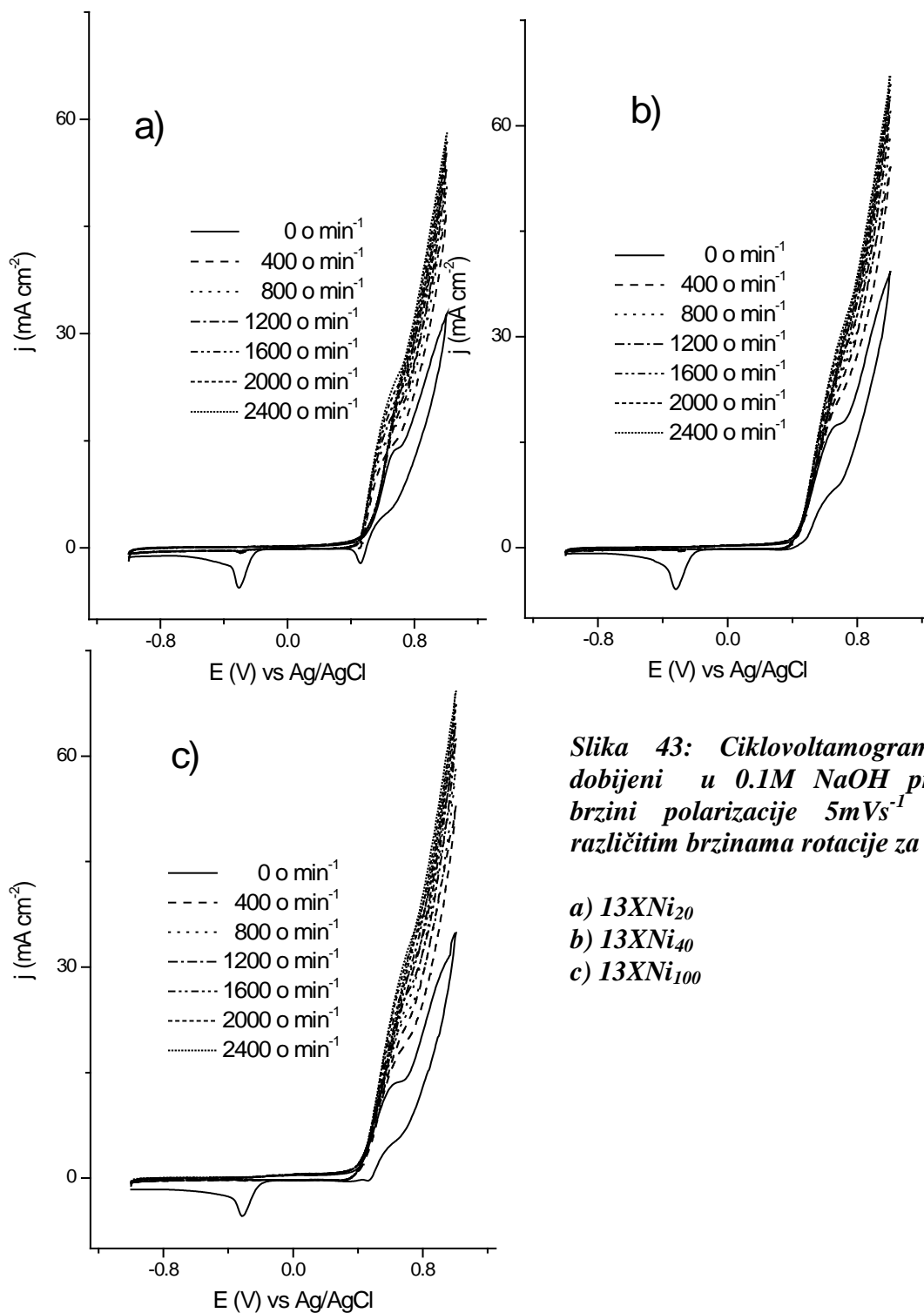


Slika 41: Voltametrijsko ponašanje 13X-Ni₄₀ elektrode u oblasti potencijala formiranja/redukcije oksida u 0,1 M NaOH pri brzini polarizacije 50 mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o min⁻¹.



Slika 42. Faradejski kapacitet 13XNi₄₀ elektrode u 0,1 M NaOH u funkciji anodnog limita u oblasti Ni(OH)₂/NiOOH redoks reakcije

Uzorci su ispitani i metodom rotirajućeg diska. Pošto se javljaju visoke kapacitivne struje usled velike specifične površine uzorka, elektroda je ispitivana pri maloj brzini polarizacije od 5 mVs^{-1} , sa brzinama rotacije u opsegu od 0 do 2400 o min^{-1} . Dobijeni ciklovoltamogrami su predstavljeni na slici 43, dok su na slici 44 dati Levičovi grafici za potencijal $0,7\text{V}$.



Slika 43: Ciklovoltamogrami dobijeni u 0.1M NaOH pri brzini polarizacije 5mVs^{-1} i različitim brzinama rotacije za

- a) 13XNi_{20}
- b) 13XNi_{40}
- c) 13XNi_{100}

U okviru potencijalskog prozora 0,0 do 0,7 V, oksidoredukциони proces $Ni(OH)_2 \Leftrightarrow NiOOH$ se može posmatrati odvojeno od izdvajanja kiseonika. Kao što je i očekivano, proces se ponaša kao proces fazne konverzije, koji napreduje sa povećanjem anodne polarizacije. Pod istim uslovima, gustina struje, na fiksnom potencijalu, pokazuje blago povećanje pri povećanju sadržaja nikla u zeolitu sa 20 na 40%. Dalje povećanje sadržaja nikla do 100% ne daje nikakav efekt. To se može protumačiti kao posledica ograničenja razvoja elektroaktivne površine u porama zeolita, usled čisto geometrijskih efekata, koje je lako pretpostaviti.

Usled porozne strukture korišćenog materijala javljaju se neka ograničenja prenosa mase. Brzina ukupnog procesa je ograničena difuzijom elektroaktivnih vrsta van zeolita, intrazeolitskom difuzijom elektroaktivnih vrsta i prenosom elektrona na elektrodnoj površini. U slučaju elektroda nanesenih u obliku tankog filma, granična struja se može predstaviti jednačinom [92]:

$$\frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{1}{j_D} + \frac{1}{j_f} \quad (64)$$

gde je j_D granična gustina struje kontrolisana difuzijom reaktanata kroz rastvor (tzv. Levičova struja), a j_f je granična gustina struje kontrolisana difuzijom reaktanata u filmu. U slučaju ove reakcije ograničenja ne bi trebalo očekivati ako bi se ove reakcije odvijale na glatkoj elektrodi, zahvaljujući visokoj koncentraciji OH^- jona (0,1M).

Granična gustina struje kontrolisana difuzijom reaktanata kroz rastvor je definisana jednačinom:

$$j_D = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C = B\omega^{1/2} \quad (65)$$

gde je: v kinematička viskoznost, ω ugaona frekvencija, dok je j_f dato relacijom:

$$j_f = \frac{n_e F D_f C_f}{\delta_f} \quad (66)$$

gde su D_f i C_f difuzioni koeficijent i koncentracija OH^- jona u nanesenom filmu. Sledi da je:

$$\frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{\delta_f}{nFD_f C_f} + \frac{1}{B} \omega^{-1/2} = a + b\omega^{-1/2} \quad (\text{Kotecki-Levičova jednačina}) \quad (67)$$

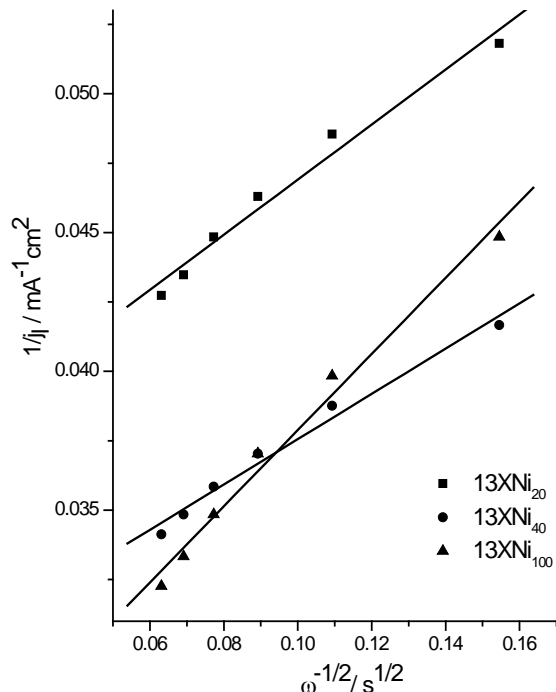


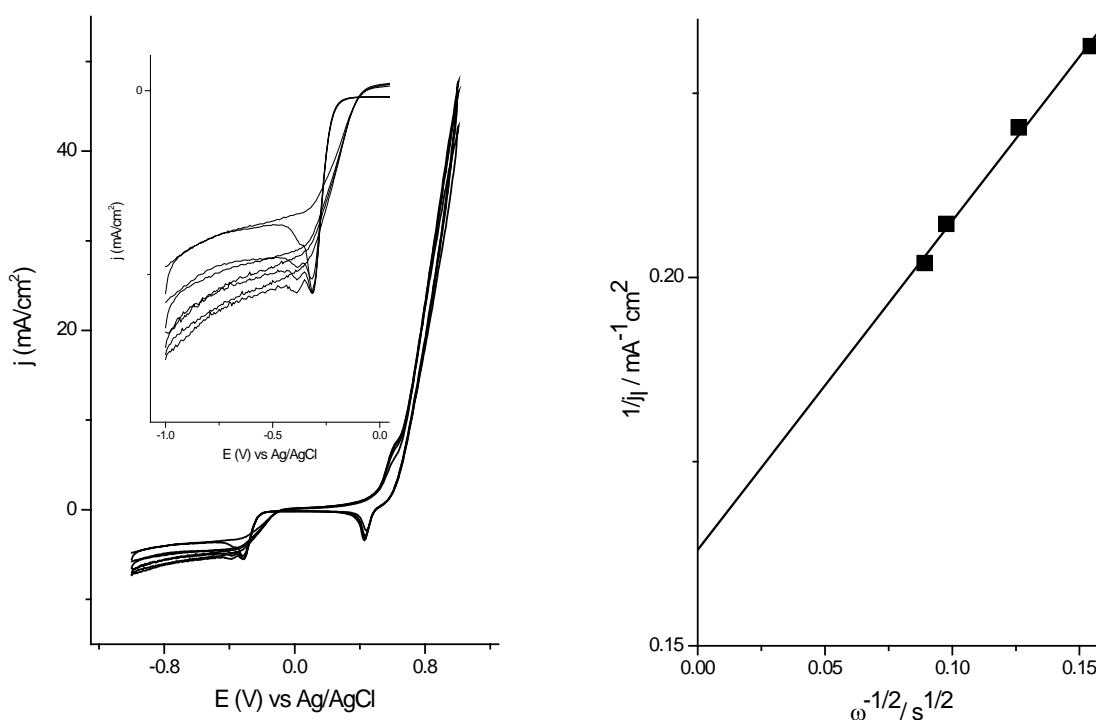
Tabela 7 : Odsecci i nagibi za uzorke sa različitim sadržajem nikla sa datog Kotecki-Levič grafika:

	b	B
13XNi ₂₀	0,099	10,10
13XNi ₄₀	0,081	12,35
13XNi ₁₀₀	0,137	7,30

Slika 44: Zavisnost gustine struje od kvadratnog korena ugaone brzine rotiranja elektrode, pri brzini polarizacije 5 mV s⁻¹, za različite količine nikla na potencijalu 0,7V.

Promena nagiba na Kotecki-Levič grafiku ukazuje na promenu broja elektrona razmenjenih u ispitivanom elektrodnom procesu ili na postojanje mešovityh procesa. Uzorak 13XNi₄₀ ima manji nagib, odnosno veće B, što upućuje na veću količinu razmenjenog naelektrisanja tokom odigravanja procesa na ovom uzorku nego na druga dva. Ova činjenica takođe ide u prilog tvrdnji da se ovde radi o transformaciji α -Ni(OH)₂/ γ -NiOOH, jer je Ni u γ -fazi u višem oksidacionom stanju (+3,67), dok je u β -fazi u nižem oksidacionom stanju (+3).

Redukcija kiseonika. Ako se prilikom polarizacije elektrode u anodnom smeru, dopusti da granični anodni potencijal bude 1V i tada se promeni smer polarizacije, javiće se katodni pik na potencijalu oko -0,5V. Ovaj pik potiče od reakcije redukcije kiseonika i uključuje kiseonik koji je zaostao u kavezima i/ili kanalima zeolita, bilo rastvoren u elektrolitu ili u gasovitom obliku. Na ovo upućuje i činjenica da se ovaj pik značajno smanjuje ukoliko se elektrodarotira

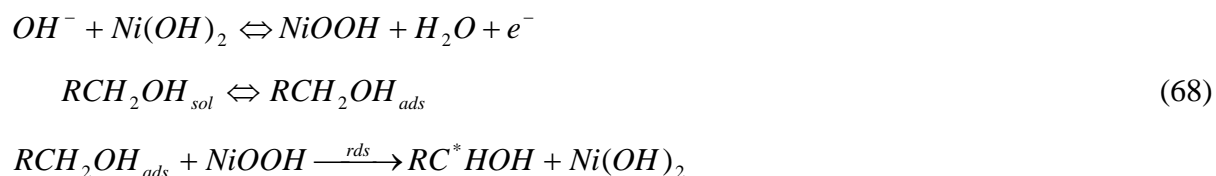


Slika 45a: Ciklovoltamogram $13X-Ni_{20}$ dobijen pomoći rotacione disk elektrode u $0,1M$ $NaOH$ rastvoru zasićenom kiseonikom pri brzini polarizacije 5 mVs^{-1} i brzinama rotacije $400, 600, 1000$ i 1200 o min^{-1} .

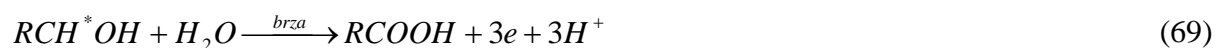
b: Kotecki-Levič grafik voltamograma datih na slici 16a.

Kako bi se dodatno potvrdilo da se radi o redukciji kiseonika, snimljeni su i voltamogrami u rastvoru zasićenom kiseonikom, uz korišćenje rotacione elektrode. Dobijeni voltamogrami su predstavljeni na slici 45. Kao što je i očekivano, umesto pika na $-0,5V$ se javio plato, koji pokazuje izvestan nagib prema osi potencijala. Potpuno horizontalni platoi su inače karakteristični za reakciju redukcije kiseonika na glatkoj platinskoj elektrodi [157]. Za brzinu rotacije elektrode 600 o min^{-1} , dobija se visina strujnog platoa od 5 mA cm^{-2} , koja je za oko 30% veća od strujnog platoa uočenog za glatku platinu u istom rastvoru [157]. Zavisnost struje od brzine rotacije je manje naglašena nego što se to očekuje za difuziono kontrolisane procese. Naime, Kotecki-Levič grafik koji je prikazan na slici 45b, ima mnogo niži nagib nego što bi bio nagib koji bi odgovarao $2e^-$ i $4e^-$ putanji redukcije kiseonika. Osim toga, dobijena prava ne prolazi kroz koordinatni početak. Najverovatnije je da se ove različitosti javljaju usled hrapave prirode zeolitskih elektroda kao i usled otežanog prenosa mase kako za reaktante tako i za produkte. Prenos mase u nanoporoznim (i mezoporoznim) materijalima je kompleksan, tako da su difzioni koeficijenti i viskoznost imaju različite vrednosti od onih koje imaju u rastvoru

Oksidacija metanola. U daljem radu je ispitana reakcija elektrooksidacije metanola na ovim materijalima. Opšti mehanizam oksidacije primarnih alkohola na niklu je predložio Fleischmann [158]:



Oksidacija adsorbovanog intermedijera se dalje odvija na jedan od ova dva načina:



ili



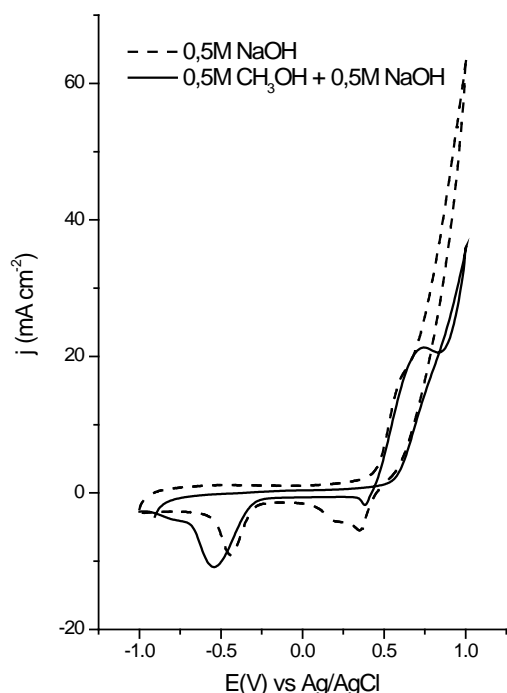
NiOOH je predložen kao elektrokatalizator za ovu reakciju jer se potencijal oksidacije metanola poklapa sa potencijalom nastanka NiOOH. Osim toga, uočeno je da izostaje pik NiOOH redukcije pri katodnoj polarizaciji. Međutim, drugi autori dovode u pitanje ovaj zaključak.

Taraszewska i Roslonek [159] smatraju da molekul metanola ulazi u film nikel-hidroksida gde je oksidovan OH⁻ jonima zarobljenim u filmu. Takođe je uočeno da se vrednost gustine struje oksidacije metanola smanjuje ako se elektroda prethodno ciklira u alkalnom rastvoru; što se duže elektroda ciklira dobijaju se manje gustine struje [160].

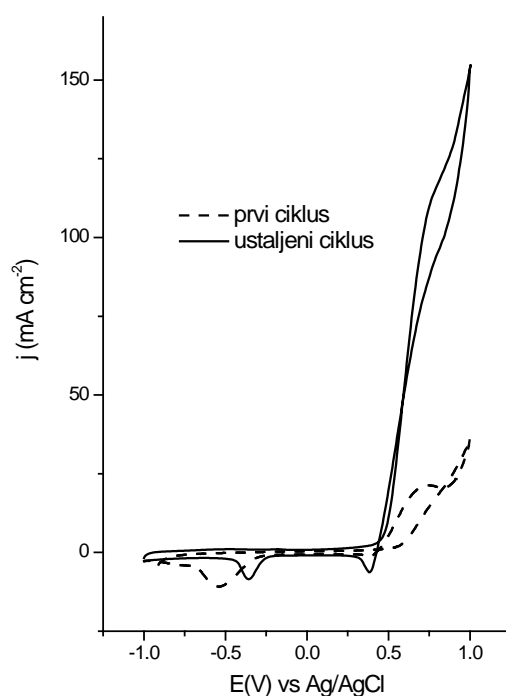
Reakcija elektrooksidacije metanola je ispitana na uzorcima 13XNi₂₀ i 13XNi₁₀₀. Elektroda od uzorka 13XNi₂₀ je ustaljena u 0,5M NaOH, a zatim je sveža elektroda ispitivana u rastvoru metanola. Na slici 46 su uporedo predstavljeni ustaljeni ciklovoltamogram u 0,5M NaOH i prvi ciklovoltamogram u 0,5M CH₃OH + 0,5M NaOH. Uzorak je redukovan u struji vodonika, tako da se u kavezima zeolita nalazi metalni nikel, a ne njegov oksid. Pri prvoj anodnoj polarizaciji nema porasta struje dok se ne dostigne potencijal izdvajanja kiseonika, kada struja naglo počne da raste. Međutim, pri katodnoj polarizaciji javlja se anodni talas na oko 0,7V što upućuje na zaključak da je katalizator reakcije oksid nikla. Sledi katodni pik koji odgovara redukciji nikel – oksida na 0,38V. Prisustvo metanola u rastvoru dovodi do pomeranja potencijala izdvajanja kiseonika ka pozitivnijim vrednostima što je uskladu sa

literaturom [160]. Smatra se da je oksidacija metanola, pod datim eksperimentalnim uslovima, povoljnija reakcija od reakcije izdvajanja kiseonika.

Pri ponovljenom cikliranju dolazi do porasta gustine struje oksidacije metanola. Ustaljene vrednosti se dobijaju nakon 20- 30 ciklusa. Ustaljeni ciklovoltamogram je predstavljen na slici 47, uporedo sa prvim ciklovoltamogramom.



Slika 46: 13XNi₂₀ ustaljeni ciklovoltamogram u 0,5M NaOH (isprekidana linija) i 1. ciklus u 0,5MCH₃OH + 0,5M NaOH (puna linija) pri brzini polarizacije 50 mVs⁻¹ i 600 o min⁻¹.

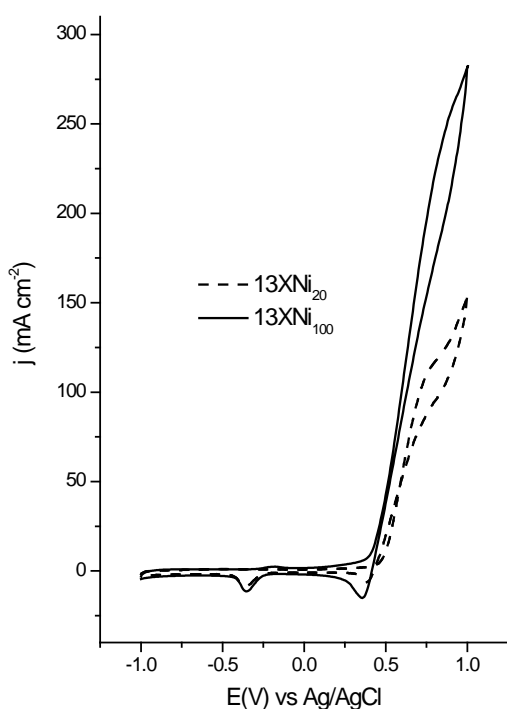


Slika 47: Prvi (isprekidana linija) i ustaljeni (puna linija) ciklovoltamogram 13XNi₂₀ elektrode u 0,5M CH₃ OH + 0,5M NaOH

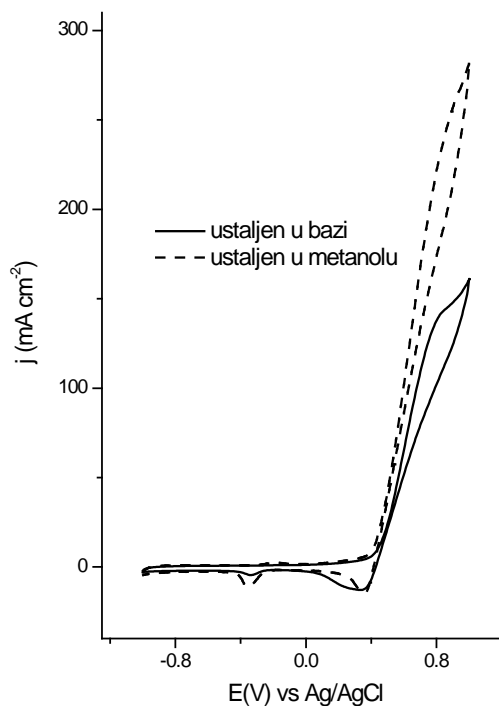
Na slici 48 su uporedo predstavljeni ustaljeni voltamogrami dobijeni u metanolu pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o min⁻¹ za 13XNi₂₀ i 13XNi₁₀₀. Na uzorku sa većim sadržajem nikla oksidacija metanola je pomerena ka nešto nižim potencijalima, a pik redukcije NiOOH je bolje izražen. Gustine struje oksidacije metanola su gotovo dva puta veće na uzorku sa većim sadržajem nikla nego na uzorku sa manjim sadržajem i iznose oko 250 mA cm⁻².

Ako se elektroda prvo ustali u bazi, tako da se omogući formiranje NiOOH u što većoj količini, i zatim se elektroda prenese u rastvor koji sadrži metanol, dobiće se slabiji rezultati

nego kada je elektroda ustaljena u metanolu (slika 49) što je u saglasnosti sa literaturom [159].



Slika 48: Ustaljeni voltamogrami $13XNi_{20}$ (isprekidana linija) i $13XNi_{100}$ (puna linija) u $0,5M CH_3OH + 0,5M NaOH$ pri brzini polarizacije $50mVs^{-1}$ i brzini rotacije $600 o min^{-1}$.



Slika 49: Voltamogrami $13XNi_{100}$ u $0,5M CH_3OH + 0,5M NaOH$, pri brzini polarizacije $50mVs^{-1}$ i brzini rotacije $600 o min^{-1}$. Punom linijom je predstavljen voltamogram uzorka koji je prethodno ustaljen u bazi, a zatim je prenet u rastvor sa metanolom, dok je isprekidanom linijom predstavljen uzorak ustaljen u metanolu.

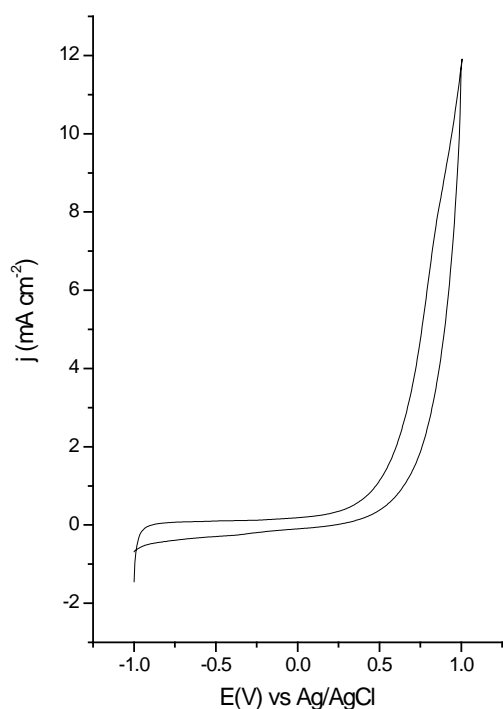
Abdel Rahim et al [160] su ispitivali uticaj debljine nikl oksida na oksidaciju metanola i ustanovili su da što je veća debljina formiranog nikl oksida manja je gustina struje oksidacije metanola. Elektroda ustaljena u bazi pa prenetu u metanol gubi aktivnost, dok elektroda ustaljena u metanolu zadržava aktivnost dobijenu ustaljivanjem. Prema de Souza [146] formirani oksid predstavlja mešavinu $Ni(OH)_2$ i $NiOOH$ sa slojem $NiOOH$ na površini. Prilikom redukcije oksida površinski sloj $NiOOH$ se potpuno redukuje dok se $NiOOH$ uronjen u $Ni(OH)_2$ samo delimično redukuje. Pik redukcije $NiOOH$ je oštiri u rastvoru koji sadrži metanol nego u čistoj bazi. Pik redukcije $NiOOH$ u metanolu na elektrodi koja je ustaljena u bazi više podseća na pik redukcije koji se dobija u odsustvu metanola. Ovo je možda dokaz da u elektrooksidaciji metanola učestvuje samo površinski $NiOOH$, ali ne i onaj uronjen u sloj

oksida. Time bi se odbacila pretpostavka da molekul metanola ulazi u film nikel-hidroksida
gde je oksidovan OH⁻ jonima zarobljenim u filmu

2) ZEOLIT 13X MODIFIKOVAN PLATINOM - 13XPt₁₀

Platina je najefikasniji elektrokatalizator za ubrzavanje reakcija u gorivnim ćelijama, oksidaciju vodonika i redukciju kiseonika. Međutim, katalizator od čiste Pt ne bi bio isplativ zbog visoke cene ovog metala. Stoga se traže načini da se smanji količina platine koja bi bila korišćena u ovakvim katalizatorima.

Polikristalna platinska elektroda je detaljno ispitivana kako u kiselim tako i u alkalnim rastvorima. Stoga je lako izvršiti identifikaciju procesa koji se odvijaju na elektrodi od zeolita modifikovanog platinom. Na slici 50 je predstavljen voltamogram 13XPt₁₀ elektrode snimljen u 0,1M NaOH pri brzini polarizacije 5 mVs⁻¹ i u oblasti potencijala -1 do +1 V vs Ag/AgCl.



Slika 50: Ciklovoltamogram 13XPt₁₀ dobijen u 0,1M NaOH pri brzini polarizacije 5 mV/s, nakon ustaljivanja.

Voltamogram je snimljen nakon 30 ciklusa ustaljivanja elektrode u datom elektrolitu pri brzini polarizacije 50 mV/s i brzini rotacije 10 o/s. Ovo je u suštini oblast potencijala kada platina predstavlja blokirajuću elektrodu, jer nema termodinamički dozvoljenih faradejskih procesa. Na potencijalu -1V se javljaju struje izdvajanja vodonika a na potencijalu +0.25V počinje formiranje oksida i izdvajanje kiseonika. Vertikalni razmak između anodne i katodne grane polarizacije je prisutan i pri ovako malim brzina polarizacije usled velike specifične površine ispitivanog materijala.

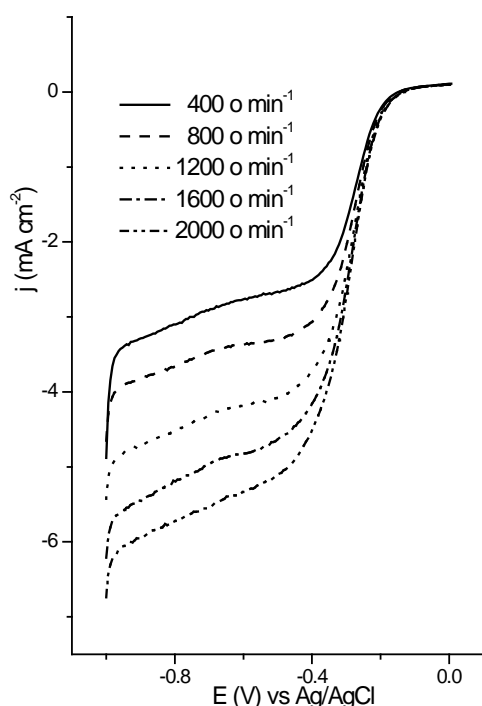
Treba napomenuti da literatura obiluje radovima koji se bave platinskom elektrodom u alkalnim rastvorima

[60,63,161,162-164]. U ovoj oblasti potencijala platinska polikristalna elektroda kao i platinske elektrode sa dobro definisanim kristalografskim ravnima pokazuju niz pikova. Proces adsorpcije/desorpcije vodonika se dešava u oblasti potencijala $-0,95V < E < -0,6V$, nakon čega sledi proces površinske oksidacije na potencijalima $-0,4V < E < 0,1V$, praćena izdvajanjem kiseonika na većim anodnim potencijalima.

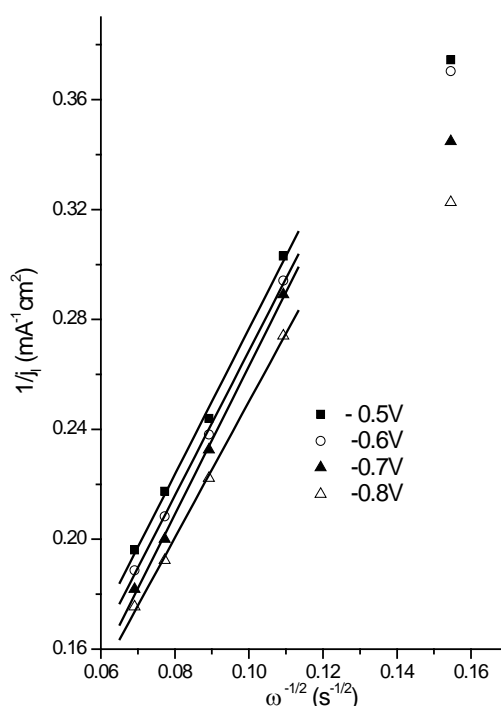
Elektrokatalitička svojstva platinisanog zeolita su ispitana u nekoliko reakcija.

Redukcija kiseonika Na slici 51a su predstavljeni voltamogrami dobijeni za 13XPt₁₀ elektrodu u 0,1M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom, pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹ i različitim brzinama rotacije. Na slici 51b je predstavljen Kotecki-Levič grafik dobijen na osnovu ovih podataka.

Na -0,5V struja-napon kriva pokazuje linearnu zavisnost, koja ima izvestan nagib prema osi potencijala. Potpuno horizontalni platoi su, inače, karakteristični za reakciju redukcije



Slika 51a: Voltamogram na rotirajućoj 13XPt₁₀ elektrodi u 0.1M NaOH zasićen kiseonikom, 5 mVs⁻¹, pri različitim brzinama rotacije.



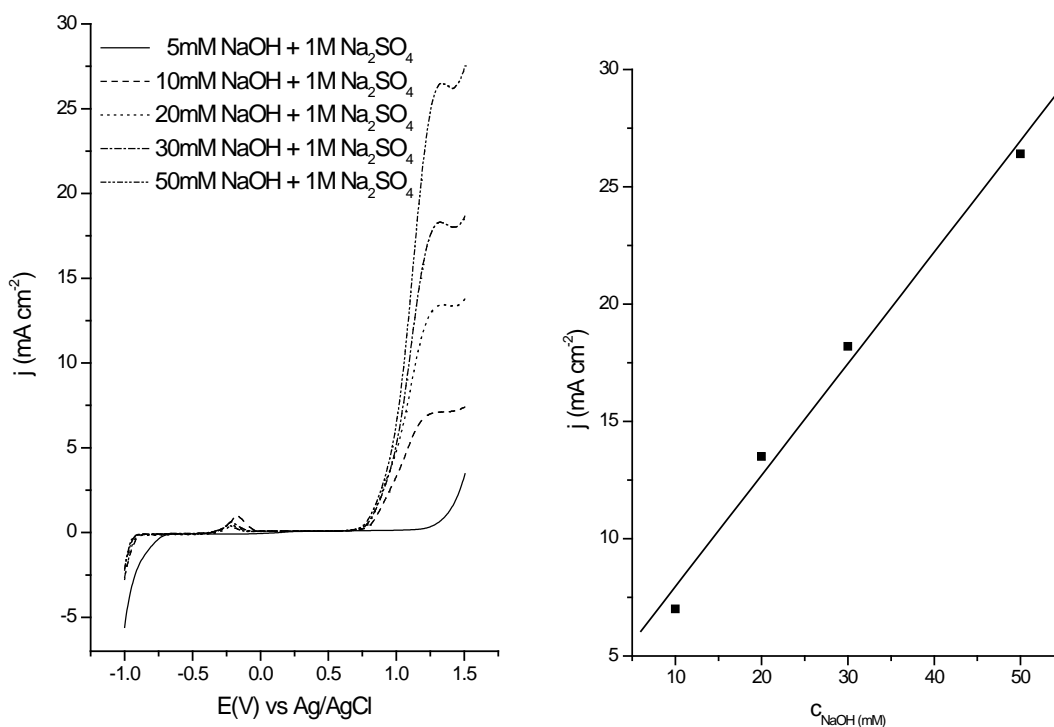
Slika 51b: Grafik Kotecki – Levič za redukciju kiseonika na 13XPt₁₀ u 0.1M NaOH zasićen kiseonikom na nekoliko potencijala.

kiseonika na glatkoj platinskoj elektrodi [41]. Na osnovu nagiba na Kotecki-Levič grafiku dobija se vrednost za B koja iznosi oko 0,5 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2}. Teorijska vrednost B iznosi 0,436 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2} za 4e⁻ redukciju kiseonika i polovinu ove vrednosti za 2e⁻ redukciju. Odstupanje od teorijske vrednosti za 4e⁻ mehanizam redukcije kiseonika je verovatno posledica difuzionih ograničenja uslovljenih zeolitskim kavezom.

Oksidacija hidrosilne grupe. Elektrokatalitičke osobine zeolita modifikovanog platinom su ispitane i na reakciji oksidacije hidrosilne grupe. Međutim, prethodno su urađena referentna merenja na polikristalnoj platinskoj elektrodi i ispitan je uticaj nafiona na kinetiku reakcije. Ovo ispitivanje je bilo neophodno pošto je nemoguće postaviti prah na površinu elektrode bez polimera. Nafion je katjonski-izmenjiv polimer koji se koristi u

elektrohemijskim sistemima zbog svoje selektivnosti, hemijske i termalne stabilnosti i visoke protonске provodljivosti. Uticaj nafiona na kinetiku redukcije kiseonika [48-50] i anodnu oksidaciju vodonika [46,47] je detaljno ispitan zbog primene nafionskih membrana u gorivim ćelijama. Uticaj nafiona na kinetiku drugih elektrohemijskih reakcija je retko ispitan [165].

Prilikom ispitivanja ove reakcije kao inertan elektrolit je korišćen 1M Na₂SO₄, dok je NaOH dodavan u koncentracijama 5 – 50 mM. Voltamogrami dobijeni za čistu polikristalnu platinsku elektrodu u ovim rastvorima, u oblasti potencijala između reakcija izdvajanja vodonika i kiseonika, pri brzini polarizacije 50 mVs⁻¹ i brzini rotacije 10 o min⁻¹ su dati na slici 52(levo).



Slika 52: Voltamogrami polikristalne Pt elektrode u 5, 10, 20, 30 i 50 mM NaOH + 1M Na₂SO₄, pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹, i brzini rotacije 600 o min⁻¹ (levo); Zavisnost jačine struje na potencijalu pika na 1,3V od koncentracije NaOH (desno).

Nakon oblasti izdvajanja vodonika nema karakterističnih pikova adsorpcije/desorpcije vodonika. Oksidacija adsorbovanog hidroksidnog jona, u slučaju kada je osnovni elektrolit Na₂SO₄ koncentracije 1M, vidljiva je tek pri koncentraciji NaOH od 10mM i većim. Reakcija počinje na potencijalu 0,75V, gde počinje brz porast struje sa platoom na 1,25V. Na potencijalu 1,55V počinje izdvajanja kiseonika koja dalje izaziva ponovni, nagli rast struje. Kako bi se dobila jasna slika prikazane su samo anodne grane polarizacije. Pri većim

koncentracijama baze, 30 i 50 mM NaOH, plato oksidacije hidroksilnog jona pokazuje naznake pika što je posledica stvaranja većeg koncentracionog gradijenta nego u slučaju manjih koncentracija. Početni potencijal za reakciju izdvajanja vodonika u 5mM NaOH+1M Na₂SO₄ je -0,72V, dok je taj potencijal u rastvorima u kojima se uočljiva oksidacija hidrosilnog jona pomena ka nižim potencijalima za 0,16V. Potrebni su negativniji potencijali da bi se redukovao oksid nastao tokom anodne polarizacije.

Ustanovljena je linearna zavisnost gustine struje pika na 1,3V od koncentracija NaOH:

$$j_p = 3,208 + 0,475 * C_{\text{NaOH}} \quad (r=0.999396) \quad (71)$$

pri čemu je gustina struje u jedinicama mA cm⁻², dok je koncentracija izražena u jedinicama mmol dm⁻³.

U rastvorima sa dodatim inertnim elektrolitom, granične struje stacionarnog stanja zavise od koncentracije inertnog elektrolita, jer difuzioni koeficijent elektroaktivnih vrsta varira i sa jonskom jačinom i sa viskozitetom sredine [69,70].

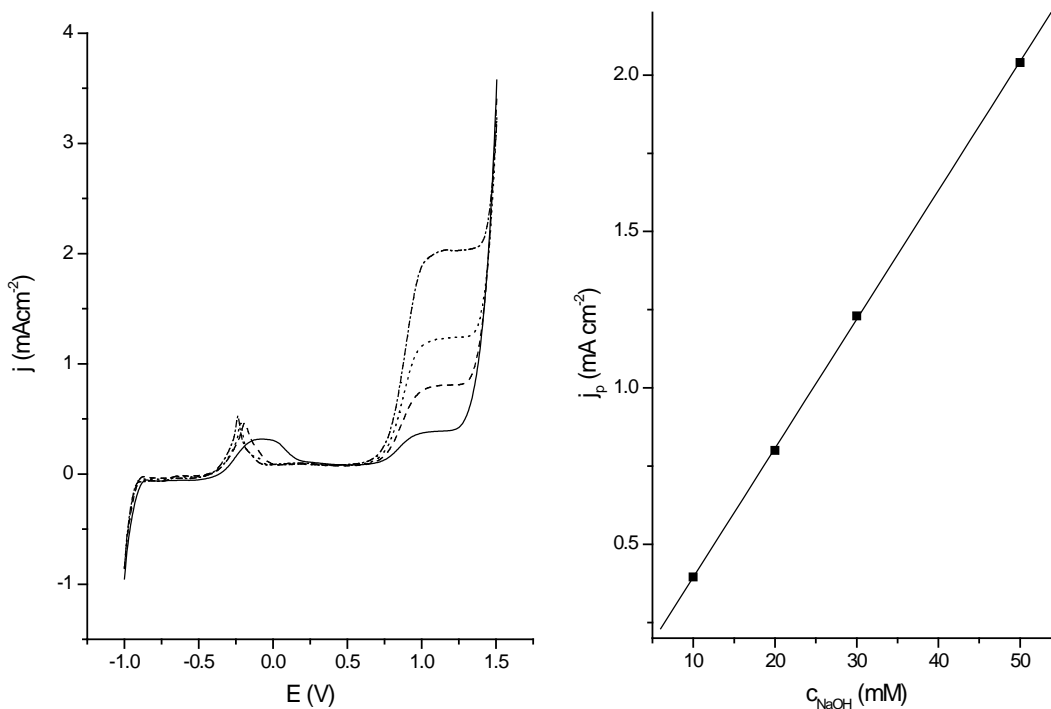
Na slici 53 su dati voltamogrami dobijeni pod istim uslovima za polikristalnu platinsku elektrodu prekrivenu filmom nafiona. Nafionom prekrivena elektroda i čista elektroda daju slične voltamograme izuzev što je visina difuzionog platoa manja u prisustvu nafiona.

Kad je elektroda prekrivena Nafionom sigmoidalni talas je jasno definisan na intervalu potencijala od oko 400mV pri svim korišćenim koncentracijama, dok se plato na čistoj platini sužava sa povećanjem koncentracije baze usled pomeranja potencijala reakcije izdvajanja kiseonika ka negativnijim potencijalima. Početni potencijal reakcije oksidacije hidroksilne grupe je na elektrodi prekrivenoj nafionom pomena za oko 100 mV ka negativnim potencijalima. Potencijal reakcije izdvajanja kiseonika se na ovoj elektrodi pomera ka pozitivnijim vrednostima sa porastom koncentracije baze. Signal je stabilan i reproduktivan za razliku od signala na čistoj platini.

Ustanovljena je linearna zavisnost gustine struje platoa na 1,3V od koncentracija NaOH:

$$j_p = -0,01714 + 0,04151 * C_{\text{NaOH}} \quad (r=0.99994) \quad (72)$$

Signal je stabilan čak i pri većim koncentracijama baze što povećava detekcioni limit metode.

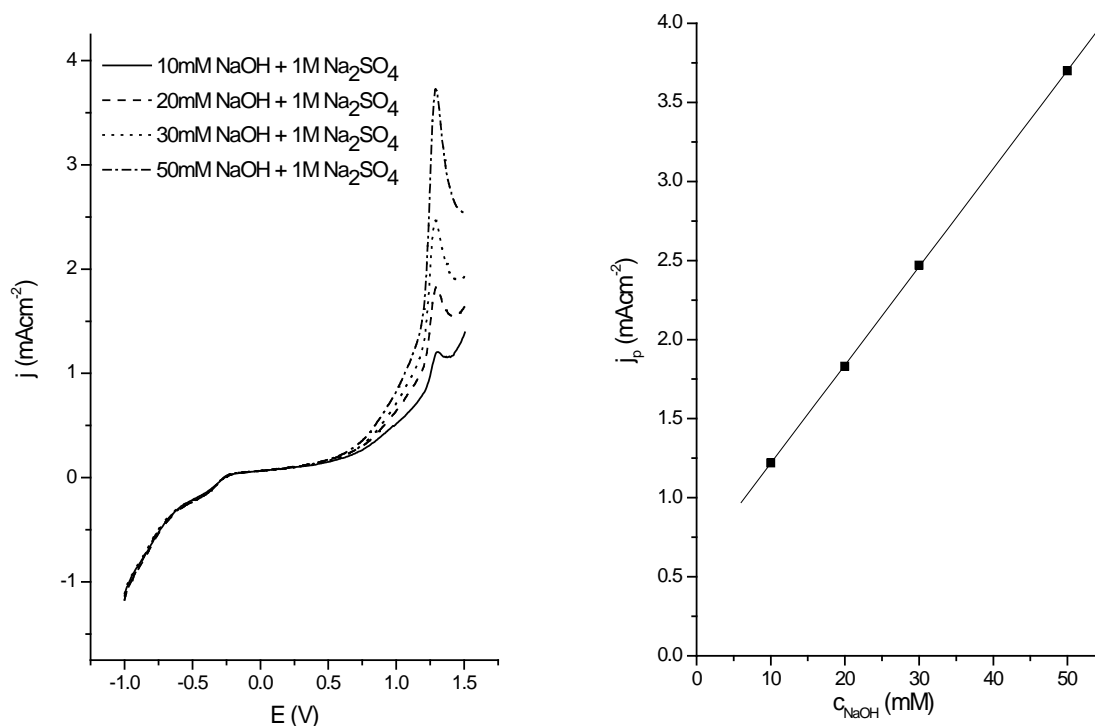


Slika 53: Voltamogrami polikristalne Pt elektrode u 5, 10, 20, 30 i 50 mM NaOH + 1M Na₂SO₄, pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹, i brzini rotacije 600 o min⁻¹ (levo); Zavisnost jačine struje na potencijalu pika na 1,3V od koncentracije NaOH (desno).

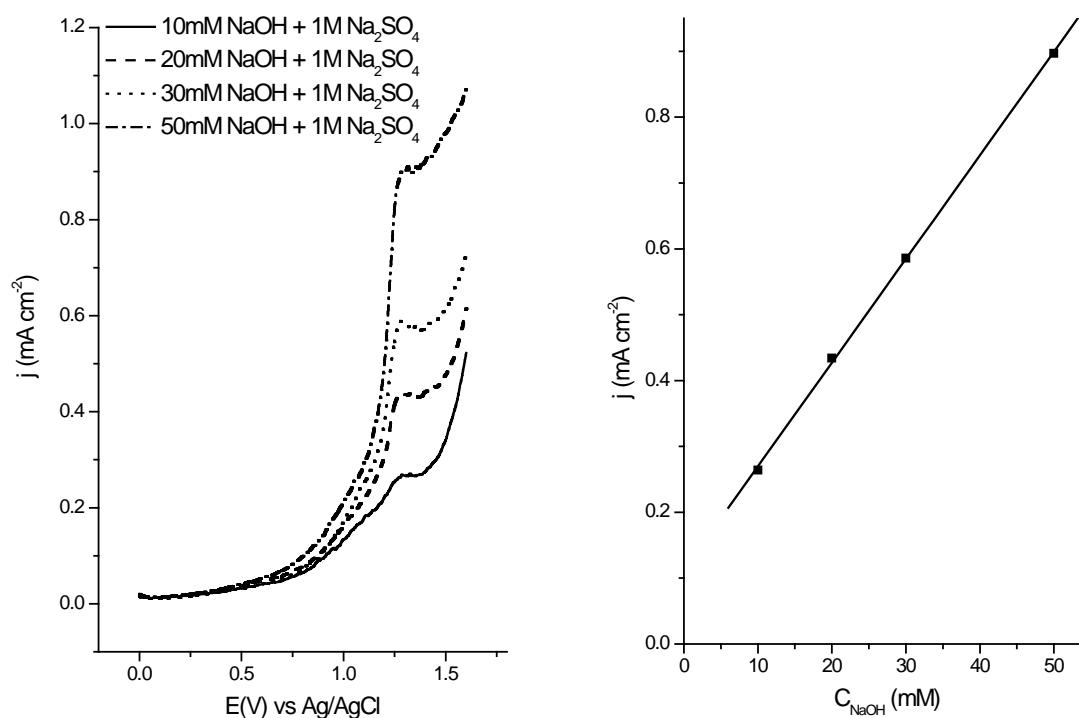
Voltamogrami dobijeni za 13XPt₁₀ elektrodu su dati na slici 54. Kad se kao elektrodni materijal koristi zeolit modifikovan platinom početni potencijal za reakciju oksidacije hidroksilnog jona je na oko 0,5V. Maksimum struje sa jasno izraženim pikom se postižu na oko 1,3 nakon čega sledi kratak plato. Kod ovog elektrodnog materijala se visoki koncentracioni gradijenti postižu i pri manjim koncentracijama nego kod platinske elektrode, što je karakteristika zeolitnog materijala. Naime, metal se nalazi u kavezima zeolita u kojima difuzijom dospeva određena količina elektrolita. Nakon dostizanja potencijala na kome se odvija reakcija dolazi do naglog osiromašenja prielektrodnog sloja elektroaktivnom supstancom koji ne može biti nadonađen brzo usled dodatne difuzije kroz zeolitske kaveze. Ustanovljena je linearna zavisnost gustine struje pika na 1,3V od koncentracija NaOH:

3

$$j_p = 0,597 + 0.062 \cdot C_{NaOH} \quad (r=0.99989) \quad (71)$$



Slika 54: Voltamogrami 13XPt₁₀ elektrode u 10, 20, 30 i 50 mM NaOH + 1M Na₂SO₄, pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹, i brzini rotacije 600 o min⁻¹ (levo); Zavisnost jačine struje na potencijalu pika od koncentracije NaOH (desno).

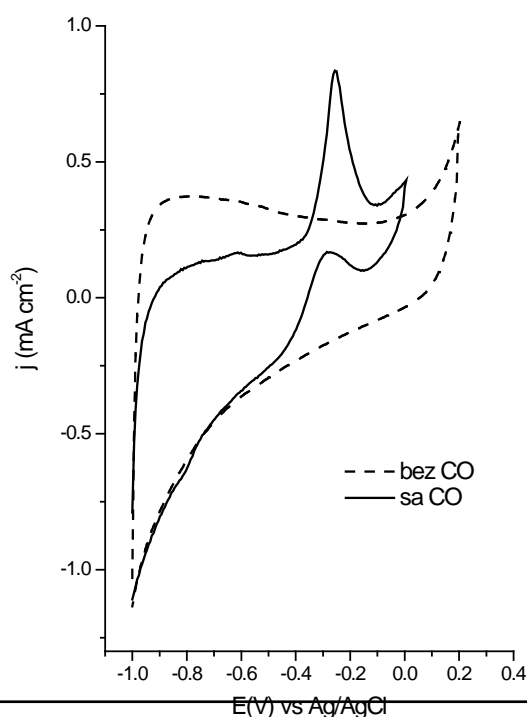


Slika 55: Voltamogrami 13XPt₁₀ elektroda u 10, 20, 30 i 50 mM NaOH + 1M Na₂SO₄, pri brzini polarizacije 2mVs⁻¹, i brzini rotacije 600 o min⁻¹ (levo); Zavisnost jačine struje na potencijalu pika od koncentracije NaOH (desno).

Ukoliko se vrši cikliranje od 0,0V do 1,5V dolazi do gubljenja pika adsorpcije hidroksilne grupe. Pik je reproduktivan samo ako se vrši cikliranje od negativnih potencijala na kojima se potpuno redukuju oksidi nastali u prethodnom ciklusu, ili se izvrši prethodna katodizacija elektrode na -1V. Na slici 55 su prikazana viltamogrami dobijeni za elektrodu 13XPt₁₀ snimani brzinom polarizacije 2 mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o min⁻¹, pri čemu je elektroda prethodno držana na potencijalu -1 V u trajanju od 90s. I u ovom slučaju je dobijena linearna zavisnost:

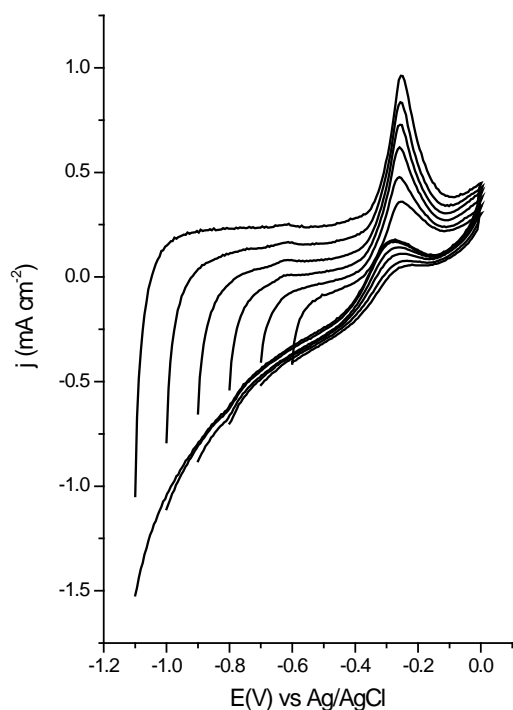
$$j_p = 0,112 + 0.0157 * C_{NaOH} \quad (r=0.9998) \quad (74)$$

Oksidacija ugljen monoksida. Reakcija elektrooksidacije CO u alkalnoj sredini na platinisanom zeolitu je vršena u rastvoru NaOH koncentracije 0,5M. Prvo ispitano ponašanje ovog materijala u osnovnom elektrolitu. Ciklovoltamogram 13XPt₁₀ u 0,5M NaOH snimljen pri brzini polarizacije 20mVs⁻¹ brzini rotacije 600 o min⁻¹ je prikazan na slici 56. Ciklovoltamogram je snimljen nakon ustaljivanja pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o min⁻¹. Nakon oblasti izdvajanja i adsorpcije vodonika sledi oblast na kojoj nema vidljivih pikova dok na 0,2V ne započne formiranje oksida. U ovoj oblasti bi, prema literaturi, platinska elektroda u alkalnom rastvoru trebala da pokaže reverzibilan pik, koji bi trebao da odgovara adsorpciji OH⁻. Međutim, zbog kapacitivnih struja koje su visoke i pri malim brzinama polarizacije usled visoke specifične površine uzorka, nije moguće uočiti pomenuti pik. Zatim je uveden CO (kao 5% CO u Ar) kontinualno, pri čemu je elektroda



Slika 56: Ciklovoltamogram 13XPt₁₀ u 0,5M NaOH bez i sa uvođenjem CO u rastvor, snimano pri brzini polarizacije od 5 mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o/min. CO je uveden kontinualno, kao gasna smeša 5%CO u Ar. Stacionarni voltamogrami su snimljeni nakon ustaljivanja u 0,5M NaOH pri brzini polarizacije od 50mVs⁻¹ i brzini rotacije od 600 o min⁻¹.

ciklirana pri brzini polarizacije 50mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o/min . Nakon ustaljivanja snimljen je ciklovoltamogram pri brzini polarizacije 20mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} (slika 58). Usled visokog afiniteta platine ka CO, elektrooksidacija vodonika je potisnuta u prisustvu ugljen monoksida u rastvoru, pa su struje u oblasti adsorpcije i oksidacije vodonika manje nego u slučaju alkalnog rastvora bez prisustva CO. Na potencijalu $-0,25\text{V}$ vidi se anodni pik elektrooksidacije CO, nakon čega sledi formiranje oksida. Pri polarizaciji u katodnom smeru javlja se još jedan anodni pik na $-0,28\text{V}$. Vrednost gustine struje oksidacije CO iznosi oko $0,9\text{ mA cm}^{-2}$. Položaj i visina pika zavise od pH rastvora, kao i od strukture platinske elektrode, tj. da li je polikristalna ili dobro definisanih kristalografskih ravni. Couto et al. su za polikristalnu platinu u $0,1\text{M NaOH}$ dobili vrednost oko $300\mu\text{A cm}^{-2}$ pri 20 mVs^{-1} [166]. Pik elektrooksidacije CO je pomeren ka negativnijim potencijalima u alkalnim rastvorima u odnosu na kisele za oko 100 mV . U kiselim rastvorima visina pika pri brzini polarizacije 20mVs^{-1} iznosi oko $600\mu\text{A cm}^{-2}$. Međutim, ukoliko se koristi rotirajuća elektroda mogu se dobiti značajno veće gustine struja. Gasteiger et al [74] su na polikristalnoj Pt elektrodi u $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ koja miruje dobijali vrednosti struje pri 20 mVs^{-1} od oko $75\mu\text{A cm}^{-2}$. Međutim, pri primeni brzine rotiranja elektrode od 10 o/s dobijali su vrednosti gustine struje oko 1 mA cm^{-2} .

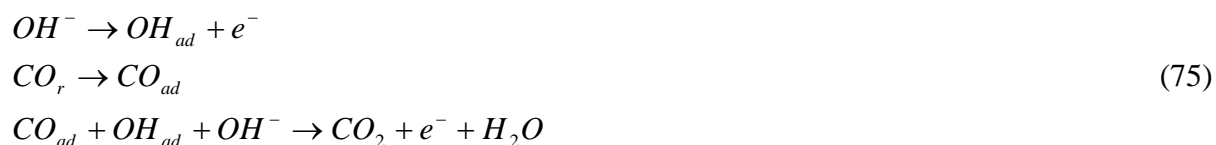


Slika 57: Ciklovoltamogram 13XPt₁₀ u 0,5M NaOH sa uvođenjem CO u rastvor, snimano pri brzini polarizacije od 20 mVs^{-1} i 600 o min^{-1} . Uticaj katodnog limita.

Takođe, je primećeno da katodni limit ima značajan uticaj na visinu pika (slika 57). Sa pomeranjem katodnog limita ka negativnijim potencijalima dobijaju se veće gustine struje oksidacije ugljen monoksida. Jiang et al [167] su, ispitujući oksidaciju CO adsorbovanog na paladijumu koji je smešten u kavezu Y zeolita, došli do sličnog rezultata. Ustanovili su da oksidacija adsorbovanog CO zavisi od graničnog katodnog potencijala, E_k . Ako je $E_k = -0,7\text{V vs SCE}$ vrednosti struje na potencijalu pika će se ustaliti, dok će opadati ako je E_k pozitivniji. Na osnovu ovih rezultata je zaključeno da je oksidacija CO_{ads} u šupljinama zeolita spor proces i da je moguće postići ravnotežu $\text{CO}_{\text{ads}} \Leftrightarrow \text{CO}_2$

ukoliko se cikliranje vrši do dovoljno niskog potencijala na kome je moguća brza redukcija CO₂.

Brojni radovi [168-171] su pokazali da elektrohemijaska oksidacija CO na Pt sledi Langmir – Hinšelvudov mehanizam između adsorbovanog CO i kiseoničnih vrsta. Uglavnom se smatra da je ova kiseonična vrsta adsorbovana OH, koja u kiselim rastvorima potiče od oksidativnog razlaganja vode, dok u alkalnim potiče od OH⁻ razelektrisanja. U alkalnim rastvorima mehanizam elektrooksidacije CO izgleda ovako:



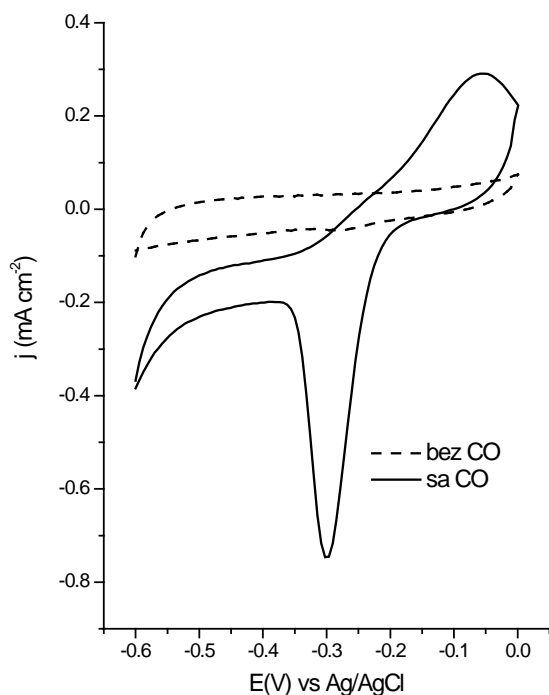
Na osnovu ovog reakcionog mehanizma brzina oksidacije CO je određena stepenom pokrivenosti površina sa CO_{ad} i OH_{ad}, kao i verovatnoćom interakcije ove dve vrste.

Takođe je ustanovljeno [157] da adsorpcija OH u alkalnim rastvorima počinje na potencijalima duboko u vodoničnoj oblasti. Ukoliko se CO uvodi kontinualno (kao što je to slučaj sa anodnim katalizatorima u gorivnim ćelijama) pokrivenost površine ugljenmonoksidom će biti očuvana i sprečavaće nukleaciju OH_{ads}. Proširivanje katodnog limita omogućava adsorpciju OH u dovoljnoj količini da ubrza datu reakciju.

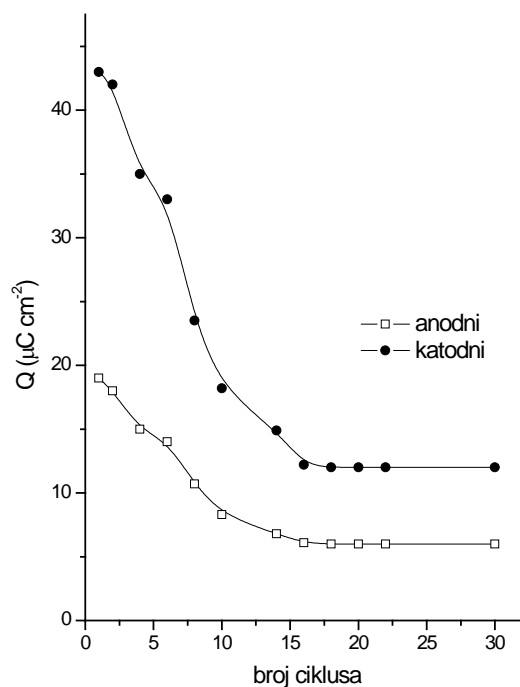
Ispitivanjem procesa adsorpcije/desorpcije CO na zeolitima ustanovljeno je da se na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku ugljen monoksid jako adsorbuje u porama i na Luisovim kiselim centrima u NaX zeolitu. Kamble et al [172] su pokazali da će, ako je prisutan rutenijum u porama zeolita, doći do dodatne adsorpcije CO na metalnim centrima. Ugljen monoksid adsorbovan na Luisovim kiselim centrima i na rutenijumu će se oksidovati do CO₂ pri zagrevanju. CO adsorbovan u porama će se delimično desorbovati, a deo će difundovati do aktivnih centara gde će biti oksidovan do CO₂. Rakić et al [173,174] su pokazali da se na sobnoj temperaturi CO na zeolit adsorbuje sa malim stepenom pokrivenosti. Tokom adsorpcije dolazi do disproporcioniranja CO, tako da se deo oksiduje do CO₂, uz depoziciju ugljenika na površini zeolita. Takođe su pokazali da se deo CO i deo formiranog CO₂ mogu lako desorbovati sa zeolita tipa FAU pomoću toka inertnog gasa na sobnoj temperaturi.

Imajući u vidu ove rezultate bilo bi poželjno proveriti elektrooksidaciju ugljen monoksida na polaznom zeolitu 13X. Stoga je netretirani zeolit nanet na elektrodu od staklastog ugljenika na isti način kao i zeoliti impregnirani metalom. Stacionarni voltamogram u 0,5M NaOH,

dobijen nakon višestrukog cikliranja u bazi, je snimljen pri brzini polarizacije 10mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} i prikazan je na slici 58 (isprekidana linija). Zatim je u ćeliju kontinualno uveden CO i nastavljeno je sa cikliranjem. Na slici je prikazan prvi voltamogram dobijen u prisustvu ugljen monoksida (puna linija). Usled adsorpcije CO na niskim



Slika 58: Ciklovoltamogram 13X u 0,5M NaOH bez i sa uvodjenjem CO u rastvor, snimano pri brzini polarizacije od 10 mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} .



Slika 59: Faradejski kapacitet oksidacije/redukcije CO na 13X elektrodi u 0,5 M NaOH u funkciji broja ciklusa.

potencijalima struje u oblasti adsorpcije i oksidacije vodonika su manje nego u slučaju alkalnog rastvora bez prisustva CO. Na potencijalu $-0,05\text{V}$ vidi se anodni pik elektrooksidacije CO. Pri polarizaciji u katodnom smeru dobija se redukcionni pik na $-0,3\text{V}$. Sa porastom broja ciklusa dolazi do postepene deaktivacije elektrode što je ilustrovano slikom 59 na kojoj su prikazane vrednosti gustine naelektrisanja za anodni i katodni pik u funkciji broja ciklusa. Vrednosti gustine naelektrisanja su dobijene integraljenjem voltamograma u određenim oblastima potencijala. Gustina naelektrisanja redukcionnog pika je dva puta veća od gustine naelektrisanja anodnog pika. Ovaj odnos je očuvan tokom cikliranja elektrode.

Za razliku od platinisanog zeolita, netretirani zeolit pokazuje redukcionni pik, koji potiče od redukcije ugljen dioksida formiranog tokom anodne polarizacije. Na osnovu ove razlike može se zaključiti da je ugljen dioksid nastao na polaznom zeolitu ostao adsorbovan tako da je bio dostupan za redukciju tokom katodne polarizacije, dok je kod platinisanog zeolita formirani

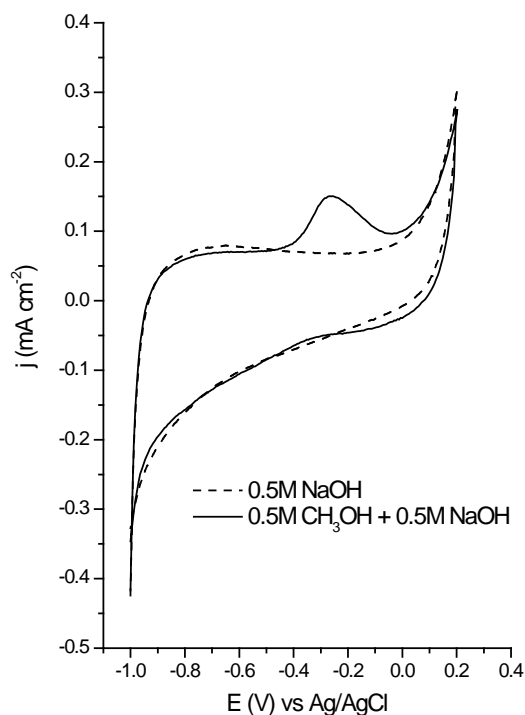
ugljen dioksid odlazio difuzijom u rastvor. Na osnovu zavisnosti gustine naelektrisanja od broja ciklusa može se zaključiti, ukoliko prihvatimo da se proces elektrooksidacije CO na netretiranom zeolitu odvija po Langmir-Hinšelvudovom mehanizmu, da se sav CO₂ nastao tokom anodne polarizacije redukovao tokom katodne polarizacije. Međutim, ne reaguju svi adsorbovani molekuli CO, tako da tokom cikliranja dolazi do postepene deaktivacije elektrode.

Oksidacija metanola. U daljem radu je ispitana elektrooksidacija metanola na platinisanom zeolitu iz istog osnovnog elektrolita, 0,5 M NaOH.

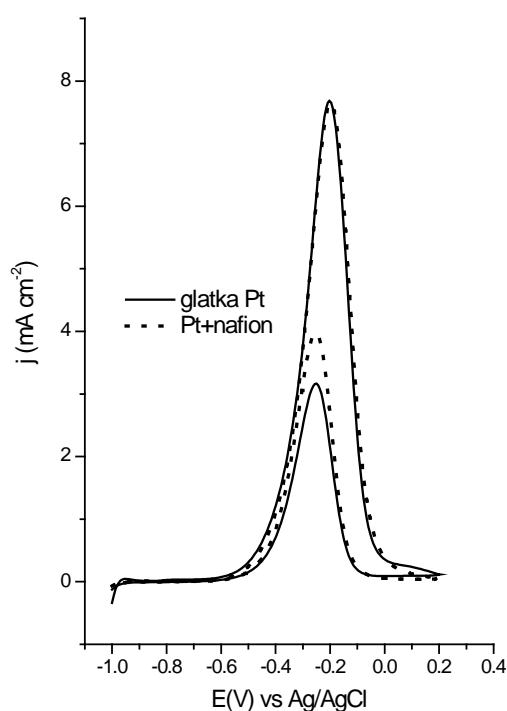
Ukupna oksidacija metanola u alkalnim rastvorima se može predstaviti na sledeći način:



Na slici 60 je dat ciklovoltamogram 13XPt₁₀ u 0,5M CH₃OH + 0,5M NaOH. Uporedo je prikazan i voltamogram dobijen u 0,5M NaOH pri istim uslovima. Voltamogrami su snimljeni pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹ nakon ustaljivanja. Ciklovoltamogram snimljen u



Slika 60: Ciklovoltamogram 13XPt₁₀ u 0,5M NaOH i u 0,5M CH₃OH + 0,5MNaOH, brzina polarizacije 5 mVs⁻¹ (nakon ustalivanja).



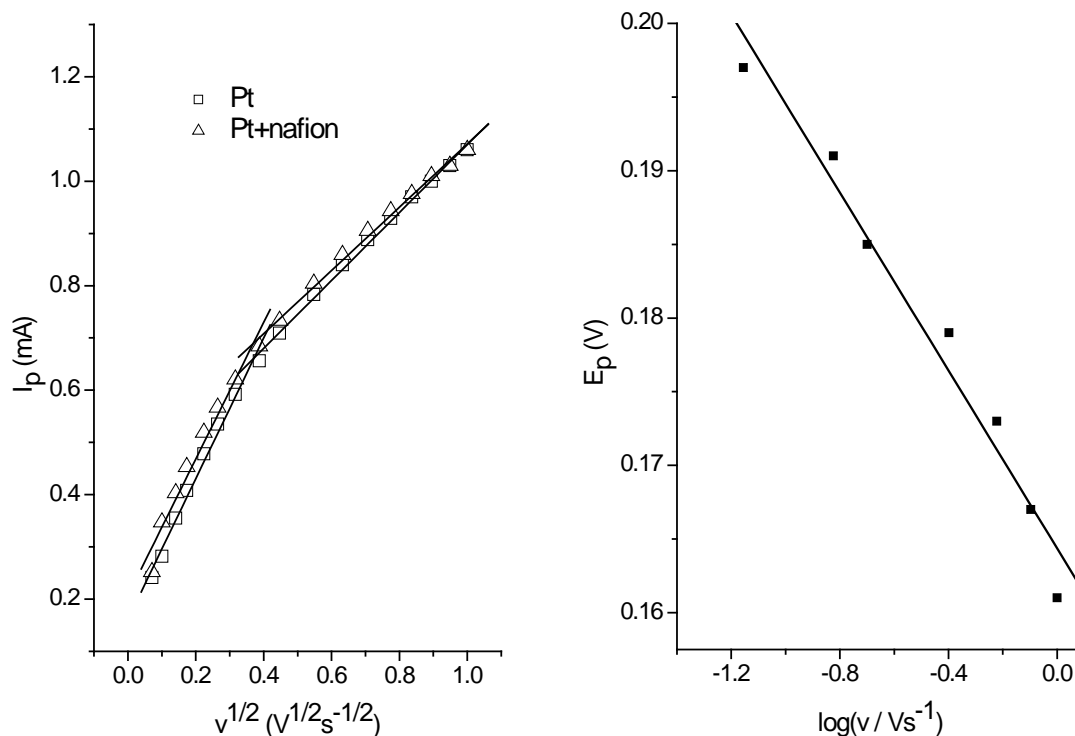
Slika 61: Ciklovoltamogram polikristalne platinske elektrode, čiste i prekrivene nafionom u 0,5M CH₃OH + 0,5MNaOH, snimljen pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹.

rastvoru koji sadrži metanol na $-0,27V$ pokazuje anodni pik. Anodni pik pri katodnoj polarizaciji nije prisutan ali je moguće i da je prekriven visokim kapacitivnim strujama. Pik je pomeren ka negativnim vrednostima potencijala za oko $50mV$ u odnosu na pik dobijen na polikristalnoj platini. Dobijena gustina struje pika iznosi oko $0,15mA\ cm^{-2}$, što je značajno manje od struja koje se dobijaju na polikristalnoj platini i reda su veličine $mA\ cm^{-2}$. Literaturni podaci ukazuju da je glatka platina aktivnija u reakciji oksidacije metanola nego dispergovana platina [175]. Yahikozawa et al [176]su prilikom depozicije platine na staklasti ugljenik ustanovili da se specifična aktivnost za elektrooksidaciju metanola povećava sa porastom čestica platine od $3,8\ nm$ do $5,3\ nm$, ali da najveću specifičnu aktivnost ima glatka platinska elektroda. Međutim, prema drugim autorima, platina dispergovana na nosačima (kao što je ugljenični papir) [177] ili u polimernom matriksu [178] pokazuje veću aktivnost od polkristalne platine. Prema Wasmusu i Kuveru [179] potrebno su 3 susedna Pt mesta kako bi došlo do disocijativne adsorpcije metanola do COH_{ad} . Moguće je da se impregnacijom zeolita metalom do 10 masenih % dobija suviše dispergovana platina tako da mali broj mesta zadovoljava uslov potreban za početni uslov oksidacije metanola.

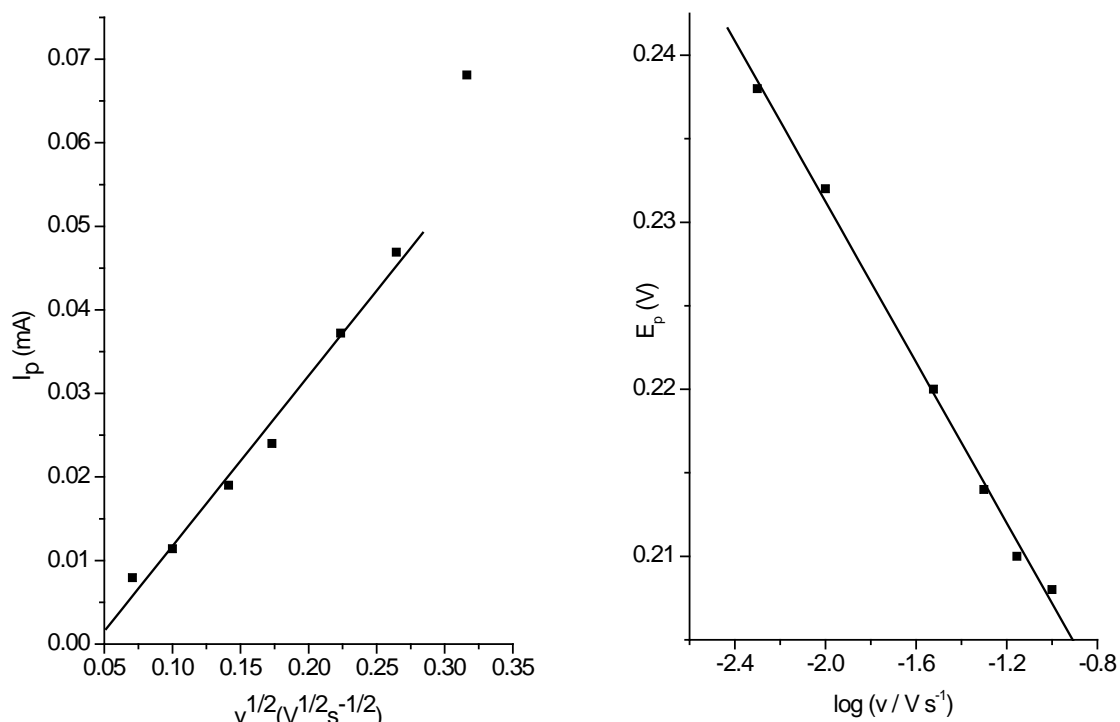
Stoga je, radi poređenja i provere uticaja nafiona, ispitana elektrooksidacija metanola u istom rastvoru na polikristalnoj platini, čistoj i prekrivenoj nafionom. Ustaljeni ciklovoltamogram se na čistoj platini dobija nakon 20 ciklusa, dok je u slučaju platine pokrivena nafionom bilo potrebno oko 80 ciklusa. Ustaljeni ciklovoltamogrami snimljeni pri brzini polarizacije od $5\ mVs^{-1}$ prikazani su na slici 61. Prisustvo nafionskog filma na površini elektrode ne umanjuje struju oksidacije metanola. Struja oksidacionog pika dobijenog pri katodnoj polarizaciji su veće za elektrodu prekrivenu nafionom. Izgleda da nafionski film zadržava na površini elektrode produkte oksidacije metanola dobijene pri anodnoj polarizaciji. Elektrooksidacija metanola u kiselim rastvorima je nešto sporija na elektrodi prekrivenoj nafionom nego na čistoj polikristalnoj platinskoj elektrodi [51]. Nasuprot tome, Tripković et al [180]su ustanovili, na osnovu polarizacionih krivih za oksidaciju vodonika, da nafionski film na površini elektrode ne predstavlja dodatni difuzioni otpor u baznim rastvorima.

Uticaj brzine polarizacije na elektro-oksidaciju metanola na čistoj i nafionom prekrivenoj platinskoj elektrodi dat je na slici 62a. Za obe elektrode de mogu uočiti dve linearne oblasti za manje ($5 - 150\ mVs^{-1}$) i veće brzine polarizacije ($200 - 1000\ mVs^{-1}$). Brzina elektrooksidacije metanola je kontrolisana difuzijom metanola do elektrodne površine. Osim toga, potencijal pika se povećava sa povećavanjem brzine polarizacije. Na slici 62b je prikazana ova zavisnost

kao $E_p = f(\log v)$. Dobijena je linearna zavisnost sa nagibom $dE_p/d(\log v) = 30\text{mV/dekadi}$ što je karakteristično za ireverzibilne procese [49].



Slika 62: a) Zavisnost jačine struje od kvadratnog korena brzine polarizacije za čistu i nafionom prekrivenu Pt elektrodu; b) zavisnost potencijala pika od brzine polarizacije.



Slika 63: a) Zavisnost jačine struje od kvadratnog korena brzine polarizacije za 13XPt₁₀ elektrodu; b) zavisnost potencijala pika od brzine polarizacije.

Uticao brzine polarizacije na elektro-oksidaciju metanola na 13XPt₁₀ elektrodi bilo je moguće ispitati samo u uskom opsegu brzina polarizacije (5 – 100 mVs⁻¹). Usled velike specifične površine uzorka dolazi do brzog porasta kapacitivne struje sa povećanjem brzine polarizacije. Vrednosti gustine struje dobijene za ovaj uzorak su reda mikroampera pa pri brzinama polarizacije većim od 100mVs⁻¹ kapacitivna struja postaje jednaka a zatim i veća od faradejske. Na slici 63 je data zavisnost jačine struje i potencijala pika od brzine polarizacije.

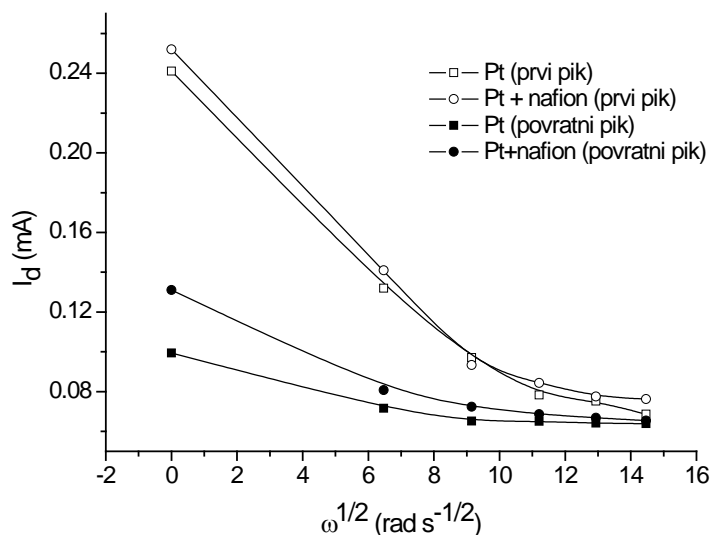
Jačina struje elektrooksidacije metanola na 13XPt₁₀ je linearna funkcija korena brzine polarizacije u opsegu 5 – 70mVs⁻¹. Potencijal pika se pomera ka pozitivnijm vrednostima pri povećanju brzine polarizacije pri čemu se dobije dE_p/d(logv) = 25 mV/dekadi.

Granična difuziona struja se može približno izračunati na osnovu Levičove formule:

$$j_d = 0,62nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C_i \approx 280mAcm^{-2} \quad (77)$$

gde je F = 96,5 * 10⁶ mC mol⁻¹ ; D = 1,3*10⁻⁵ cm² s⁻¹; ω = 2πf za f = 10 o s⁻¹; v = 0,01 cm² s⁻¹ i C_i = 0,5 * 10⁻³ mol cm⁻³.

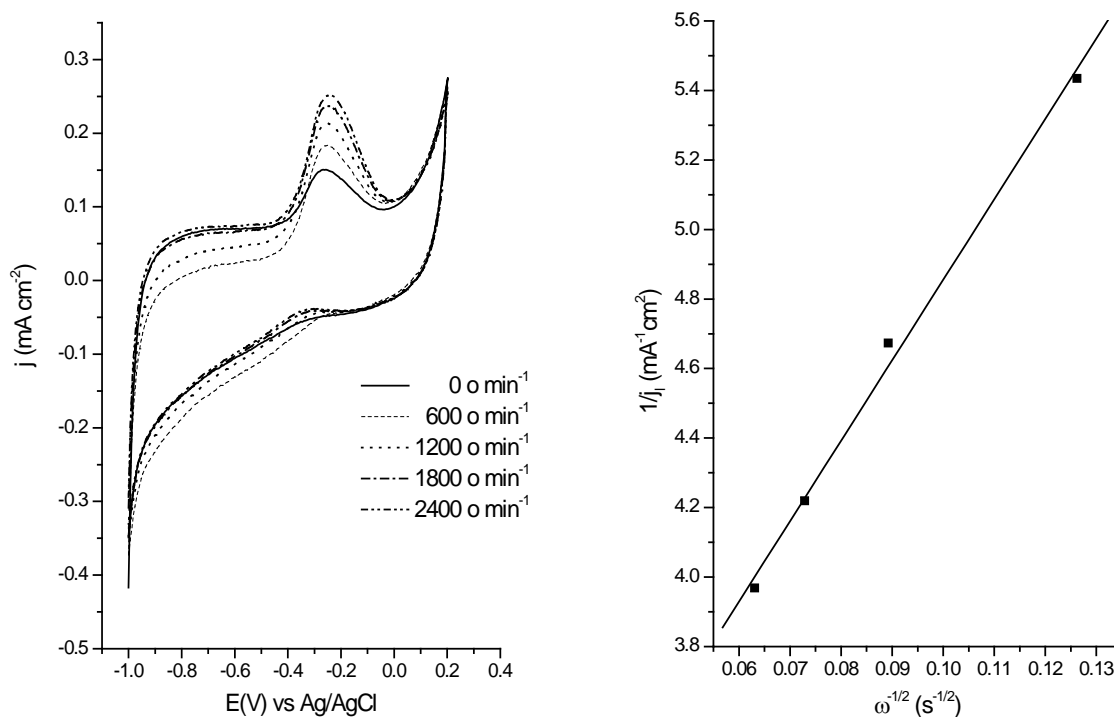
Teorijska granična difuziona struja je mnogo veća od dobijenih struja za oksidacija metanola (oko 8 mA cm⁻² pri brzini polarizacije 5 mVs⁻¹ i 30 mA cm⁻² za 1 Vs⁻¹), tako da se uticaj ograničenja vezanih za prenos mase ne bi trebalo da dođe do izražaja. Oksidacija metanola je spora reakcija koja usled formiranja Pt-oksida dostiže maksimalnu brzinu pre nego što kinetika postane difuziono kontrolisana. Stoga, konvekcija ne može povećati struju oksidacije metanola. Međutim, mešanje elektrolita dovodi do pada vrednosti struje, što znači da je u reakcionim mehanizam uključen intermedijer koji može da difunduje sa površine elektrode [181,182]. Desorpcija CO je isključena jer je CO_{ads} veoma stabilna vrsta koja se ne desorbuje čak ni prilikom prenošenja elektrode iz elektrolita u komoru pod ultra visokim vakuumom.



Slika 64: Struja u funkciji korena ugaone brzine za platinsku elektrodu, čistu i prekrivenu nafion-om.

Vrste koje mogu da difunduju su formaldehid i mravlja kiselina. Pošto je prisustvo oba molekula u elektrolitu je potvrđeno [183] najverovatnije su oni odgovorni za pad vrednosti struje kada se elektroda rotira. Na slici 64 je prikazan pad struje oksidacije metanola za platinsku elektrodu, čistu i prekrivenu nafionom, sa porastom brzine rotacije elektrode. Pad vrednosti struja je veći za čistu elektrodu nego za elektrodu prekrivenu nafionom, za oba oksidaciona pika, pri čemu je razlika između dve elektrode veća za drugi pik. Očigledno je difuzija intermedijera sa površine elektrode otežana prisustvom nafiona.

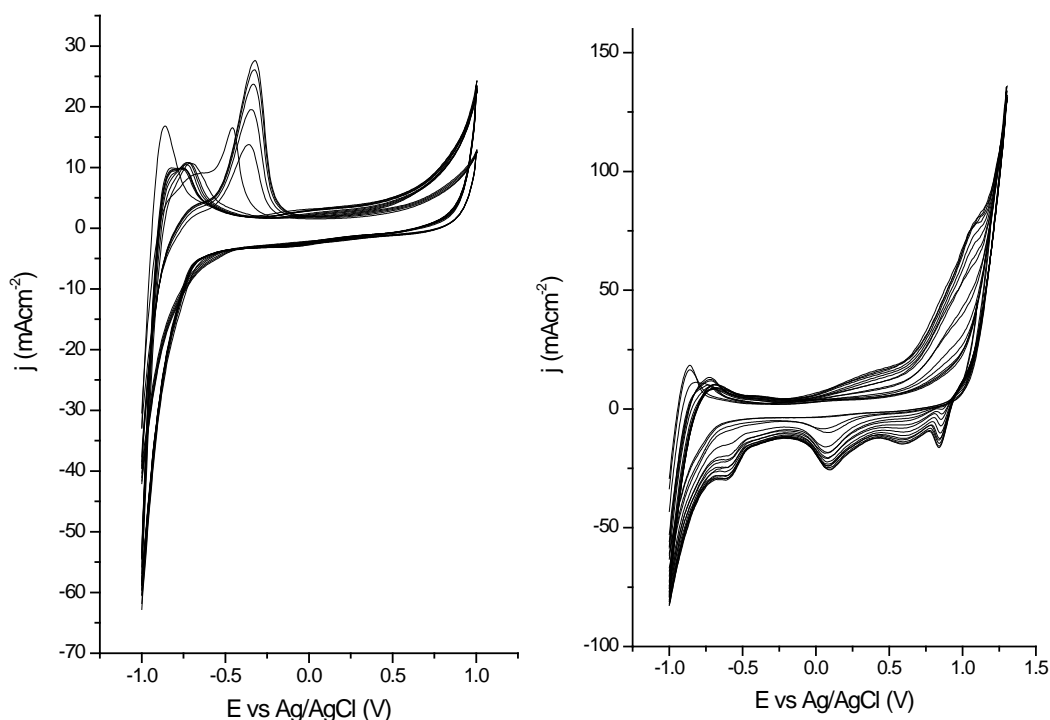
Međutim, uticaj mešanja elektrolita na elektrooksidaciju metanola koja se odvija na dispergovanom katalizatoru je drugačiji u odnosu na glatku platinu. Pik oksidacije metanola dobijen tokom anodne polarizacije pokazuje dobro definisanu linearnu zavisnost od brzine rotacije elektrode (slika 65). Ovakav rezultat je u suprotnosti sa nekim drugim tipovima dispergovane platine kao što je platina dispergovana na ugljeniku velike specifične površine [184], gde je ustanovljeno da je reakcija nešto brža na rotirajućoj elektrodi nego na stacionarnoj, ali bez značajne zavisnosti. Ispoljeno difuziono ograničenje u našem slučaju je verovatno posledica difuzionih ograničenja zeolitskog kaveza.



Slika 65a: Ciklovoltamogram 13XPt₁₀ u 0.5M CH₃OH + 0.5M NaOH, brzina polarizacije 5 mVs⁻¹ i date brzine rotacije
b: Kotecki-Levič grafik

3) ZEOLIT 13X MODIFIKOVAN PLATINOM i RUTENIJUMOM - $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$

Pt-Ru legure se i dalje smatraju najboljim katalizatorom za oksidaciju metanola zbog tolerancije prema CO koji nastaje kao jedan od intermedijera u toku procesa. Stoga je bilo zanimljivo ispitati ovaj bimetalni spoj na zeolitskom nosaču pri čemu je odnos Pt/Ru = 1.



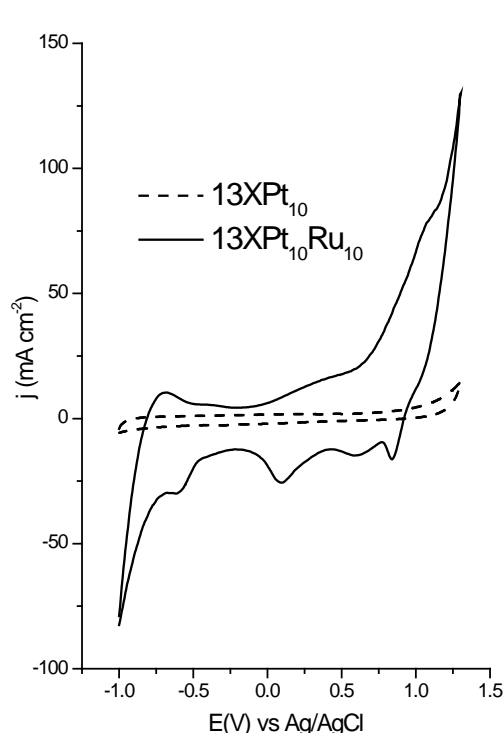
Slika 66: *Ciklovoltamogram $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ u $5\text{mM NaOH}+1\text{MNa}_2\text{SO}_4$, pri brzini polarizacije 50mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} . a) cikliranje u oblasti potencijala -1 do $+1$; b) cikliranje u oblasti potencijala -1 do $+1,3$.*

Poznato je da se Ru anodno rastvara kako u bazama tako i u kiselinama. Početna ispitivanja su stoga vršena u razblaženom baznom rastvoru uz dodatak Na_2SO_4 kao inertnog elektrolita. Na slici 66a je dat skup voltamograma nastalih tokom ustaljivanja $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ elektrode u $5\text{mM NaOH} + 1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, pri brzini polarizacije 50mVs^{-1} i brzini rotacije elektrode 600 o min^{-1} . Cikliranje je prvobitno vršeno u oblasti potencijala od -1V do $+1\text{V}$ gde još nema značajnog izdvajanja kiseonika. Anodni pik na $-0,25\text{ V}$ koji odgovara desorpciji vodonika koji je adsorbovan tokom sinteze, raste sa cikliranjem da bi nakon 5. cikla počeo da se pomera ka negativnijim potencijalima do $-0,8\text{V}$ gde se ustalio.

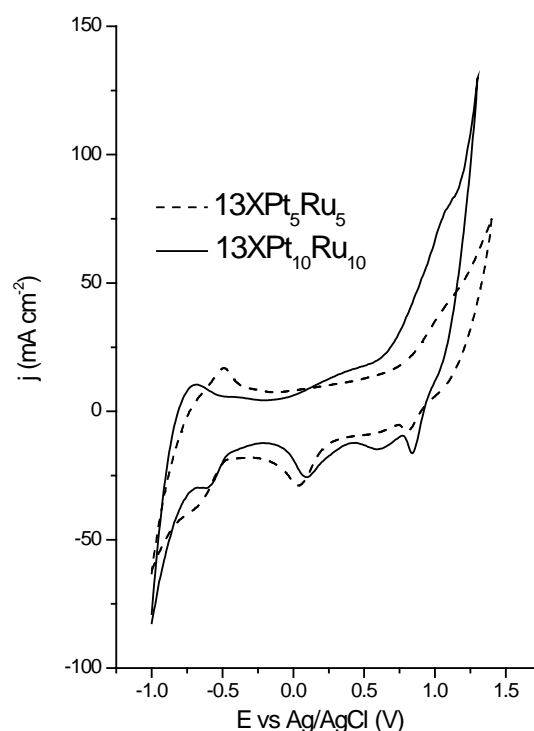
Sa pomeranjem anodnog limita iznad $+1\text{V}$ (slika 66b) dolazi do povećavanja gustina struja formiranja oksida uz formiranje redukcionih pikova na $0,9\text{V}$ i $0,1\text{V}$ koji odgovaraju redukciji formiranog oksida i redukciji kiseonika zaostalog u kavezima zeolita, respektivno. Na

elektrodi se izdvajaju mehurovi gasovitog kiseonika. Redukcioni profil u oblasti potencijala -0,5 do -1V se menja od jednostavnog eksponencijalnog pada do profila koji pokazuje jasan plato. U ovoj oblasti se dešava nekoliko procesa:

- na katodnoj strani dolazi do adsorpcije vodonika i njegove sorpcije u metal, depozicije vodonika na površini koja se preklapa sa redukcijom površinskih oksida
- na anodnoj strani dolazi do reoksidacije izdvojenog vodonika i formiranja površinskih oksida.



Slika 67: Ustaljeni voltamogrami 13XPt₁₀Ru₁₀ i 13XPt₁₀ u 5mM NaOH + 1M Na₂SO₄, brzina polarizacije 50 mVs⁻¹ i brzina rotacije 600 o min⁻¹.



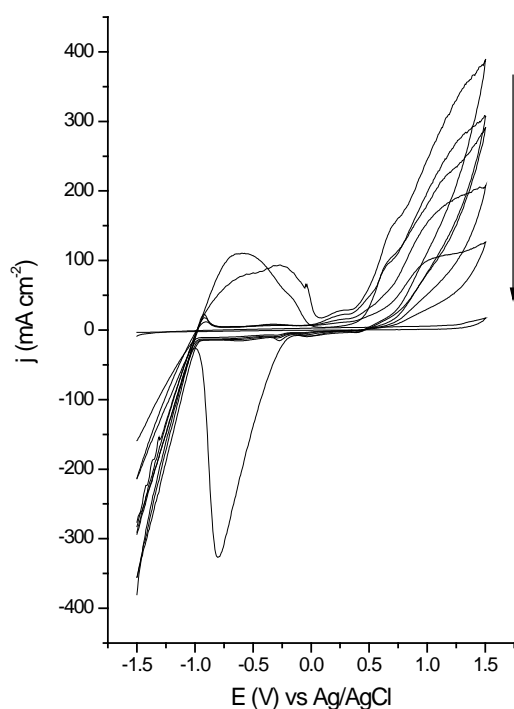
Slika 68: Voltamogram 13XPt₅Ru₅ i 13XPt₁₀Ru₁₀ u 5mM NaOH+1MNa₂SO₄

Na slici 67 su uporedo prikazani ustaljeni voltamogrami 13XPt₁₀ i 13XPt₁₀Ru₁₀ u 5mM NaOH + 1M NaOH. Gustine struja dobijene na platini na zeolitu u ovoj oblasti potencijala su za red veličine manje od onih dobijenih na Pt/Ru zeolitu. Potencijal izdvajanja kiseonika je za 200mV negativniji na Pt/Ru-zeolitu nego na Pt zeolitu. Konačni voltamogram za Pt/Ru zeolit više podseća na voltamogram dobijene za rutenijumske elektrode [185]. U oblasti potencijala -0,3 do +0,7V je vidljiva široka oblast oksidacije bez jasno razdvojenih pikova. Poznato je da se u ovoj oblasti potencijala formira čitav niz rutenijumskih oksida. Što je viši

anodni potencijal na kome se formira oksid to ga je teže redukovati, tj. površina se oksiduje ireverzibilno [186]. Oksidacija rutenijuma na potencijalima iznad +0,7V dovodi do naglog porasta struje, koji kao posledicu ima katodni pik na +0,86V. Katodni pik na +0,13V potiče od oksidacije kiseonika zaostalog u kavezima zeolita.

Poboljšanje kinetike na elektrodnom materijalu sa povećavanjem sadržaja metala od 10 do 20% (pri čemu je odnos Pt/Ru = 1) se može videti na slici 68. To poboljšanje je naročito uočljivo u oblasti izdvajanja kiseonika gde se početni potencijal formiranja oksida i izdvajanja kiseonika pomera negativno za oko 0.2V.

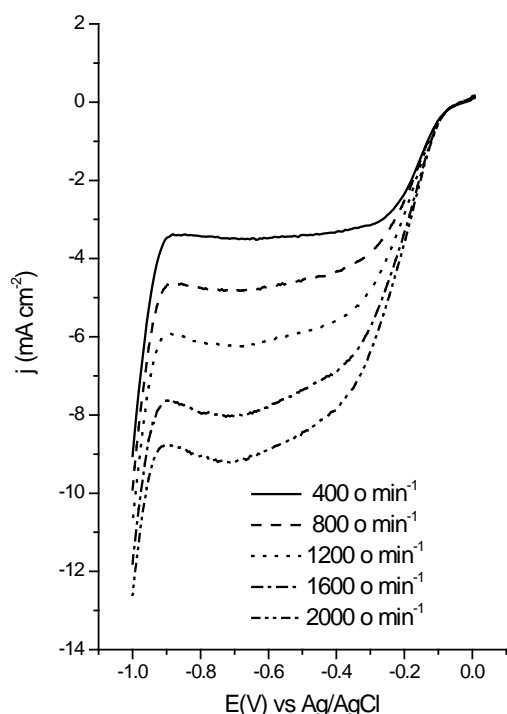
Ispitano ponašanje 13XPt₁₀Ru₁₀ elektrode u baznom rastvoru, 0,5M NaOH. Skup dobijenih voltamograma pri brzini polarizacije 50 mVs⁻¹ i brzini rotacije elektrode 600 o min⁻¹ je prikazan na slici 69. Drugi ciklus pokazuje nešto veće struje nego prvi, nakon čega sledi brzo opadanje struje sa cikliranjem do potpunog gubitka aktivnosti (6 – 10 ciklusa). Ova pojava



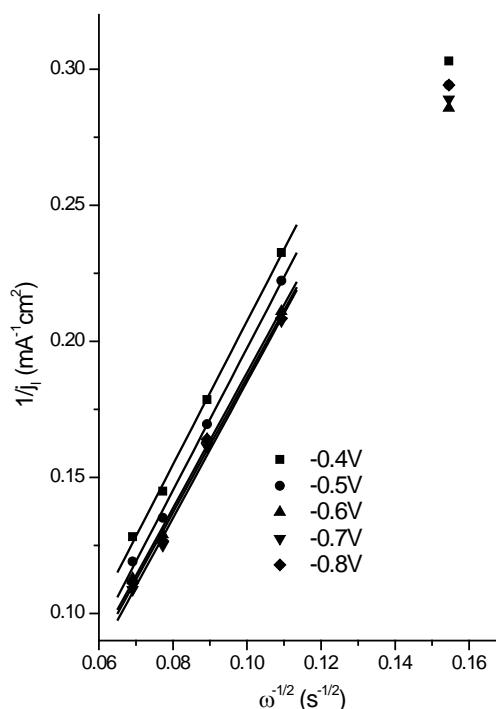
Slika 69: Skup ciklovoltamograma dobijenih prilikom ustaljivanja 13XPt₁₀Ru₂₀ u 0,5M NaOH, pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o min⁻¹.

nije bila uočljiva u slabo baznim rastvorima (5 mM NaOH) i bilo je moguće vršiti cikliranje do visokih anodnih potencijala. Gubitak aktivnost nastaje usled anodnog rastvaranja rutenijuma. Nastali RuO₂ lako difunduje kroz zeolitske kanale do spoljašnje površine [187], ako se cikliranje izvodi do visokih anodnih potencijala. Stoga je anodni limit pri ispitivanju elektrooksidacije ugljen monoksida i metanola postavljen u oblast gde još nema značajnog formiranja oksida kako bi se izbeglo gubljenje rutenijuma.

Redukcija kiseonika. Redukcija kiseonika na Pt/Ru zeolitu je ispitana u 0,1M NaOH rastvoru u koji je kontinualno uvođen kiseonik (slika 70a). Redukcija kiseonika na ovom uzorku počinje na oko 100 mV manjem nadnaponu nego na 13XPt₁₀. Na osnovu nagiba na Kotecki-Levič grafiku (slika 70b) dobija se vrednost za B koja iznosi oko 0,4 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2}. Odstupanje od teorijske vrednosti za 4e⁻ putanju redukcije kiseonika (0,436 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2}) je verovatno posledica difuzionih ograničenja uslovljenih zeolitskim kavezom. Nagib ostaje gotovo konstantan u oblasti potencijala -0,4 do -0,8 V što ukazuje na konstantnu vrednost broja elektrona prenetih u toku redukcije O₂ na Pt/Ru zeolitskoj elektrodi.



Slika 70a: 13XPt₁₀Ru₁₀ u 0.1M NaOH zasićen kiseonikom, pri brzini polarizacije od 5 mV/s i različitim brzinama rotacije.

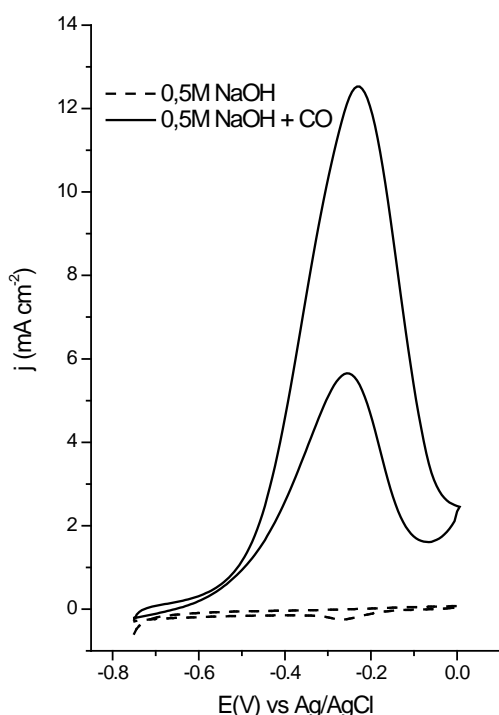


Slika 70b: Kotecki – Levič graf za redukciju kiseonika na 13XPt₁₀Ru₁₀ u 0.1M NaOH zasićen kiseonikom na različitim potencijalima.

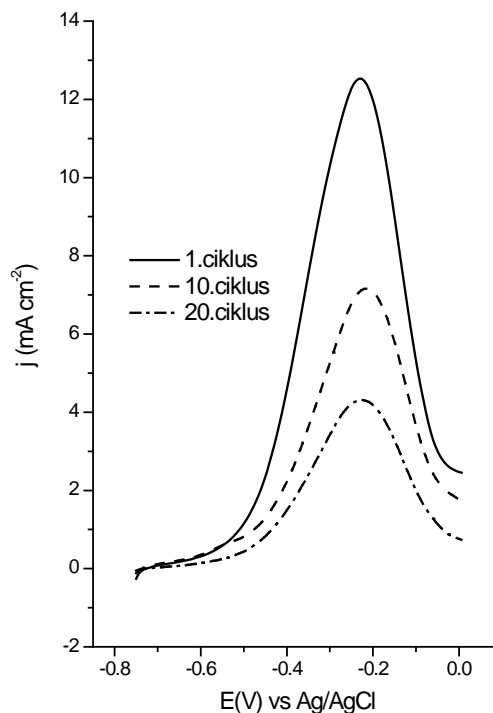
Bimetalne površine i legure imaju jedinstvene katalitičke osobine za mnoge važne hemijske transformacije. Povećana katalitička aktivnost bimetalnih legura u odnosu na čiste metale se obične pripisuje bifunkcionalnom ili ligandnom efektu ili njihovoj kombinaciji. Bifunkcionalni efekt na sinergetski način kombinuje jedinstvene osobine svakog elementa u leguri tako da je dobijena površina aktivnija od svakog od sastojaka ponaosob. Ligandni ili elektronski efekt podrazumeva da jedan element menja elektronske osobine drugog i tako

nastaje aktivnija površina [81]. U nastavku rada ispitana je elektrokatalitička aktivnost uzorka $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ u reakcijama elektrooksidacije ugljen-monoksida i metanola. Pt/Ru kombinacija se i dalje smatra za najbolji katalizator za ove dve reakcije.

Oksidacija ugljen monoksida. Na slici 71 je prikazan ustaljeni ciklovoltamogram $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ elektrode u 0,5M NaOH rastvoru u koji je kontinualno uveden ugljen-monoksidu u obliku smeše 5%CO+Ar. Da bi se dostigao ustaljeni ciklovoltamogram bilo je potrebno oko 200 ciklusa, za razliku od uobičajenih 20-30 kada su reaktanti u tečnom stanju. Na potencijalu -0,25V se uočavaju pikovi oksidacije ugljen-monoksida pri anodnoj i



Slika 71: Voltamogram $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ u 0,5M NaOH u koji je kontinualno uveden 5%CO u Ar, brzina polarizacije 5mVs^{-1} , brzina rotacije 600 o min^{-1} . Isprekidanom linijom je predstavljen CV dobijen nakon ustalivanja u NaOH. nre uvođenja CO.



Slika 72: Voltamogram $13\text{XPt}_{10}\text{Ru}_{10}$ u 0,5M NaOH nakon prestanka uvođenja CO i barbotiranja sa N_2 u trajanju od 15 min.

katodnoj polarizaciji. Početni potencijal oksidacije CO na Pt/Ru zeolitu je na oko -0,6V, što je za oko 200 mV niži potencijal nego u slučaju platinisanog zeolita. Početni potencijal oksidacije CO u CO_2 je mnogo važnija karakteristika od oblika i položaja potencijala pika oksidacije. Ovaj parametar omogućava predviđanje CO trovanja katalitičke površine. Negativniji početni potencijali ukazuju bolje performanse ove elektrode. Dobijene vrednosti struje su za dva reda veličine veće od struja dobijenih za uzorak 13XPt_{10} .

Nakon dostizanja ustaljene vrednosti struje, prekinuto je uvođenje CO u rastvor, a elektrolit je pročišćen strujom azota u trajanju od 15 minuta kako bi se uklonio rastvoreni CO. Nakon toga je elektroda ciklirana pod istim uslovima. Rezultati su prikazani na slici 72. Struje oksidacije CO_{ads} opadaju sa povećanjem broja ciklusa i konačno potpuno nestaju nakon dovoljno velikog broja ciklusa. Kod neporoznih elektroda elektrooksidacija adsorbovanog CO se odvija tokom jednog cikliranja, tako da je svaki sledeći ciklovoltamogram isti kao voltamogram snimljen bez prisustva CO.

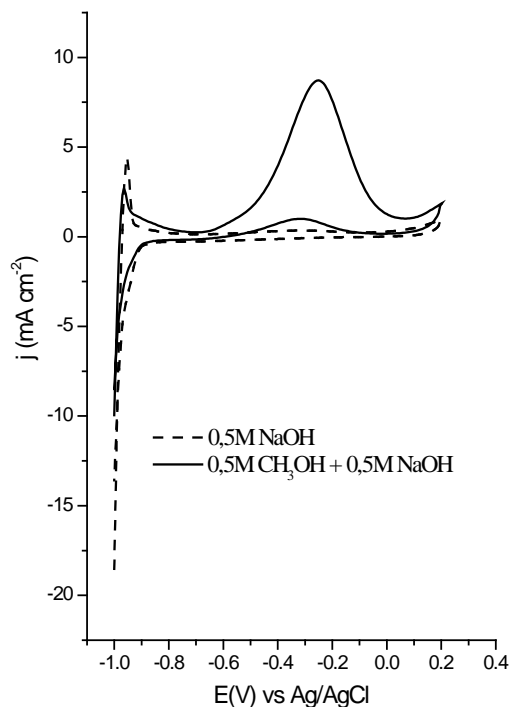
Elektrohemijsko određivanje površine platine se vrši integraljenjem CV krive u oblasti adsorpcije vodonika, što nije moguće u slučaju Pt-Ru ili Ru elektroda. Površina se prethodno priprema tako što se vrši *in situ* čišćenje putem višestrukog cikliranja u inertnom elektrolitu u oblasti potencijala između izdvajanja vodonika i pozitivnih potencijala od 1,3 do 1,5 V vs RHE. Ru se pri ovim potencijalima rastvara pa ovaj postupak nije moguć za Ru i Pt-Ru elektrode. Osim toga, potencijal formiranja oksida na rutenijumu se preklapa sa potencijalima desorpcije vodonika [74,188], tako da površinu Ru nije moguće odrediti kulometrijski na osnovu desorpcije vodonika. Elektrohemijski aktivna površina metala za Pt-Ru katalizator se može dobiti na osnovu formule:

$$S = \frac{Q_{CO}}{G_{Pt-Ru} \times 420 (\mu C / cm^2)} \quad (78)$$

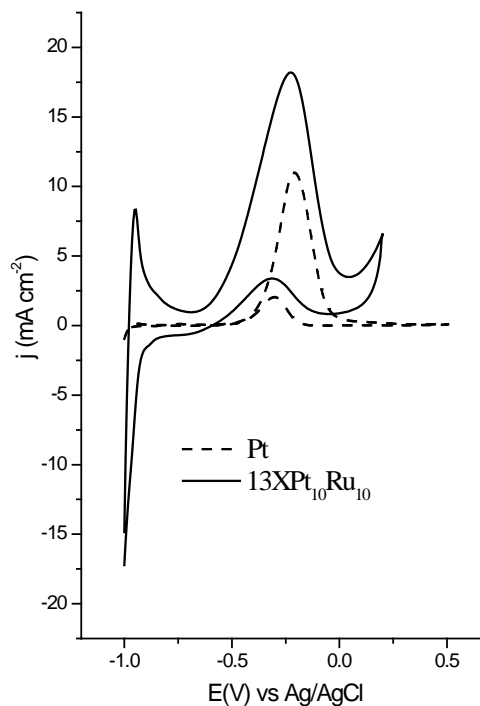
gde je Q_{CO} količina naelektrisanja utrošena za CO elektrooksidaciju izražena (μC), G_{Pt-Ru} predstavlja količinu Pt-Ru metala na elektrodi (μg), a $420 (\mu C cm^{-2})$ je količina naelektrisanja potrebna za oksidaciju monosloja CO na Pt/Ru katalizatoru [189]. Q_{CO} se može dobiti ako se osa potencijala na ciklovoltamogramu izrazi u jedinicama vremena, a zatim se izvrši integraljenje krive u oblasti vremena koji odgovaraju početku i kraju procesa. Ovako dobijena površina metala za uzorak 13XPt₁₀Ru₁₀ iznosi oko $80 m^2 g^{-1}$.

Oksidacija metanola. Na slici 73 su upoređeni voltamogrami 13XPt₁₀Ru₁₀ u alkalnom rastvoru sa i bez metanola. U alkalnom rastvoru nakon oblasti izdvajanja vodonika uočava se jasno izražen pik na -0,9V, nakon čega sledi oblast dvojnog sloja do 0,0V gde je početni potencijal reakcije formiranja oksida. Voltamogram snimljen u rastvoru sa metanolom takođe pokazuje pik na oko -0,9V (pik je pomeren 30mV ka negativnijim potencijalima), zatim pik elektrooksidacije metanola na -0,23V, nakon čega sledi formiranje oksida na oko 0,0V. Pri

katodnoj polarizaciji elektrode javlja se još jedan oksidacioni pik na -0,3V koji verovatno odgovara oksidaciji vrsta koja su nastale pri oksidaciji metanola i ostale adsorbovane na površini elektrode.



Slika 73: Voltamogram 13XPt₁₀Ru₁₀ elektrode u 0.5M NaOH bez metanola i sa 0.5M metanola, pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹.



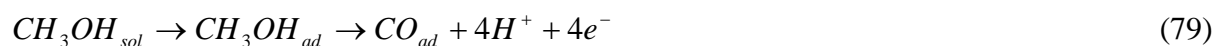
Slika 74: Voltamogram 13XPt₁₀Ru₁₀ i čiste Pt elektrode u 0.5M CH₃OH + 0.5M NaOH pri brzini polarizacije 20mVs⁻¹.

Struje na potencijalu pika desorpcije vodonika kao i struje izdvajanja vodonika su manje nego u rastvoru bez metanola. Adsorpcija metanola na čistoj Pt površini je zanemarljiva na potencijalima ispod 0,1V vs RHE i počinje nakon potpune desorpcije vodonika. Međutim, nakon cikliranja deo mesta u „vodoničnoj oblasti,, je pokriven produktima razgradnje metanola. Metanol se ne adsorbuje na čistom Ru, a vrlo mali stepen adsorpcije je uočen i kod Pt-Ru legure sa odnosom Pt/Ru =1. Mnogo bolji rezultati su uočeni kod Pt-Ru legure kod koje je na površini bilo samo 10 atomskih % Ru [87].

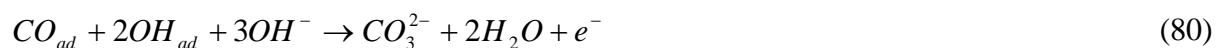
Međutim, sastav unutar legure ne mora biti isti sa površinskim sastavom legure. McNicol et al [190] je ispitujuću elektrokatalitičku aktivnost PtRu katalizatora dispergovanog na ugljeniku prema elektrooksidaciji metanola, došao do zaključka da zagrevanje u vodoniku dovodi do površine bogatije platinom, dok u vazduhu nastaje površina bogatija rutenijumom. Miura et al [191] su ustanovili da je površina PtRu legure dispergovane na alumini bogatija platinom ako se na kraju postupka sinteze izvrši redukcija vodonikom na povišenoj

temperaturi. Pošto je zeolit impregnisan smešom Pt- i Ru- acetalacetonskih soli žaren u struji vodonika moguće je očekivati da je površina legure bogatija platinom.

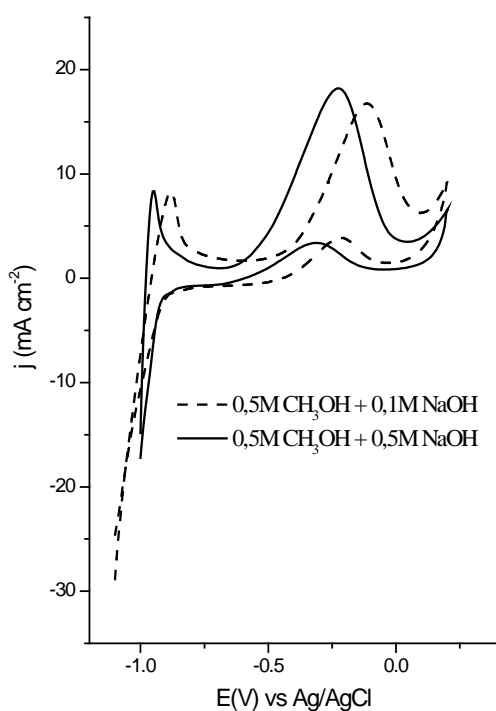
Početni potencijal oksidacije metanola na 13XPtRu je na oko -0,66V, a na Pt na oko -0,4 V. Pik je simetričan na obe ispitivane elektrode, tj. aktivacija i deaktivacija elektrode sa povećanjem potencijala se odvijaju sličnom brzinom. Maksimum struje se dobija na potencijalu gde je kinetika određena ravnotežom između brzine dehidrogenacije metanola:



i brzine oksidacije produkata dehidrogenacije (CO_{ad}) kiseoničnim vrstama po Langmir - Hinšelvudovom mehanizmu:



OH_{ad} se može ponašati na dva načina [192,193], katalitički pri niskoj pokrivenosti površine i inhibirajuće pri visokoj pokrivenosti površine. Nasuprot OH_{ad} , specifično adsorbovani anjoni (uključujući CO_{ad} i H_{upd}) uvek imaju inhibirajući uticaj na kinetiku metanola.

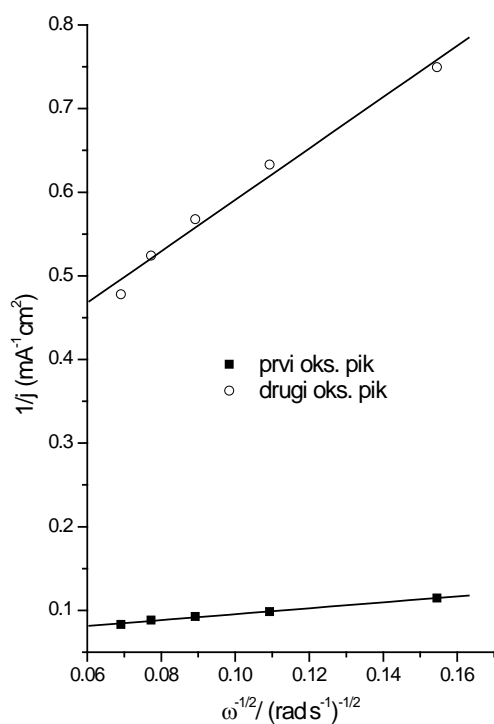


Slika 75: Elektrooksidacija metanola na 13XPt₁₀Ru₁₀ elektrodi pri različitoj koncentraciji baze; 20 mVs⁻¹.

Rastvor ekvimolarnih koncentracija metanola i baze je izabran jer u tom slučaju disocijativno hemisorbovan metanol i OH_{ad} pokrivaju susedna platinska mesta simultano [194]. U slučaju visokih ekvimolarnih koncentracija (6M i 11M) Prabhuram i Manoharan nisu na platinskoj elektrodi dobili povratni anodni pik. U slučaju nižih koncentracija povratni anodni pik se javlja, ali je manji nego u slučaju ne-ekvimolarnih koncentracija. U slučaju visokih ekvimolarnih koncentracija dolazi do potpuno oksidacije koja ne dopušta zaostajanje CHO vrsta na

površini koje bi mogle biti oksidovane tokom katodne polarizacije. U slučaju nižih ekvimoranih koncentracija CHO vrste nisu potpuno oksidovane usled mogućeg manjka kiseoničnih vrsta. Na slici 75 je ilustracija uticaja različite koncentracije baze na reakciju oksidacije metanola na Pt/Ru zeolitskoj elektrodi.

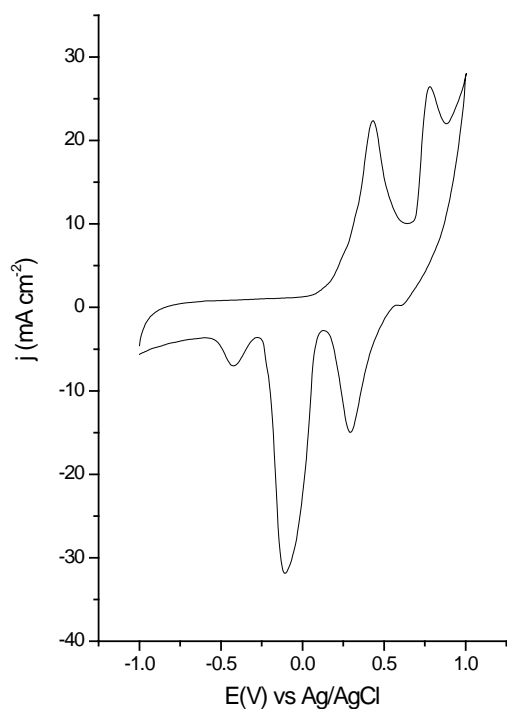
Kao i u slučaju platinisanog zeolita, i ovde se javlja zavisnost od brzine rotacije. Za oba anodna pika se dobija dobro definisana linearna zavisnost od brzine rotacije elektrode (slika 76).



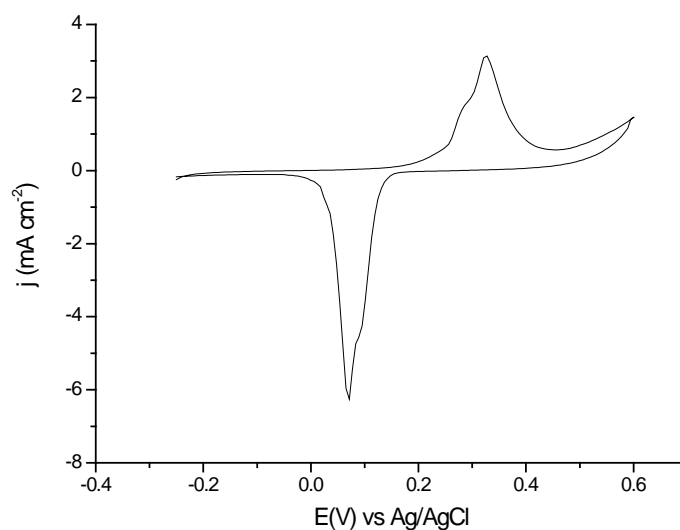
Slika 76: Koutecki-Levič grafik za 13XPt₁₀Ru₁₀ za prvi i drugi pik oksidacije

4) ZEOLIT 13X MODIFIKOVAN SREBROM - 13XAg₂₀

Ustaljeni ciklovoltamogram zeolita impregnisanog srebrom do 20 masenih %, 13XAg₂₀, u 0,1M NaOH, prikazan je na slici 77. Prvi anodni pik na +0,42V vs Ag/AgCl odgovara formiranju Ag₂O i ima odgovarajući katodni pik na -0,1V. Drugi anodni pik na +0,78V odgovara nastajanju AgO i ima odgovarajući katodni pik na +0,3V [195]. Na dovoljno visokom anodnom potencijalu (oko 1V) javlja se pik izdvajanja kiseonika. Na -0,4V je vidljiv pik redukcije kiseonika zaostalog u kavezima zeolita. U literaturi je nađen podatak [196] da prvi anodni pik ima finu strukturu sastavljenu od 3 pika koji se preklapaju. Ukoliko se snimi voltamogram pri maloj brzini polarizacije (5 mVs⁻¹) u užem opsegu potencijala može se videti rame na prvom anodnom piku kao i na odgovarajućem katodnom (slika 78).



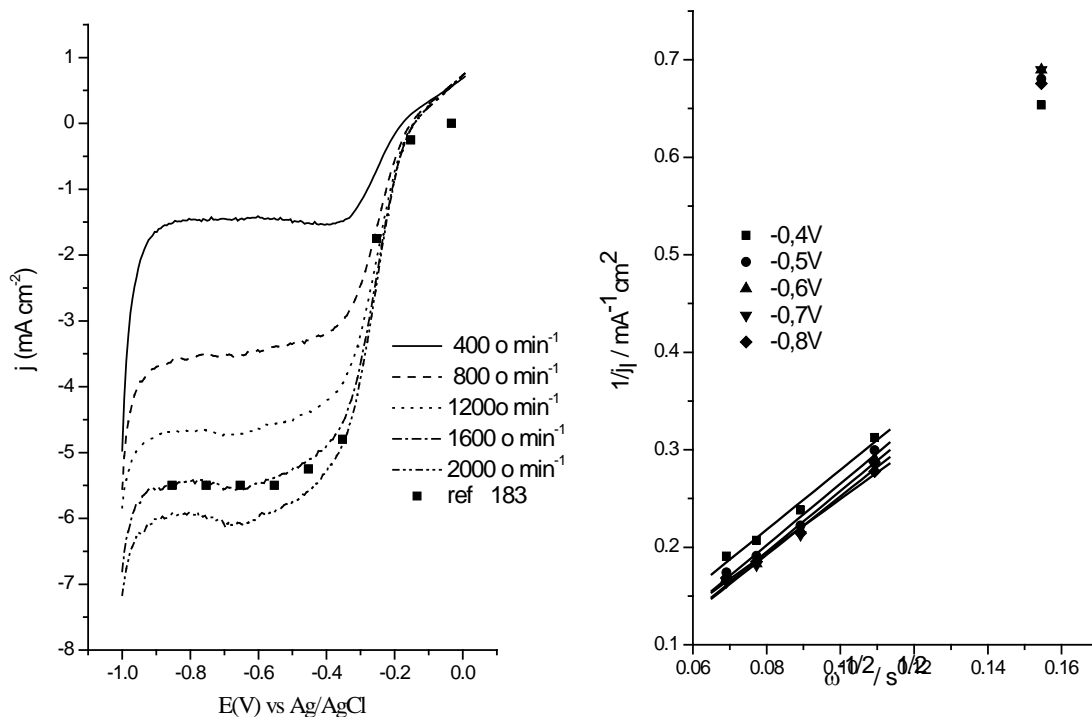
Slika 77: Voltamogram 13XAg₂₀ u 0,1M NaOH, pri brzini polarizacije 50mVs⁻¹ i brzini rotacije 600 o min⁻¹. Prikazan je 20.ciklus koji je relativno ustaljen.



Slika 78: Voltamogram 13XAg₂₀ u 0,1M NaOH pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹.

Redukcija kiseonika. Poznato je da srebro pokazuje dobru katalitičku aktivnost za redukciju O₂, koja se u alkalnim rastvorima odvija preko 4-elektronskog mehanizma [196,197]. Katalitička aktivnost 13XAg₂₀ elektrode za redukciju kiseonika je ispitana u 0,1M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom. Dobijene j-E krive snimljene pri brzini polarizacije 5

mV/s i različitim brzinama rotacije prikazani su na slici 79a. Kotecki-Levič grafik dobijen na osnovu podataka sa ovih krivih je prikazan na slici 79b.

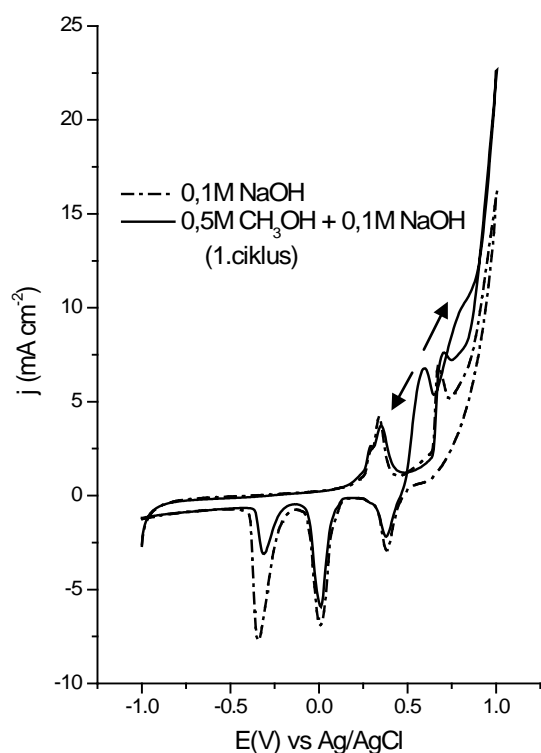


Slika 79a: *j-E* krive za 13XAg₂₀ u 0,1M NaOH, 5mVs⁻¹, pri različitim brzinama rotacije uz kontinualno uvođenje kiseonika.

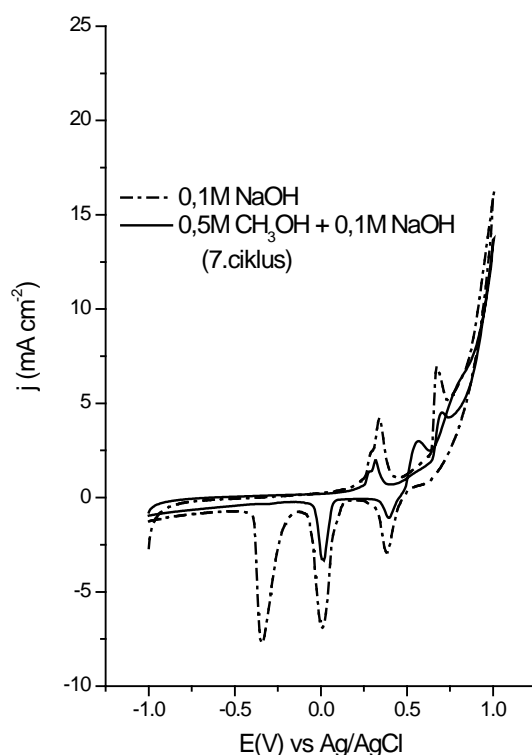
Slika 79b: Kotecki-Levič grafik za redukciju kiseonika na 13XAg₂₀ elektrodi

Pri manjim brzinama rotacije dobija se granična vrednost strujne za potencijale ispod -0,2V, uslovljena ograničenjima vezanim za prenos mase, dok je pri većim brzinama rotacije strujni plato slabije definisan. Na osnovu nagiba na Kotecki-Levič grafiku (slika 81b) dobija se vrednost za B koja iznosi oko 0,330 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2}. Teorijska vrednost B za 4e⁻ redukciju kiseonika iznosi 0,436 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2}, a za 2e⁻ 0,218 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2}. Vrednost od 0,317 mAcm⁻² (rad s⁻¹)^{-1/2} bi odgovarala utrošku 3e⁻ za redukciju kiseonika. Y.Yang i Y.Zhou [198] su ustanovili da mehanizam redukcije kiseonika na srebru zavisi od veličine čestica. Ukoliko su prisutne čestice različitih veličina moguće je paralelno redukcija kiseonika po 2e⁻ i 4e⁻ modelu. Takođe su ustanovili da je reakcija redukcije kiseonika na srebru strukturno osetljiva: 4e⁻ mehanizam se odvija na površima, a na 2e⁻ na ivicama kristalne rešetke. Nasuprot tome, preklapanje *j-E* krive za Ag(100) preuzete iz reference sa ovde predstavljenom krivom dobijenom za istu brzinu rotacije elektrode od 1600 o/min, ukazuje da je 4e⁻ mehanizam dominantan [199].

Oksidacija metanola. Pri dužem cikliranju 13XAg₂₀ elektrode u 0,5M NaOH rastvoru dolazi do opadanja aktivnosti elektrode. Stoga je ispitivanje elektrokatalitičke aktivnosti materijala za oksidaciju metanola vršeno u 0,5M CH₃OH + 0,1M NaOH rastvoru, za razliku od ostalih ispitivanih materijala koji su ispitivani u ekvimolarnim rastvorima. Elektroda je prvo ustaljena u 0,1M NaOH, a zatim je prebačena u rastvor koji je sadržavao metanol. Na slici 80 i 81 su prikazani prvi i sedmi ciklus u metanolu uporedo sa ustaljenim ciklovoltamogramom u osnovnom elektrolitu, pri brzini polarizacije 5 mVs⁻¹.



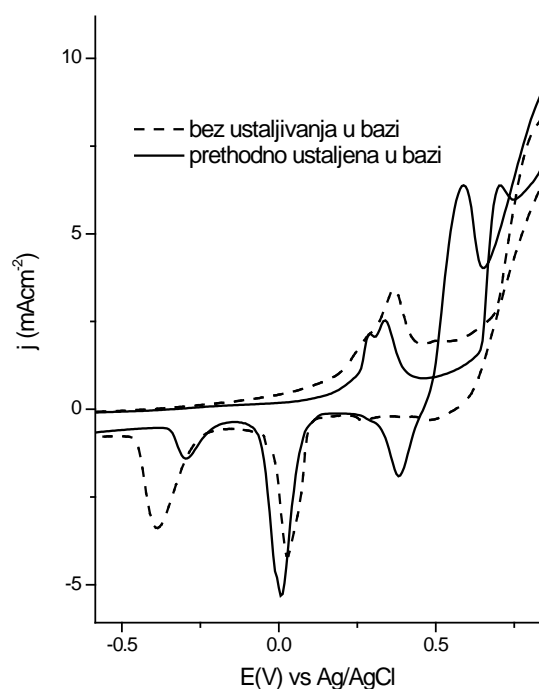
Slika 80: Voltamogram 13XAg₂₀ u 0,5M CH₃OH + 0,1M NaOH, pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹. Prikazan je 1.ciklus uporedo sa ustaljenim voltamogramom u 0,1M NaOH



Slika 81: Voltamogram 13XAg₂₀ u 0,5M CH₃OH + 0,1M NaOH, pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹. Prikazan je 7.ciklus uporedo sa ustaljenim voltamogramom u 0,1M NaOH

G.Orozco et al [200] su ustanovili da se oksidacija metanola na srebru dešava samo na višeslojnom Ag(II) oksidu, ali ne i na višeslojnom Ag(I) oksidu. Stoga su oksidaciju metanola uočavali pri katodnoj polarizaciji kada je površina prekrivena elektrohemijski nastalim oksidom. Prema in situ FTIR spektru autori su zaključili da je oksidacijom nastao formijat.

Struja oksidacije metanola na zeolitu modificovanim srebrom, pri cikliranju u oblasti potencijala od -1 do +1V, uočava se i pri anodnoj polarizaciji, tj. javlja se pik na potencijalu

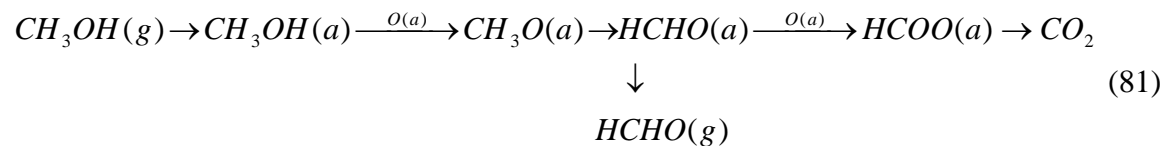


Slika 82: Voltamogrami 13XAg₂₀ u 0,5M CH₃OH + 0,1M NaOH, pri brzini polarizacije 5mVs⁻¹, prethodno ustaljni u bazi (puna linija) i bez ustaljivanja u bazi (isprekidana linija). Prikazani su 2. ciklusi.

Pikovi redukcije oksida su nešto manji, dok je pik redukcije kiseonika znatno umanjen u rastvoru koji sadrži metanol. Sa porastom broja ciklusa vrednosti gustine struja opadaju za sve procese, dok pik redukcije kiseonika potpuno izostaje u 7. ciklusu. Pri cikliranju elektrode u 0,1M NaOH, sa porastom broja ciklusa dolazi do smanjenja struje izdvajanja kiseonika kao i do smanjenja struje redukcije kiseonika, što ukazuje na delimično anodno rastvaranje srebra. Istovremeno se struje formiranja i redukcije oksida povećavaju. S obzirom da je ustaljivanje vršeno pri brzini polarizacije od 50 mVs⁻¹ i da tokom 20 ciklisa aktivnost elektrode nije opala značajno, ne može se smatrati da je samo anodno rastvaranje srebra uzrokovalo gubitak aktivnosti 13XAg elektrode u rastvoru sa metanolom. Metanol se adsorbuje samo na oksidu srebra, oksiduje se, dajući produkt koji se delimično oksiduje pri katodnoj polarizaciji, a delimično ostaje adsorbovan na aktivnom mestu. U sledećem ciklusu manje je slobodnih aktivnih mesta pa se struja oksidacije metanola smanjuje, ali i svih ostalih procesa koji se odvijaju na površini oksida. Sa porastom broja ciklusa dolazi do pasivizacije elektrode.

Oksidacija metanola na srebru se može predstaviti sledećim mehanizmom [202]:

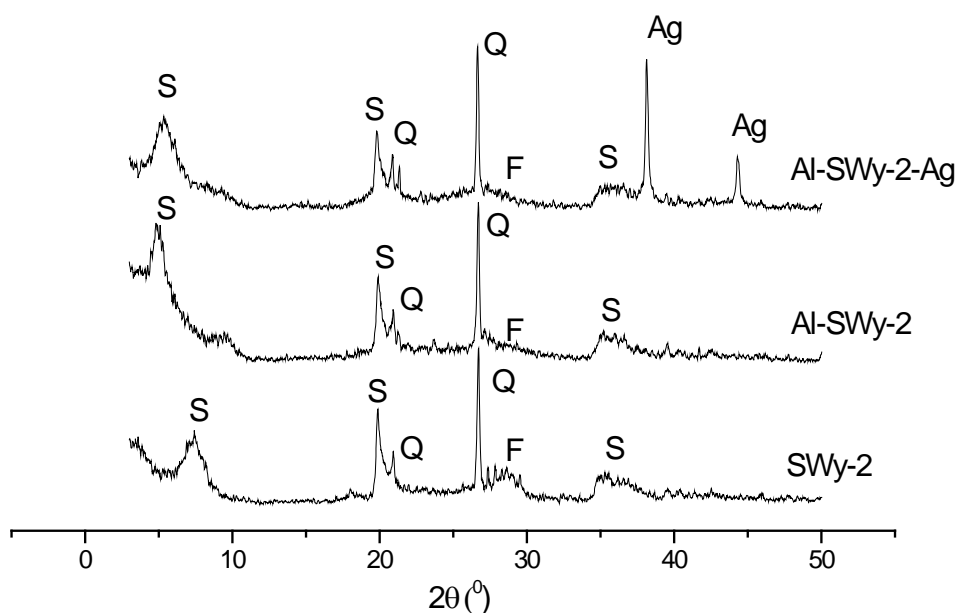
0,7V. Ovo nije neočekivano, jer je elektroda ustaljivana u bazi, tako da je na površini formiran sloj oksida. Ukoliko se elektroda bez prethodnog cikliranja u bazi postavi u rastvor koji sadrži metanol, neće se dobiti pikovi oksidacije metanola (slika 82). Pri povratnoj polarizaciji javlja se dodatni anodni pik na 0,6V vs Ag/AgCl. Avramović-Ivić et al [201] su osobinu srebra da oksiduje metanol samo u oblasti potencijala nastajanja oksida iskoristili za određivanje koncentracije metanola u smeši metanol-formaldehid. Na ovaj način je moguće određivanje koncentracije metanola u smeši sa drugim organskim jedinjenjima koja su aktivna samo u potencijalima pre nastajanja oksida na srebrnoj elektrodi.



Po ovom mehanizmu reaguju metali VIII grupe i srebro. Molekul metanola se hemisorbuje na površinu metala ili metalnog oksida (u slučaju srebra) i formira vezu M-O. Raskida se OH veza i nastaje metoksid kao hemisorbovana vrsta. Metoksid se razlaže do formaldehida koji reaguje sa kiseoničnim vrstama i daje formijat (najstabilniji intemedijer).

4.2.5 Rentgenostruktorna analiza modifikovanih smektita

Na osnovu difraktograma (slika 83) identifikovane su sledeće faze u ispitivanim uzorcima: smektit (S), kvarc (Q), feldspat (F) (Standards 1990). Difrakciona linija za d(001) ravan smektita se nalazi na $6,9^\circ(2\theta)$ i odgovara međuravanskom rastojanju od 1,28nm. Proces pilarenja povećava i fiksira bazalno rastojanje u glini. Difrakciona linija d(001) se nakon pilarenja nalazi na $5,4^\circ 2\theta$, tj odgovara međuravanskom rastojanju od 1,64nm .

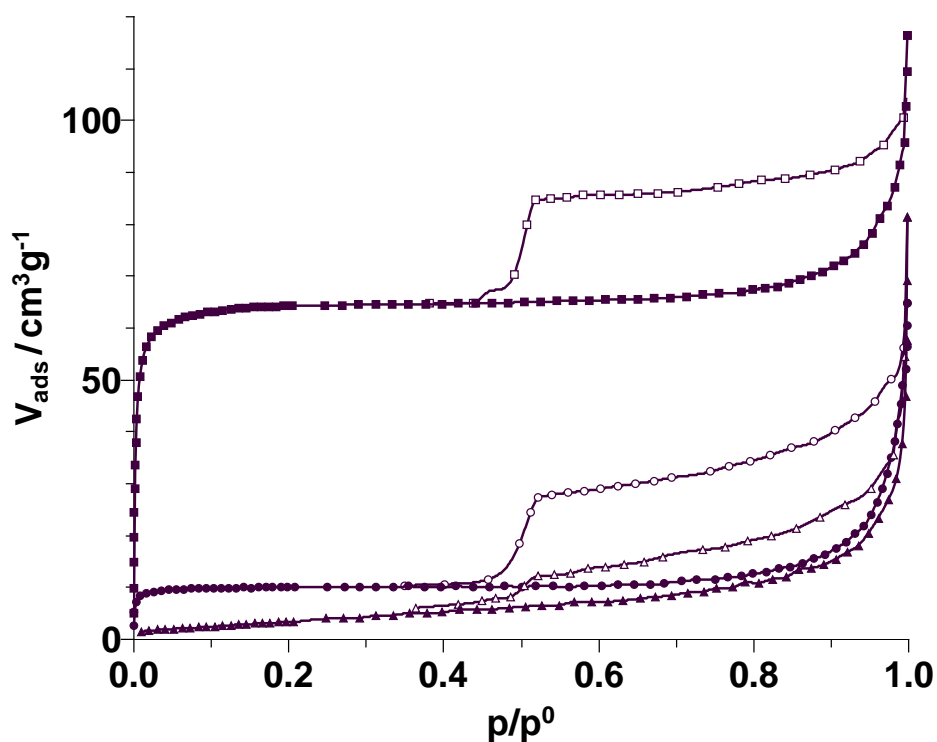


Slika 83: Difraktogrami originalnog smektita (SWy-2), pilarenog smektita (Al-SWy-2) i pilarenog smektita impregnisanog srebrom (Al-SWy-2-Ag).

Oštar pik ukazuje da je proces interkalacije bio homogen i otporan na proces žarenja [203]. Prostor između listova gline je otvoren i stabilisan pilarima aluminijum oksida. Difraktogram uzorka impregnisanog srebrom ima nešto širu difrakciomu d(001) liniju, što ukazuje na nehomogenost impregnacije srebra u mikropore pilarene gline. Prema JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) difrakcione linije kristalnog srebra odgovaraju linijama na $38,1$ i $44,3^\circ (2\theta)$. Na osnovu male polušrine ovih linija može se zaključiti da je srebro prisutno u formi čestica čija veličina iznosi nekoliko desetina nanometara. Proces impregnacije nije uticao na kristalnu strukturu smektita.

4.2.6 Adsorpcione izoterme smektita

Na slici 84 su prikazane adsorpcione izoterme azota na originalnom smektitu (SWy-2), aluminijumom pilarenom (Al-SWy-2) i na pilarenom smektitu impregnisanog srebrom, (Al-SWy-2-Ag). Izoterma polaznog smektita je tipa II po IUPAC-ovoj nomenklaturi, jer je reverzibilne na nižim ravnotežnim pritiscima, a imaju histerezisnu petlju tipa H3, na višim ravnotežnim pritiscima $\frac{p}{p_0} \geq 0,4$. Ovakav tip adsorpciono-desorpcionih izotermi pokazuje višeslojnu adsorpciju azota i kapilarnu kondenzaciju u mezoporama poroznih uzoraka



Slika 84: Adsorpcione izoterme N_2 na originalnom smektitu SWy-2 (\circ), pilarenom smektitu Al-SWy-2 (\triangle) i pilarenom smektitu impregnisanog srebrom Al-SWy-2-Ag (\square) smektita.

Izoterme tipa II su karakteristične za materijale koji imaju čestice ili agregate čestica pločastog oblika. Izoterma pilarenog smektita je tipa I, kao i kod zeolita, što je karakteristično za mikroporozne materijale kod kojih je višeslojna adsorpcija azota nemoguća. Izoterma pilarenog smektita modifikovanog metalom je tipa II što ukazuje na gubitak mikroporoznosti.

Specifična površina uzoraka je izračunata na osnovu eksperimentalnih adsorpcionih vrednosti pomoću Langmirove i klasične dvo-parametarske BET jednačine korišćenjem

podataka u oblasti $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,25$. Ukupna zapremina pora ($V_{0,98}$) izračunata je po metodi

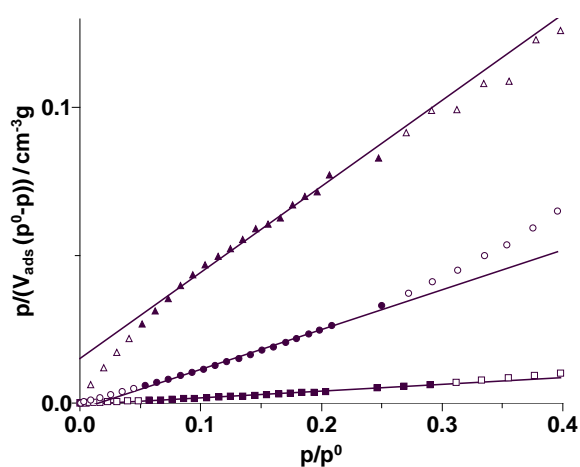
Gurvitsch-a [26]. Zapremina mikropora (V_{μ}^D) je dobijena primenom Dubinin-Raduškevič (Dubinin-Radushkevich) (DR) metode na adsorpcione izoterme.

Raspodela veličine pora u opsegu mikropora je izračunat na osnovu Horvat-Kavazo (Horwath-Kawazoe (HK)) modela za pore oblika proreza [143]. Raspodela pora u oblasti mezopora je izračunata na osnovu Baret, Joner i Halenda (Barret, Joyner and Halenda (BJH)).Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 8.

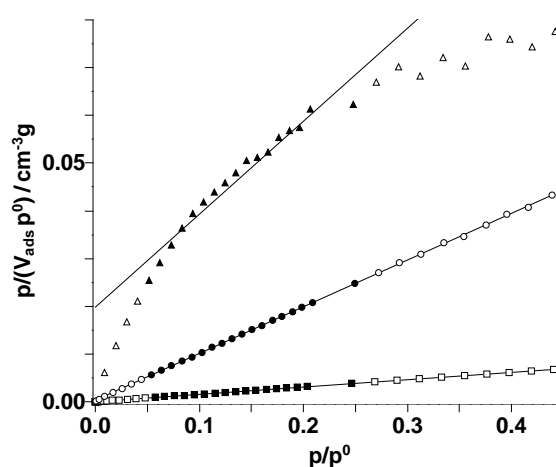
Tabela 8: Analiza adsorpcionih izotermi azota

Sample	SWy-2	Al-SWy-2	Al-SWy-2-Ag
$S_{B2}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	33	198	14
$S_L(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	44	284	22
$V_{\mu}^D(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,016	0,102	0,004
Horvat-Kavazo diameter (nm)	2,06	0,76	1,94
BJH diameter (nm)	3,92	3,93	3,95
$V_{\text{meso}}(\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	0,09	0,08	0,06
kumulativna V	0,099	0,178	0,122

Specifična površina pilarenog smektita je značajno veća od specifične površine polaznog smektita, dok impregnacija metalom dovodi do pada specifične površine. Povećanje specifične površine kod pilarenog uzorka je očekivane jer proces pilarenja stvara uređenu poroznost. BET jednačina uzima u obzir višeslojnu adsorpciju, dok Langmirova jednačina



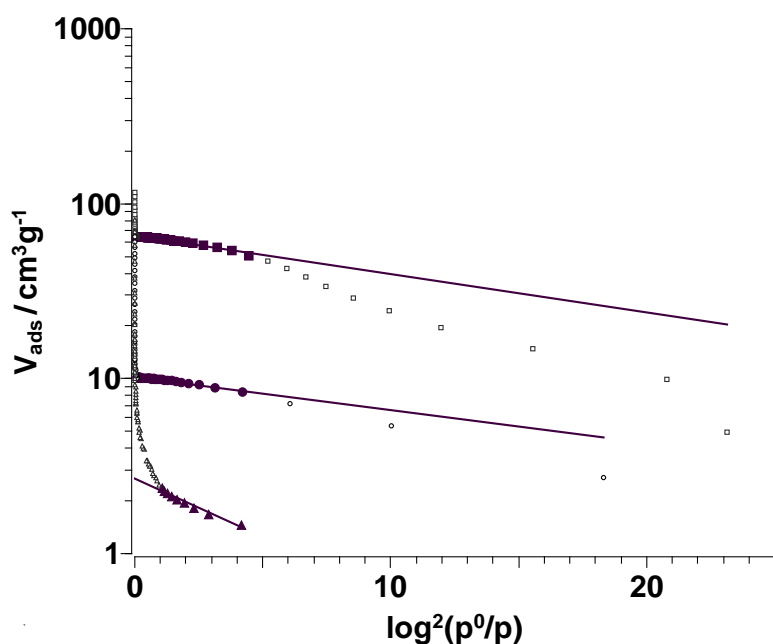
Slika 85a: BET grafik za SWy-2 (.), Al-SWy-2 (∆) i Al-SWy-2-Ag (◻)



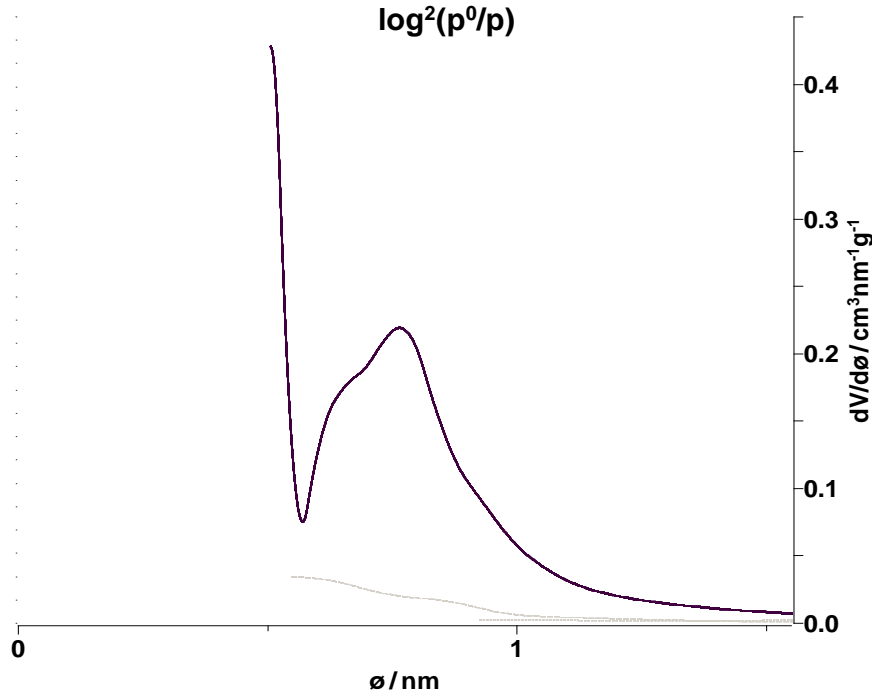
Slika 85b: Langmirov grafik za SWy-2 (.), Al-SWy-2 (∆) i Al-SWy-2-Ag (◻)

daje bolje rezultate kod uzoraka kod kojih je višeslojna adsorpcija sprečena. Na slici 85 a i b su data BET i Langmir krive. Polazni i pilareni smektit daju dosta dobro slaganje i sa jendom i sa drugom regresijom, dok impregnisani uzorak pokazuje značajno odstupanje od Langmirove jednačine.

Dubinin-Raduškevič grafici su prikazani na slici 86. U svim slučajevima postoji samo jedna linearna oblast što ukazuje na dominantno prisustvo samo jedne veličine mikropora. Zapremina mikropora se od $0,016 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, koliko iznosi za polazni smektit, povećala na $0,102 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ za pilareni uzorak. Teoretski, maksimalna zapremina mikropora za aluminijumom pilarene smektite je oko $0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ [204]. Zapremina mikropora impregnisanog uzorka je



Slika 86:
Dubinin - Raduškevič
grafik za SWy-2 (.),
Al-SWy-2 (t) i
Al-SWy-2-Ag (z)

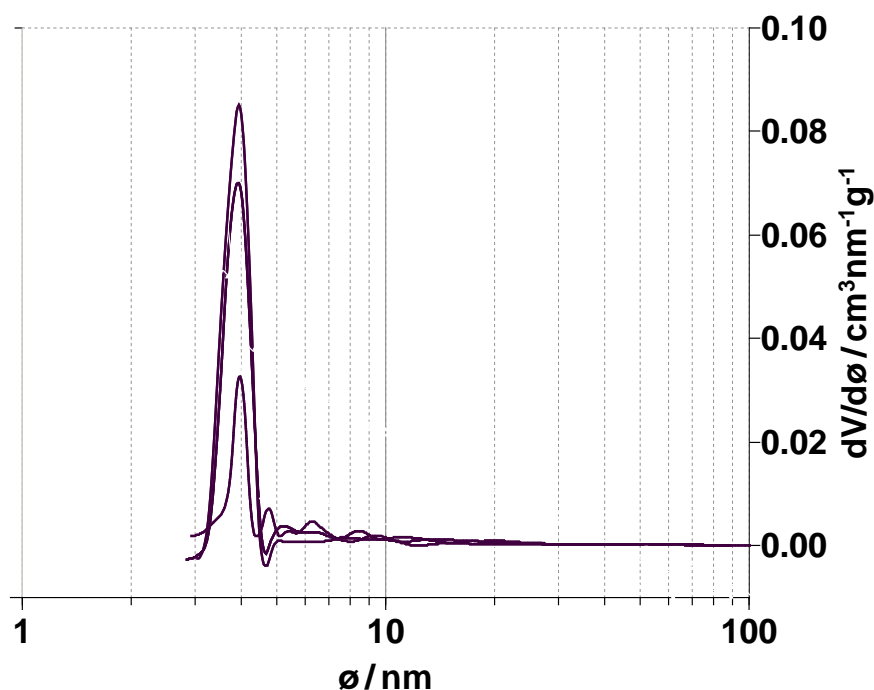


Slika 87:
Grafik Horvat-Kavazo
raspodele pora po
diametrima za
SWy-2 (.),
Al-SWy-2 (t) i
Al-SWy-2-Ag (z)

praktično zanemarljiva.

Raspodela mikropora dobijena na osnovu Horvat-Kavazo metode je prikazana na slici 87. Samo pilareni uzorak pokazuje postojanje mikropora dijametra 0,76 nm, dok pore polaznog i impregnisanog uzorka imaju dijametar oko 2 nm. Pore kod pilarenog uzorka imaju dijametar uporediv sa dijametrom pora zeolita, izuzev što su pore pilarenog uzorka u obliku proreza, dok su pore zeolita cilindričnog oblika.

Krive raspodele zapremina pora po prečnicima pora (slika 88) za polazni i pilareni smektit je određena po metodi BJH na osnovu desorpcionih grana izoterma. Ovo ukazuje da u ovoj mezoporoznoj oblasti, svi uzorci imaju monodisperznu raspodelu pora, sa preovlađujućim prečnikom pora od 4 nm. Diferencijalna kriva raspodele ima uzan pik na prečniku od 4nm. Zapremina mezopora se ne menja značajno, ni sa pilarenjem ni sa impregnacijom pilarenog uzorka.



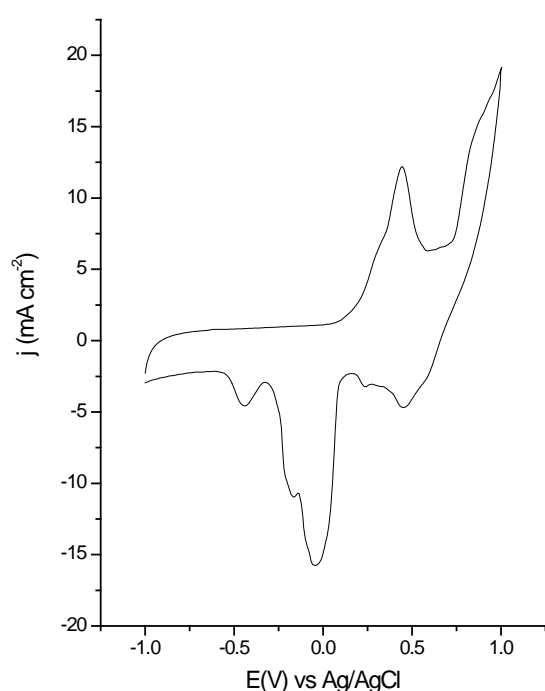
Slika 88: Diferencijalne krive raspodele zapremina pora po prečnicima (ϕ) za SWy-2 (isprekidana linija), Al-SWy-2 (puna linija) i Al-SWy-2-Ag (tačkasta linija)

Uticaj impregnacije Al-pilarenih glina metalom na teksturalne osobine pilarene gline je ispitivao Barrera-Vargas sa saradnicima [205]. Al-pilarene gline su impregnisane platinom do 1,8 masenih procenata. Povećanje sadržaja platine u pilarenoj glini je dovodilo do kontinualnog opadanja teksturalnih osobina gline. U ovom radu je pilarena glina impregnisana mnogo većim sadržajem metala (uneto je 10 masenih % srebra). Rezultati se u

potpunosti slažu sa zapažanjima iznetim u radu Barrera-Vargasa. Zapremina mezopora je praktično ostala netaknuta, dok je došlo do smanjenja zapremine mikropora. Ovo ukazuje da je metal unet prilikom impregnacije potpuno okupirao mikropore sprečavajuću ulazak molekula adsorbata.

4.2.7 Elektrokatalitičke osobine pilarenog smektita impregnisanog srebrom

Ustaljeni ciklovoltamogram pilarenog smektita impregnisanog srebrom do 10 masenih %, Al-Swy-2-Ag, u 0,1M NaOH, prikazan je na slici 89. Prvi anodni pik na +0,42V vs Ag/AgCl odgovara formiranju Ag_2O i ima odgovarajući katodni pik na -0,1V. Drugi anodni pik koji odgovara nastajanju AgO javlja se na +0,78V i ima odgovarajući katodni pik na +0,3V [198] Pik na 0,78V nije jasno izdvojen kao u slučaju zeolitskog uzorka već se stapa sa



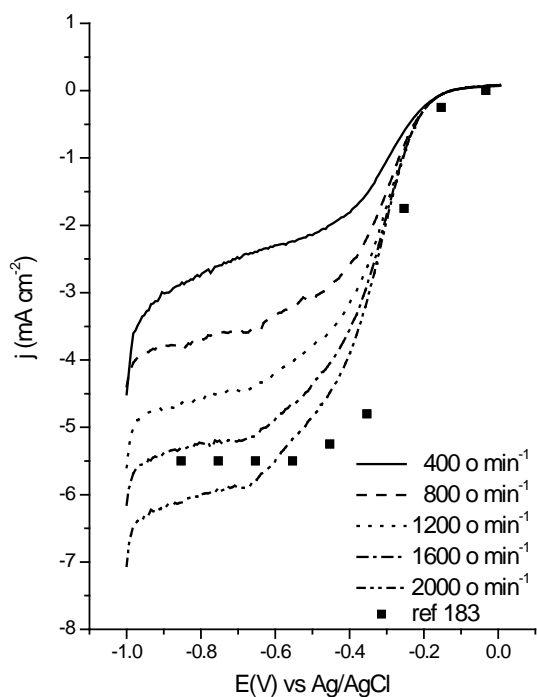
Slika 89: Voltamogram Al-Swy-2-Ag u 0,1M NaOH, pri brzini polarizacije 50mVs^{-1} i brzini rotacije 600 o min^{-1} . Prikazan je 20.ciklus koji je relativno ustaljen.

strujom izdvajanja kiseonika. Na potencijalu -0,4V nalazi se pik redukcije kiseonika zaostalog u porama uzorka. Jačine struje dobijene za impregnisani smektit su manje od struja dobijenih za impregnisani zeolit. Imajući u vidu da je naneto duplo manje srebra na smektit to je za očekivati.

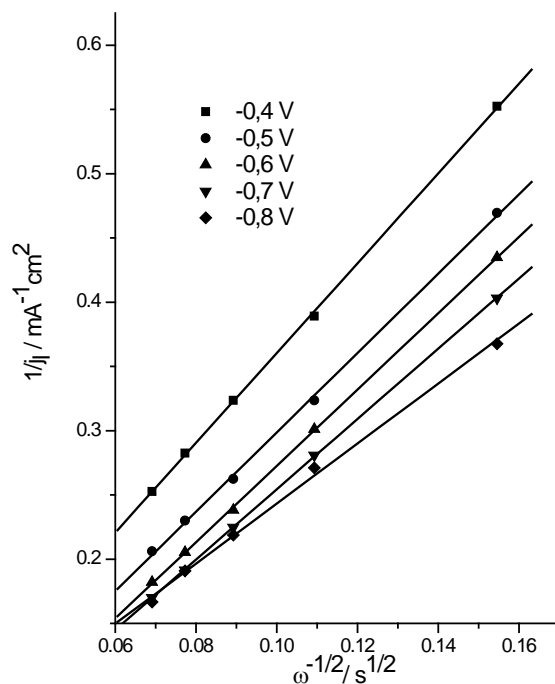
Redukcija kiseonika. Katalitička aktivnost Al-Swy-2-Ag elektrode za redukciju kiseonika je ispitana u 0,1M NaOH rastvoru zasićenom kiseonikom. Dobijene j-E krive snimljene pri brzini polarizacije 5 mVs^{-1} i različitim brzinama rotacije prikazani su na slici 90a. Radi poređenja, na istom grafiku je predstavljeno voltamogram monokristalnog srebra Ag(100) [199] u istom rastvoru snimljen pri brzini rotacije od 1600 o min^{-1} . Kotecki-Levič grafik dobijen na osnovu podataka sa ovih krivih je

prikazan na slici 90b. Na osnovu nagiba na Kotecki-Levič grafiku su izračunate vrednosti za B na različitim naponima. Ove vrednosti su predstavljene u tabeli 8. Teorijska vrednost B za $4e^-$ redukciju kiseonika iznosi $0,436\text{ mAcm}^{-2} (\text{rad s}^{-1})^{-1/2}$, a za $2e^-$ $0,218\text{ mAcm}^{-2} (\text{rad s}^{-1})^{-1/2}$. Na osnovu dobijenih vrednosti bi se moglo zaključiti da se sa promenom potencijala menja mehanizam oksidacije kiseonika. Kao što je već napomenuto pri analizi ove reakcije na zeolitskim elektrodama Y.Yang i Y.Zhou [198] su ustanovili da mehanizam redukcije

kiseonika na srebru zavisi od veličine čestica i da je reakcija strukturno osetljiva: $4e^-$ mehanizam se odvija na površima, a na $2e^-$ na ivicama kristalne rešetke. Međutim, relativno dobro preklapanje krivih voltamograma dobijenih za smektite sa voltamogramom dobijenom za monokristalno srebro ukazuje da u ovom slučaju preovlađuje $4e^-$ mehanizam redukcije kiseonika.



Slika 90a: *j-E krive za Al-Swy-2-Ag u 0,1M NaOH, $5mVs^{-1}$, pri različitim brzinama rotacije uz kontinualno uvođenje kiseonika.*



Slika 90b: *Kotecki-Levič grafik za redukciju kiseonika na Al-Swy-2-Ag elektrodu*

5. ZAKLJUČAK

5.1 Metoda impregnacije termodegradabilnim kompleksom upotrebljena je za ugrađivanje metalnih klastera u alumosilikate, zeolit 13X i pilareni smektit SWy-2. U ovom radu su klasteri nikla, platine, srebra i mešavine platine i rutenijuma ugrađivani u zeolit impregnacijom odgovarajućim acetilacetonatom, dok je pilareni smektit impregnisan samo srebrom. Uslovi procedure razlaganja (temperatura, atmosfera) su određeni na osnovu termogravimetrijske analize. Termalnim razlaganjem $\text{Pt}(\text{acac})_2$ u atmosferi vodonika se dobija čista platina sa prinosom od 100%, dok se pri razlaganju platinske soli u atmosferama azota i kiseonika dobijaju manji prinosi metala (8% u atmosferi azota i 48% u atmosferi kiseonika). Termalnom dekompozicijom $\text{Ru}(\text{acac})_3$ u atmosferi vodonika dobija se čist metalni rutenijum u količini koja odgovara stehiomatrijskom sastavu kompleksne soli, dok priroda produkata dobijenih dekompozicijom u atmosferi vazduh ili azota nije potpuno jasna. Termalnu degradaciju $\text{Pt}(\text{acac})_2$ i $\text{Ru}(\text{acac})_3$ treba izvoditi u atmosferi vodonika u cilju dobijanja maksimalnog prinosa metala, odnosno radi sigurnosti u prirodu produkata. $\text{Ag}(\text{acac})$ se razlaže potpuno i u vazduhu i u atmosferi vodonika do 130°C ostavljajući 55,8% i 59,8% početne mase, respektivno. Stehiometrijski se očekuje 52% polazne mase, tako da višak verovatno potiče od nečistoća ili od oksida srebra formiranog tokom sinteze srebrne soli. Pri zagrevanju $\text{Ni}(\text{acac})_2$ pokazuje početni gubitak od 19% mase na 100°C , što se može pripisati isparavanju viška acetona. U atmosferi vodonika glavni gubitak mase se dešava u jednom koraku na oko 230°C pri čemu ostaje 15% početne mase. U atmosferi vazduha kriva pokazuje dva razdvojena koraka što ukazuje na postepen gubitak 2 molekula acetilacetonata. Termalno razlaganje je potpuno na 430°C , pri čemu ostaje 23% početne mase, što odgovara transformaciji $\text{Ni}(\text{acac})_2$ u nikl oksid.

5.2 XRD analiza ukazuje da prilikom modifikacije zeolita ugradnjom metalnih klastera platine i rutenijuma nije došlo do narušavanja kristalne zeolitske mreže. Metoda impregnacije je pogodnija za ugradnju metala u zeolitske kaveze jer ne dolazi do narušavanja molskog odnosa katjon / anjon pa ne postoji mogućnost razaranja kristalne strukture zeolita. XRD analiza pokazuje da su na difraktogramima polaznog i modifikovanih zeolita prisutne sve difrakcione linije karakteristične za originalni zeolit.

Ovo ukazuje da procedura impregnacije nije uništila početnu kristalnu strukturu zeolita. Međutim, u slučaju nikla koji je ugrađivan do masenog odnosa metal/zeolit jednak 1, nešto slabiji odnos signal/šum na difraktogramima modifikovanih zeolita može ukazivati na postojanje oštećenja kristalne rešetke zeolita. Difrakcione linije kristalnog nikla odgovaraju rastojanju ravni od $d = 0.209$, $d = 0.148$ i $d = 0.126$ nm. Difraktogrami $13XNi_n$ ima na ovim pozicijama relativno uske linije što ukazuje na kristalnu uređenost nikla. Pri redukciji u vodoniku difrakcione linije se javljaju na $d = 0.204$ nm i $d = 0.177$ nm, što odgovara kristalnom niklu. XRD analiza je pokazala da se platina u zeolitu nalazi uglavnom u amorfnom obliku sa slabo izraženom kristaliničnošću, što je posledica visoke disperznosti platine u zeolitu (širina na poluvisini pika iznosi $0,96^\circ$ za refleksiju na $d = 0,226$ nm i $1,28^\circ$ za refleksiju $d = 0,196$ nm). Difraktogram $13XPt_{10}Ru_{10}$ uzorka pokazuje dva pika u oblasti $35^\circ < 2\theta < 50^\circ$, na uglovima gde se javljaju dve najjače refleksije polikristalne platine (tj. na 39,7 i 46,2 stepeni) i rutenijuma (38,4 i 42,1). Veličina kristalita za $13XPt_{10}$ i $13XPt_{10}Ru_{10}$ dobijena na osnovu Šererove formule iznosi oko 1 nm.

- 5.3 Na SEM mikrografu zeolita $13XNi_{20}$ uočljive su čestice reda veličine 100 nm koje potiču od nikla deponovanog na spoljašnjoj površini zeolita. Osim toga dolazi do manje promene morfologije čestica zeolita. Ove pojave su još više naglašene kod uzoraka sa većim sadržajem nikla. Modifikacija srebrom nije izmenila originalnu morfologiju zeolitskih čestica. Vidljivo je prisustvo srebra na površini zeolita u vidu nanokuglica prečnika 200 – 400 nm i nanožica prečnika 100 – 150 nm i dužine reda veličine mikrometra, što je potvrđeno i XDS analizom. Prisustvo platine je potvrđeno XDS analizom iako nisu prisutne vidljive nakupine kao u slučaju prethodnih uzoraka. Analizom molekulske strukture ustanovljeno je da molekul Pt(II)-acetalacetona može da uđe u zeolitski superkavez bez molekulskog reorganizovanja. Usled bliskosti dimezija molekula i otvora superkaveza najverovatnije se može uvesti samo jedan Pt atom po superkavezu u toku jednog postupka impregnacije/termalne degradacije. Pt čestice su vidljive pri korišćenju tehnike HRTEM pri širokougaonom kružnom tamnom polju i ustanovljeno je da preovladava raspodela jednog do nekoliko atoma po superkavezu. U okviru masenog odnosa Pt/NaX of 10 %, samo mali deo raspoloživih superkaveza je popunjen platinom, dok je ostatak platine prisutan u obliku malog broja većih klastera detektovanih XRD-om.

5.4 Analizom adsorpcionih izoterma azota na zeolitima određene su teksturalne osobine zeolita. Impregnisani zeoliti imaju manju specifičnu površinu od polaznog zeolita. Takođe, specifična površina opada sa povećanjem količine nanetog metala. Zapremina mikropora opada sa porastom količine nanetog metala, dok postojanje samo jedne linearne oblasti na Dubinin-Raduškevič graficima ukazuje na dominantno prisustvo samo jedne veličine mikropora. Na osnovu Saito-Foli metode ustanovljeno je da su to pore od 0,8 nm, što bi prema zeolitskoj strukturi odgovaralo ulazu u superkavez koji čini 12 – člani kiseonični prsten.

5.5 Elektrokatalitička svojstva modifikovanih zeolita su ispitana na primeru nekoliko reakcija: redukcije kiseonika, oksidacije hidroksilne grupe, oksidacije ugljen monoksida i oksidacije metanola. Elektrohemijsko ponašanje zeolit modifikovan niklom je uporedivo sa ponašanjem glatke niklene elektrode. Uočeno je ponašanje karakteristično za Ni(OH)_2 / NiOOH redoks par, kao i dobra katalitička aktivnost za redukciju kiseonika i izdvajanje kiseonika. Nasuprot očekivanjima, povećanje sadržaja nikla iznad 20% nije dovelo do povećanja elektrohemijske efikasnosti. Oksidacija metanola se odvija na oksidu nikla, pri čemu je za ovu reakciju uočeno značajno poboljšanje elektrohemijske kinetike sa većim sadržajem nikla.

Platinisani zeolit pokazuje dobro slaganje sa $4e^-$ redukcijom kiseonika, uz neznatno odstupanje, što je verovatno posledica difuzionih ograničenja uslovljenih zeolitskim kavezom. Reakcija oksidacije hidroksilne grupe može lepo da se prati na elektrodama od platinisanog zeolita. Uočava se linearna zavisnost gustine struje od koncentracije hidroksilnih jona, sa dobrim korelacionim faktorom ($r = 0,9998$). Mada se za ovu reakciju očekuje sigmoidalna kriva sa dobro definisanim platoom, na platinisanom zeolitu se dobija pik, što je takođe posledica ograničenja koja nameće zeolitski kavez. Oksidacija ugljen monoksida daje pik na $-0,25\text{V}$ vs Ag/AgCl , dok je početni potencijal za ovu reakciju na $-0,4\text{V}$. Gustine struje za oksidaciju metanola na ovom zeolitu iznose $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ i značajno su manje nego na polikristalnoj platini. Međutim kako prvi korak oksidacije metanola, disocijativna adsorpcija, zahteva tri susedna platinska mesta, ovaj podatak ukazuje na visoku dispergovanost metala u zeolitu. Uočena je linearna zavisnost gustine struje od brzine rotacije elektrode, što nije karakteristično za ovu reakciju, jer usled sporosti same reakcije ne bi trebalo da se ispolje difuziona ograničenja.

Zeolit impregnisan mešavinom platine i rutenijuma je ispoljio sinergetsko dejstvo ova dva metala u reakciji oksidacije ugljen monoksida i metanola, što je i očekivano u slučaju Pt-Ru katalizatora. Oksidacija ugljen monoksida na ovom zeolitu ima početni potencijal na $-0,55\text{V}$ što je za 150 mV negativnije od platinisanog zeolita. Početni potencijal oksidacije metanola je takođe pomeren ka negativnijim potencijalima u odnosu na platinisani zeolit, dok su gustine struje 10 puta veće i iznose oko 18 mA cm^{-2} . Dobijene gustine struje za oksidaciju metanola su veće i od onih dobijenih na polikristalnoj platini. Povećanje ukupnog sadržaja metala sa 10 na 20% dovodi do značajnog poboljšanja elektrodne kinetike.

Zeolit impregnisan srebrom sledi $4e^-$ mehanizam redukcije kiseonika, što je ustanovljeno poređenjem sa rezultatima dobijenim za Ag(100), za koju je navedeni mehanizam nedvosmisleno dokazan. Oksidacija metanola na ovoj elektrodi se javlja na potencijalima formiranja oksida i teče samo na srebro oksidu. Mehanizam oksidacije metanola na srebro oksidu favorizuje formiranje formijata, stabilnog intermedijera. Osim toga, pri tako visokim anodnim potencijalima dolazi i do anodnog rastvaranja srebra, pa se elektroda brzo deaktivira.

5.6. XRD analiza smektita je pokazala da je proces pilarenja uspešno povećao međuravanska rastojanja gline sa $1,28\text{ nm}$, koliko iznosi u polaznom smektitu, na $1,64\text{ nm}$, koliko je dobijeno za smektit pilaren aluminijumom. Proces impregnacije srebrom nije doveo do narušavanja kristalne strukture smektita. Adsorpciona izoterma polaznog smektita je tipa II, dok je pilarenog tipa I, što je karakteristično za mikroporozne materijale kod kojih je višeslojna adsorpcija azota nemoguća. Izoterma pilarenog smektita modifikovanog metalom je tipa II što ukazuje na gubitak mikroporoznosti. Zapremina mikropora se povećava kod pilarenog uzorka, a praktično je nema kod impregnisanog pilarenog smektita. Svi ovi rezultati upućuju da je došlo do ugrađivanja metalnog srebra u mikropore. Usled manje specifične površine, smektit je impregnisan sa 10% metala (za razliku od 20% srebra kod zeolita). Ciklovoltamogram ispitivanog uzorka pokazuje sve karakteristične pikove koji se javljaju i kod zeolita impregnisanog srebrom, samo sa nešto manjim gustinama struje. Oksidacija kiseonika sledi $4e^-$ mehanizam ukoliko se kao kriterijum uzima dostignuta granična difuziona struja.

REFERENCE

- [1] Donald W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves; Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York, 1974
- [2] M.Tecilazić-Stevanović, „*Osnovi tehnologije keramike*”, TMF, Beograd, 1990
- [3] H.van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58 Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991
- [4] R.A.Schoonheydt, „*Introduction to zeolite science and practice*”, Elsevier, New York, 1991
- [5] R.M.Barrer, *Clays Clay Min.* 37 (1989) 385
- [6] R.A Schoonheydt, J.Pelgrims, Y.Heroes, J.B.Uytterhoeven, *Clays Clay Min.* 13 (1978) 435
- [7] J.Sterte, J.Shabtai, *Clays Clay Min.* 35 (1987) 429
- [8] W.Y.Lee, R.H.Raythatha, B.J.Tatarchuk, *J.Catal.* 115 (1989) 159
- [9] C.G.Manos,Jr., M.M.Mortland, T.J.Pinnavaia, *Clays Clay Min.* 32 (1984) 93
- [10] S.P.Christiano, J.Wang, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1222
- [11] J.T.Kloprogge, *J.Porous Mat.* 5 (1998) 5
- [12] N.D.Hutson, M.J.Hoekstra, R.T.Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* 28 (1999) 447
- [13] N.Maes, I.Heylen, P.Cool, E.F.Vansant, *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 43
- [14] H.J. Chae, I-S.Nam, S.W.Ham, S.B.Hong, *Catal.Today* 68 (2001) 31
- [15] K.Sapag, S.Mendioroz, *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187 – 188 (2001) 141
- [16] G.A. Ozin, A. Kuperman, A.Stein, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 28 (1989) 359
- [17] R.M.Barrer, *J.Chem.Soc.* (1950) 2342
- [18] R.M.Barrer, L.Hinds, *J.Chem.Soc.* (1953) 1879
- [19] Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B. & Beyer,H.K., *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.I* 75 (1979) 56
- [20] Baker,M.D.,Ozin,G.A.&GodberJ.,*J.Phys.Chem.* 89 (1985) 305

-
- [21] N.A.Petranović, *Glasnik hemijskog društva Beograd*, 48 (1983) 541
- [22] N.Petranović, *Scientific Review*, 24 (1997) 51
- [23] M.Okumura, K.Tanaka, A.Ueda, M.Haruta, *Solid State Ionics*, 95 (1997) 143
- [24] A.Walcarius, *Anal.Chi.Acta*, 384 (1999) 1
- [25] D.R.Rolison, *Chem.Rev.* 90 (1990) 867
- [26] V.Tricoli, F.Nanneti, *Electrochim.Acta* 48 (2003) 2625
- [27] N.Petranović, M.Šušić, *J.Chem.Soc., Faraday Trans. I* 75 (1979) 2083
- [28] N Petranović, M.Šušić, *Zeolites*, 3 (1983) 271
- [29] C.B.Ahlers, J.B.Talbot, *Electrochim.Acta* 45 (2000) 3379
- [30] A.Walcarius, L.Lamberts, *J.Electroanal.Chem.* 422 (1997) 77 – 89
- [31] A.Walcarius, P.Mariaulle, L.Lamberts, *J.Electroanal.Chem.* 463 (1999) 100
- [32] V.Tricoli, F.Nanneti, *Electrochim.Acta* 48 (2003) 2625
- [33] A.Walcarius, L.Lamberts, *J.Electroanal.Chem.* 422 (1997) 77
- [34] A.Walcarius, P.Mariaulle, L.Lamberts, *J.Electroanal.Chem.* 463 (1999) 100
- [35] C.Senaratne, J.Zhang, M.Baker, C.Bessel, D.Rolison, *J.Phys.Chem.* 100 (1996) 5849
- [36] A.Westphal, German Patent 22393, 1880
- [37] J.O'M.Bockris, S.U.M.Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York, 1993, p.880
- [38] J.S.Newman, C.W.Tobias, *J.Electrochem.Soc.* 12 (1962) 1183
- [39] T.Duan, J.W.Weidner, R.E.White, *J.Power Sources*, 107 (2002) 24
- [40] R.P.Iczkowski, *J.Electrochem.Soc.* 111 (1964) 605
- [41] R.P.Iczkowski, *J.Electrochem.Soc.* 111 (1964) 1078
- [42] S.Srinivasan, H.D.Hurwitz, J.O'M.Bockris, *J.Chem.Phys.* 46 (1967) 3108
- [43] J.O'M.Bockris, B.D.Cahan, *J.Phys.Chem.* 50 (1969) 1307
- [44] A.Lasia, *J.Electroanal.Chem.* 454 (1998) 115
- [45] A.Lasia, *J.Electroanal.Chem.* 428 (1997) 155
- [46] J.Maruyama, M.Inaba, K.Katakura, Z.Ogumi, Z.Takehara, *J.Electroanal.Chem.* 447 (1998) 201
- [47] R.M.Q.Mallo, E.A.Ticianelli, *Electrochim.Acta* 42 (1997) 1031
- [48] S.K.Zečević, J.S.Wainright, M.H.Litt, S.Lj.Gojković, R.F.Savinell, *J.Electrochem.Soc.* 144 (1997) 2973
-

-
- [49] A.Ayad, Y.Naimi, J.Bouet, J.F.Fauvarque, *J.Power Sources*, 130 (2004) 50
- [50] J.Maruyama, M.Inaba, Z.Ogumi, *J.Electroanal. Chem.* 458 (1998) 175
- [51] S.Lj.Gojković, T.R.Vidaković, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 633
- [52] Y.-H.Chu, Y.G.Shul, W.C.Choi, S.I.Woo, H.-S.Han, *J.Power Sources* 118 (2003) 334
- [53] K.B.Yoon, *Chem.Rev.* 93 (1993) 321
- [54] P.K.Dutta, M.Ledney, *Progr. Inorg. Chem.* 44 (1997) 209
- [55] B.R.Shaw, K.E.Creasy, C.J.Lanczycki, J.A.Sargeant, T.Tirhado *J.Electrochem.Soc.* 135 (1988) 869
- [56] S.Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1999
- [57] J.O'M.Bockris, S.Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 1969
- [58] G.Horanyi, *Catal. Today* 19 (1994) 285
- [59] P.Sabatier, B.Senderenas, *C.R.Hebd. Seances, Acad.Sci.*, 134 (1902) 514
- [60] T.J.Schmidt, P.N.Ross Jr, N.M.Marković, *J.Electroanal.Chem.* 524 -525 (2002) 252
- [61] J.O'M.Bockris, S.U.M. Khan, *Surface electrochemistry: a molecular level approach*, Plenum Press, New York, (1993) p. 880
- [62] A.I.Krasilshchikov, *Zh.Fiz.Khim.*, 37 (1963) 531
- [63] A.Damjanović, A.Dey, J.O'M.Bockris, *Electrochim.Acta* 11 (1966) 791
- [64] H.Cheng, K.Scott, C.Ramshaw, *J.Electrochem.Soc.* 149 (2002) D172
- [65] A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Wiley, 1980, p.175
- [66] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic and P. N. Ross, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3787
- [67] P. Clechet, C. Martelet, J. R. Martin and R. Olier, *Electrochim.Acta* 24 (1979) 457
- [68] P.K.S. Tsang, P.Cofre, D.T.saweyer, *J.Am.Chem.Soc.* 26 (1987) 3604
- [69] M.E. Abdelsalam, G.Denuault, M. A.Baldo, S.Daniele, *J.Electroanal.Chem.* 449 (1998) 5
- [70] M.E.Abdelsalam, G.Denuault, M. A. Baldo, C.Bragato, S. Daniele, *Electroanalysis* 13 (2001) 289
- [71] S.Daniele, M.A.Baldo, C.Bragato, G.Denuault, M.E. Abdelsalam, *Anal. Chem.* 71 (1999) 811

-
- [72] S.Daniele, M.A.Baldo, C.Bragato, M.E. Abdelsalam, G.Denuault, *Anal.Chem.* 74 (2002) 3290
- [73] D.W.Kirk, F.R.Foulkes, W.F.Graydon, *J.Electrochem.Soc.* 127 (1980) 1069
- [74] H.A.Gasteiger, N.M.Marković and P.N.Ross,Jr, *J.Phys.Chem.* 99 (1995) 8290
- [75] H.A.Gasteiger, N.M.Marković and P.N.Ross,Jr, *J.Phys.Chem.* 99 (1995) 16757
- [76] T.J.Schmidt, P.N.Ross, N.M.Marković, *J.Phys.Chem.* 105 (2001) 12082
- [77] V.S.Palanker, R.A.Gajjev, D.V.Sokolsky, *Electrochim. Acta* 22 (1977) 133
- [78] E.Casado-Rivera, D.J.Volpe, L.Alden, C.Lind, C.Downie, R.Vazquez-Alvarez, A.C.D.Angelo, F.J.DiSalvo, H.D.Abruna, *J.Am.Chem.Soc.* 126 (2004) 4043
- [79] M. P.Hogarth, T. R. Ralph, *Platinum Met.Rev.* 46 (2002)146
- [80] E.Casado Rivera, Z.Gal, A. C. D Angelo, C.Lind, F. J.DiSalvo, H. D. Abruna, *Chem. Phys. Chem.* 4 (2003)193
- [81] M.T.M. Koper, *Surf.Sci.* 584 (2004) 1
- [82] T.Engel, G.Ertl, *Adv.Catal.* 28 (1979) 1
- [83] T.D.Jarvi, E.M.Stuve, in: J.Lipokowski, P.N.Ross (Eds.), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New-York, 1998, p. 75
- [84] E.Casado-Rivera, D.J.Volpe, L.Alden, C.Lind, C.Downie, T.Vazquez-Alvarez, A.C.D.Angelo, F.J.DiSalvo, H.D.Abruna, *J.Am.Chem.Soc.* 126 (2004) 4043
- [85] T.Iwasita, *Electrochim.Acta* 47 (2002) 3663
- [86] X.H.Xia, T.Iwasita, F.Ge, W.Vielstich, *Electrochim.Acta* 41 (1996) 711
- [87] H.Gasteiger, N.Marković, P.N.Ross, E.J.Cairns, *J.Phys.Chem.* 97 (1993) 12020
- [88] E.A.Batista, G.R.P. Majpass, A.J. Motheo, T.Iwasita, *J.Electroanal.Chem.* 571 (2004) 273
- [89] D.Kardash, C.Korzeniewski, N.Marković, *J.Electroanal.Chem.* 500 (2001) 518
- [90] M.-S.Löffler, H.Natter, R.Hempelmann, K.Wippermann, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3047
- [91] J.-H.Choi, K.-W.Park, I.-S.Park, W.-H.Nam, Y.-E. Sung, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 787
- [92] T.J.Schmidt, H.A.Gasteiger, R.J.Behm, *Electrochem.Comm.*, 1 (1999) 1
- [93] C.Lu, C.Rice, R.I.Masel, P.K.Babu, P.Waszczuk. H.S.Kim, E.Oldfield, A.Wieckowski, *J.Phys.Chem.B* 106 (2002) 9581
- [94] J.O'M.Bockris, S.U.M.Khan, *SurfaceElectrochemistry: A Molecular Level Approach*,

-
- Plenum Press, New York, 1993, p.609
- [95] A.V.Tripković, S.Štrbac, K.Đ.Popović, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 484
- [96] P.V.Samant, J.B.Fernandes, *J.Power Sources* 125 (2004) 172
- [97] W.Holderich, M.Hesse and F.Nauman, *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.* 27 (1988) 226
- [98] T.F.Garetto, E.Rincon, C.R.Apestequia, *Appl. Catal., B* 48 (2004) 167
- [99] T.V.Choudhary, C.Sivadinarayana, C.C.Chusuci, A.Klinghoffer and D.W.Goodman, *J.Catal.* 199 (2001) 9
- [100] Z. Ding, J.T. Klopogge, R.L. Frost, G.Q. Lu, H.Y. Zhu, *J. Porous Mater.* 8 (2001) 273
- [101] S. Cheng, *Catal. Today* 49 (1999) 303
- [102] G. Centi, S. Perathoner, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 3
- [103] C. Mousty, *Appl. Clay Sci.* 27 (2004) 159
- [104] S.M.Macha, A.Fitch, *Microchim. Acta* 128 (1998) 1
- [105] W.Holderich, M.Hesse and F.Nauman, *Angew.Chem.Int.Ed.Eng.* 27 (1988) 226
- [106] Carl R.Noller, *Chemistry of Organic Compounds*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1965
- [107] D.J.Guo, H.L.Li, *Carbon* 43 (2005) 1259
- [108] Z.Y.Tang, S.Q.Liu, S.J.Dong, E.K.Wang, *J.Electroanal.Chem.* 502 (2001) 146
- [109] B.C.Beard, P.N.Ross, *J.Electrochem.Soc.* 133 (1986) 1839
- [110] F.Jasim, I.Hamid, *Thermochimica Acta*, 93(1985) 65
- [111] F. Rouquerol, J.Rouquerol, K Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999
- [112] A.Saito, H.C.Foley, *Microporous Mater.* 3 (1995) 531
- [113] W.H. Watson, Chi-tsun Lin, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1074
- [114] A.Romero, A.Garrido, A.N.-Marquezm A.R.de la Osa, A.de Lucas, J.L.Valverde, *Appl.Catal.,A* 319 (2007) 246 - 258
- [115] M.O.de Souza,F.M.T. Mendes, R.F.de Souza, J.Henrique, Z.dos Santos, *Microporous Mesoporous Mater.* 69 (2004) 217 - 221
- [116] G.H. Kühn, in: J. Weitkamp, L. Puppe (Eds.), *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*, Springer, Berlin, 1999 (Chapter 3)
- [117] E.N.Coker, W.A.Steen, J.E.Miller, *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2007) 236
- [118] B. Imre, I. Hannus, Z. Kónya, J. Kiriczi, *J. Mol. Structure* 651-653 (2003) 191
- [119] S. Mentus, Z. Mojovic, N. Cvjeticanin, Z Tesic, *J. New Mater. Electrochem.*
-

-
- Systems*. 7 (2004) 213
- [120] Z. Mojovic, S. Mentus, N. Cvjeticanin, Z. Tesic, *Mat. Sci. Forum* 453-454 (2004) 257
- [121] M. Barrer, A.J. Walzer, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964)171
- [122] O. Ursini, E. Lilla, R. Montanari, *J. Hazardous Mater. B* 137 (2006) 1079
- [123] I. Daems, P. Leflaive, A. Méthivier, G.V. Baron, J.F.M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 149
- [124] J.C. Kevlin, M.G. White and M.B. Mitchell, *Langmuir* 7 (1991) 1198
- [125] R. Ferreira, M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J.L. Figueiredo, *Microporous Mesoporous Mater.* 38 (2000) 391
- [126] M. Tsuji, P. Jiang, S. Hikino, S. Lim, R. Yano, S.-M. Jang, S.-H. Yoon, N. Ishigami, X. Tang and K. S. N. Kamarudin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317 (2008) 23-31
- [127] N.V. Krstajic, Lj.M. Vracar, V.R. Radmilovic, S.G. Neophytides, M. Labou, J.M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras, and M.M. Jaksic, *Surf.Sci.*601 (2007) 1949-1966
- [128] Y. Wang, H. Wu, Q. Zhang, Q. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.* 86 (2005) 38
- [129] E.N. Coker, W.A. Steen, J.T. Miller, A.J. Kropf, J.E. Miller, *Microporous Mesoporous Mater.* 101 (2007) 440
- [130] S.Senthilkumar A. Adisa, R. Saraswathi, R. A.W. Dryfe, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 141
- [131] J.W. Li, K. Pfanner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 2119
- [132] A. Tonscheidt, P. L. Ryder, N. I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *Zeolites* 16 (1996) 271
- [133] S.J.Gregg, K.S.W.Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. Academic Press, New York, 1982
- [134] R.Roque-Malherbe, *Microporous Mesoporous Mater.* 41 (2000) 227 - 240
- [135] R.Cid, R.Arriagada, F.Orellana, *J.Catal.* 80 (1983) 228 - 230
- [136] A.Gervasini, *Appl. Catal. A : General* 180 (1999) 71 - 82
- [137] R.Qadeer, N.Khelid, *Sep. Sci.Technol.* Vol 40, 4/2005, 845
- [138] J.H.de Boer, B.G.Linsen, T.J.Osinga, *J.Catal.* 4 (1964) 643
- [139] M.J.Remy, G.Poncelet, *J.Phys.Chem.* 99 (1995) 773 - 779
- [140] A.Aerts, A.van Isacker, W.Huybrechts, S.P.B.Kremer, C.E.A.Kirschhock, F.Collignon, K.Houthoofd, J.F.M.Denayer, G.V.Baron, G.B.Marin, P.A.Jacobs, J.A.Martens,

-
- Appl.Catal. A: General* 257 (2004) 7 - 17
- [141] I.Suzuki, S.Oki, S.Namba, *J.Catal.* 100 (1986) 219 - 227
- [142] E.P.Barret, L.G.Joyner, P.H.Halenda, *J.Am.Chem.Soc.*, 73 (1951) 373
- [143] G.Horwath, K.Kawazoe, *J.Chem.Eng.Jap.* 16 (1983) 470
- [144] A.Saito, H.C.Foley, *Microporous Mater.* 3 (1995) 531
- [145] G.de la Puente, U.A.Sedran, *Microporous Mater.*, 12 (1997) 251 - 260
- [146] L.M.M.de Souza, F. P. Kong, F. R. McLarnon, R. H. Mulleret, *Electrochim.Acta* 42 (1997) 1253
- [147] H.Bode, K.Dehmelt, *Electrochim. Acta* 11 (1966) 1079
- [148] F. Hahn, B.Beden, M.J. Croissant, C.Lamy, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 335
- [149] F. Hahn, D. Floner, B. Beden, C.Lamy, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1631
- [150] R.G.Gunther, S.Gross, (Eds.) *Proc. Symp. On the Nickel Electrode, The Electrochem.Soc.*, Princeton, N.J. (1982)
- [151] P.W.T. Lu, S.Srinivasan, *J.Electrochem.Soc.* 125 (1978) 1416
- [152] A.Seghioer, J.Chevalet, A.Barhoun, F.Lantelme, *J.Electroanal.Chem.* 442 (1998) 113
- [153] P.Oliva, J.Leonard, J.F.Laurent, C.Delmas, J.J.Braconmer, m:Fglarz, F.Fievet, *J.Power Sources* 8 (1982) 229
- [154] M.Wohlfahrt-Mehrens, R.Oesten, P.Wilde, R.A.Huggins, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 841 - 847
- [155] B.Liu, Z.Yunshi, H.Yuan, H.Yang, E.Yang, *Int.J.Hydrogen Energy* 25 (2000) 333
- [156] L.Indira, M.Dixit, P.Vishnu Kamath, *J.Power Sources* 52 (1994) 93
- [157] N.M. Marković, P.N. Ross, Ch. 46, in *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, Ed. A. Wieckowski, M.Dekker Inc., New York, Basel (1999) p. 821
- [158] M.Fleischmann, K.Korinek, D.Pletcher, *J.Electroanal.Chem.* 31 (1971) 39
- [159] J.Taraszewska and G.Roslonek, *J.Electroanal.Chem.* 364 (1994) 209
- [160] M.A.Abdel Rahim, R. M. Abdel Hameed, M. W. Khalil, *J.Power Sources* 134 (2004) 160
- [161] J.H.Barber, B.E.Conway, *J.Electroanal.Chem.* 461 (1999) 80
- [162] A.V.Tripković, K.Dj.Popović, J.D.Lović, *J.Serb.Chem.Soc.* 66 (2001) 825
- [163] S.J.Xia, V.I.Birss, *Electrochim.Acta* 45 (2000) 3659
- [164] N.Marković, H.A.Gasteiger, P.N.Ross (Jr.), *J.Phys.Chem.* 100 (1996) 6715
- [165] J.Langmaier, A.Trojánek, J.Weber, Z. Samec, *J.Electroanal.Chem.* 469 (1999) 11
-

-
- [166] A.Couto, A. Rincón, M. C. Pérez, C. Gutiérrez, *Electrochim.Acta* 46 (2001) 1285
- [167] Y.-X.Jiang, S.-G.Sun, N.Ding, *Chem.Phys.Lett.* 344 (2001) 463
- [168] H.A.Gasteiger, N.Markovic, P.N.Ross, E. J.Cairns, *J.Phys.Chem.* 98 (1994) 617
- [169] N.M.Marković, B. N. Grgur, C. A. Lucas, and P. N. Ross, *J.Phys.Chem.B* 103 (1999) 487
- [170] N.M.Marković, C. A. Lucas, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J.Phys.Chem.B* 103 (1999) 9616
- [171] N.M.Marković, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. N. Ross, *J.Phys.Chem.B* 103 (1999) 8568
- [172] V.S.Kamble, N.M.Gupta, R.M.Iyer, *J.Catal.* 113 (1988) 398
- [173] V.M.Rakić, V.T.Dondur, R.V.Hercigonja, *Thermochim. Acta* 379 (2001) 77
- [174] V.M.Rakić, R.V.Hercigonja, V.T.Dondur, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 27
- [175] T.Biegler, *Aust.J.Chem.* 26 (1973) 2571
- [176] K.Yahokozava, Y.Fujii, Y.Matsuda, K.Nishimura, Y.Takasu, *Electrochim.Acta* 36 (1991) 973
- [177] P.A.Attwood, B.D.McNicol, R.T.Short, *J.Appl. Electrochem.* 10 (1980) 213
- [178] A.Kelaidopolou, E.Abelidou, G.Kokkinidis, *J.Appl.Electrochem.* 29 (1999) 1255
- [179] S.Wasmus, A.Küver, *J.Electroanal.Chem.* 461 (1999) 14
- [180] A.V.Tripković K. D. Popović, B. N. Grgur, B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Marković, *Electrochi. Acta* 47 (2002) 3707
- [181] S.Lj.Gojković, *J.Serb.Chem.Soc.* 68 (11) (2003) 859
- [182] S.Lk.Gojković, *J.Electroanal.Chem.* 573 (2004) 271
- [183] C.Korzeniewski, C.Childers, *J.Phys.Chem.B* 102 (1998) 489
- [184] S.Lj.Gojković, T.R.Vidaković, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 633
- [185] L.Roue, M.Blouin, D.Guay, *J.Electrochem.Soc.* 145 (1998) 1624
- [186] R.Walker, M. Bailes, L. M. Peteret, *Electrochim.Acta* 44 (1998) 1289
- [187] L.Guczi, I.Kiricsi, *Appl.Catal.A: General* 186 (1999) 375
- [188] S. Hadzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, M. Vukovic, B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1471
- [189] Z.-B.Wang, G.-P. Yin, P.-F. Shi, *J.Power Sources* 163 (2007) 688
- [190] B.D.McNicol, R.T. Short, *J.Electroanal.Chem.* 81 (1977) 249

-
- [191] H. Miura, T. Suzuki, Y. Ushikubo, K. Sugiyama, T. Matsuda, R. D. Gonzalez, *J.Catal.*, 85 (1984) 331
- [192] N.M.Marković, P.N.Ross, *J.Electroanal.Chem.* 330 (1992) 499
- [193] A.V.Tripković, K.D.Popović, B.N.Grgur, B.Blizanac, P.N.Ross, N.M.Marković, *Electrochim.Acta* 47 (2002) 3707
- [194] J.Prabhuram, R.Manoharan, *J.Power Sources* 74 (1998) 54
- [195] T.P.Dirkse and D.B. De Vries, *J.Phys. Chem.* 63 (1959) 107
- [196] P.Fisher, J.Heitbam, *J.Electroanal.Chem.* 112 (1980) 281
- [197] P.K.Adonuvor, R.E.White, *J.Electroanal.Chem.* 165 (1984) 121
- [198] Y.Yang, Y.Zhou, *J.Electroanal.Chem.* 397 (1995) 271
- [199] B.Blizanac, Doktorska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2004
- [200] G.Orozco, M.C.Pérez, A.Rincón, C.Gutiérrez, *J.Electroanal.Chem.* 495 (2000) 71
- [201] M.Avramović-Ivić, S.Štrbac, V.Mitrović, *Electrochim.Acta* 46 (2001) 3175
- [202] J.Wang, X.Xu, J.Deng, Y-Liao, B.Hong, *Appl.Surf.Sci.* 120 (1997) 99
- [203] A. Sánchez, M. Montes, *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 117
- [204] M.Brotas de Carvalho, J.Pires, A.P.Carvalho, *Microporous Mater.* 6 (1996) 65
- [205] M.Barrera-Vargas, J.Valencia-Rios, M.A.Vicente, S.A.Korili, A.Gil, *J.Phys.Chem.B.* 109 (2005) 23461

Прилог

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Потписани/а

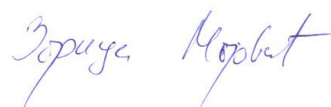
Изјављујем да је електронска верзија моје докторске дисертације

Алумосиликати са уграђеним кластерима метала прелазних група Ib и IVb-VIII као електрокаталитички материјали

коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду** истоветна штампаној верзији која се налази у фонду Универзитетске библиотеке „Светозар Марковић“.

Потпис

У Београду,



Др Зорица Мојовић,
виши научни сарадник ИХТМ-а

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Мојовић Зорица Д.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Алумосиликати са уграђеним кластерима метала прелазних група лб и лВб-Вллл као електрокаталитички материјали

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

Потпис

У Београду, 10.3.2014.

Зорица Мојовић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Алумосиликати са уграђеним кластерима метала прелазних група лб и лВб-Вллл као електрокаталитички материјали

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис

У Београду, 10.3.2014.

Зорице Марковић