

SANJA TERZIĆ<sup>1</sup>  
VLADISLAVA M. JOVANOVIĆ<sup>1</sup>  
DUŠAN TRIPKOVIĆ<sup>1</sup>  
ANDRZEJ KOWAL<sup>2</sup>  
JERZY STOCH<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija

<sup>2</sup>Institut za katalizu i hemiju površine, Poljska akademija za nauku, Krakov, Poljska

NAUČNI RAD

546.92+546.26-033.5:544.4:544.6

## ELEKTROHEMIJSKA, MIKROSKOPSKA I SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA PLATINE NATALOŽENE NA STAKLASTI UGLJENIK\*

*Katalizatori dobijeni nanošenjem platine na karbon razvijene površine ispituju se već duži niz godina zbog njihove potencijalne primene u gorivim spregovima. Efekat elektrohemijske oksidacije staklastog ugljenika na depoziciju platinskih čestica i elektrokatalitičku aktivnost platine deponovane na oksidovani staklasti ugljenik je ispitan za reakciju oksidacije metanola u H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i NaOH rastvoru. Platina je deponovana potencijostatskom pulsnom metodom iz 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+6mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> rastvora. Staklasti ugljenik je anodno polarizovan u alkalnoj sredini (1 M NaOH na 1,41V (ZKE) u toku 35 i 95s) i kiseloj sredini (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 2 V (ZKE) u toku 35; 95 s i 2,25 V u toku 35 i 95 s). Elektrohemijski tretman GC podloge vodi ka boljoj distribuciji platine i pokazuje značajno veliki uticaj na aktivnost. Aktivnost GCox/Pt elektrode anodno oksidovane pri 2,25 V u toku 35 s je veća od polikristalne platine a za red veličine veća od GC/Pt elektrode. Povećanje aktivnosti posledica je izraženog uticaja organskih vrsta na GC podlozi na osobine platinskih čestica deponovanih na staklasti ugljenik.*

Oksidacija metanola na platinskim katalizatorima u kiselim rastvorima se ispituje duži niz godina zbog potencijalne primene u gorivim spregovima. Efekat veličine čestice Pt i njene distribucije su u fokusu ovih istraživanja [1–9]. Novija istraživanja su pokazala da na svojstva katalizatora od platine ima uticaja i podloga na koju je platina nanosena. Istraživanja su pokazala da je aktivnost katalizatora za reakciju oksidacije metanola određena sa najmanje tri faktora: veličinom čestica, kristalografskom strukturom depozita i oksidacionim stanjem podloge staklastog ugljenika.

Elektrohemijska aktivacija staklastog ugljenika vodi ka povećanju aktivnosti merene preko naelektrisanja dvojnog sloja, povećanju hrapavosti, promeni morfologije površine kao i povećanju frakcije različitih funkcionalnih grupa [8]. Step promena zavisi od uslova korišćenih pri elektrohemijском tretmanu materijala [8].

U ovom radu ispitivani su efekti promene osobine GC elektrode (prouzrokovane anodnom oksidacijom) na aktivnost platine elektrohemijски deponovane na GC podlogu. Kao model reakcija korišćena je oksidacija metanola u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,1 M NaOH rastvoru.

### EKSPERIMENTALNI RAD

#### Priprema elektrode

Platina je deponovana na poliran ili elektrohemijски tretiran staklasti ugljenik (GC) proizvođača Sigridur, Sigr Elektrographite GmbH, Nemačka.

Pre svakog eksperimenta površina staklastog ugljenika je osvežena mehaničkim poliranjem na brusnim papirima sa opadajućom veličinom zrna od 46 do 5 μm, a nakon toga suspenzijom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa veličinom zrna od 1,0; 0,3 i 0,5 μm. Ostaci abrazivnih sredstava su uklonjeni ispiranjem sa vodom visoke čistoće (Millipore 18 MΩ) u ultrazvučnom kupatilu.

Elektrohemijски tretman poliranog staklastog ugljenika izveden je anodnom polarizacijom u alkalnoj sredini (1 M NaOH na 1,41 V (ZKE) u toku 35 i 95 s) i kiseloj sredini (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na 2 V (ZKE) u toku 35; 95 s i 2,25 V u toku 35 s). Ovako tretirani materijali u daljem tekstu biće označeni kao GC-ox. Pre svake depozicije platine na staklasti ugljenik, snimani su ciklični voltamogrami GC elektrode (oblast potencijala za alkaliju od –1,2 do 0,4 V (ZKE) i kiselinu od –0,4 do 1,2 V (ZKE) sa brzinom svipa od 50 mV/s) kako bi bili sigurni da je površina GC elektrode čista i bez Pt čestica iz prethodnog eksperimenta.

#### Dobijanje GCPt i GCoxPt katalizatora

Oba katalizatora su dobijena elektrohemijским deponovanjem platine na GC i GCox. Platina je elektrohemijски deponovana na staklasti ugljenik korišćenjem potencijostatske pulsne metode u deoksigenovanom rastvoru sastava 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+6 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> na GC disk elektrodu. Skok potencijala sa –0,2 V na +0,1 V je izveden 0,5 s posle inicijalnog potencijala. Platina je deponovana pod istim uslovima

\*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: S. Terzić, Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Centar za Elektrohemiju, Njegoševa 12, Beograd, Srbija  
E-mail: sanjat@elab.tmf.bg.ac.yu  
Rad primljen: Decembar 25, 2006.  
Rad prihvaćen: Februar 08, 2007.

za sve eksperimente ali sa količiniom ( $W_{Pt}$ ) od 10 do  $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Željena količina platine je dobijena depozicijom platine na 0,1 V u toku različitog vremena a istaložena količina je računata integracijom  $I-t$  krive i korigovana je za struju punjenja dvojnog sloja.

### Elektrohemijska merenja

Sva elektrohemijška merenja urađena su na sobnoj temperaturi. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je kao pomoćna elektroda korišćena platinska žica. Za elektrohemijška merenja korišćen je potenciostat Princeton Applied Research, model 273 povezan sa X-Y pisačem Philips, model PM 8134. Posle unošenja u rastvor, potencijal elektrode je cikliziran između oblasti izdvajanja vodonika i kiseonika do uspostavljanja stacionarnih cikličnih voltamograma. Elektrokatalitička aktivnost korišćenih elektroda za oksidaciju metanola je ispitivana u 0,1 M NaOH kao i u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rastvoru. Metanol je dodan u rastvore na potencijalu od  $-0,95$  V (ZCK) za alkaliju i  $-0,2$  V (ZCK) za kiselinu. Potencijal je cikliziran od  $-0,95$  V (ZCK) do  $0,3$  V (ZCK) za alkaliju i od  $-0,3$  V (ZCK) do  $+0,95$  V za kiselinu pri brzini promene potencijala od  $50$  mV/s i  $1$  mV/s.

### Instrumenti za karakterizaciju katalizatora

Karakterizacija katalizatora je urađena korišćenjem ciklične voltametrije kao i STM, AFM, XRD i XPS tehnika.

Za elektrohemijška merenja korišćen je potenciostat Princeton Applied Research, model 273 povezan sa X-Y pisačem Philips, model PM 8134. STM slike su dobijene snimanjem na vazduhu i sobnoj temperaturi korišćenjem SPM mikroskopa (NanoScope E, Digital instruments). Pri radu je korišćen mod konstantne visine. Za snimanje je korišćen tip napravljen od legure Pt-Ir, a uređaj je podešen za rad pri prednaponu od  $-300$  mV i postavnom tačkom struje  $I_t$  od 1 do 3 nA.

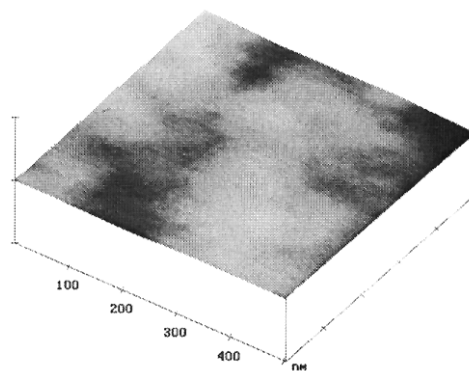
AFM slike su dobijene korišćenjem istog mikroskopa sa konzolom od silicijum nitrida pri konstantnoj sili od  $0,06$  N/m.

XPS spektri su dobijeni fotoelektronskim spektrometrom (Vacuum Generators Scientific Ltd ESCA 3). Nanohromatizovana  $\text{Al } K\alpha_{1,2}$  radijacija ( $1486,6$  nm) iz izvora X-zraka koji radi na  $13$  kV i  $10$  mA je korišćen za merenja. Spektri su razloženi u simetričan pik korišćenjem kombinacije Gaus-Lorencove funkcije raspodele.

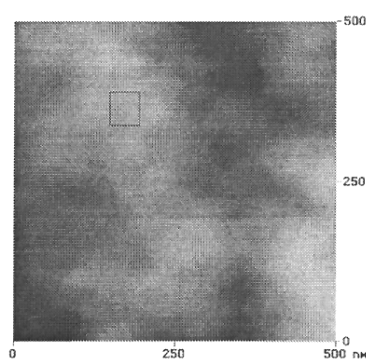
## REZULTATI

### Polirani i oksidovani staklasti ugljenik

U radu je korišćena elektroda staklastog ugljenika u obliku diska. Usled poroznosti površina polira-



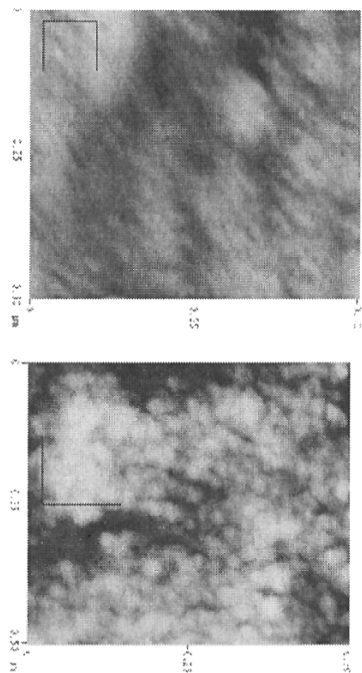
Slika 1. AFM slika polirane GC elektrode ( $500 \times 500 \times 100$  nm)  
Figure 1. AFM images of GC (polished support)  $500 \times 500 \times 100$  nm



Slika 2. AFM slika polirane GC elektrode ( $500 \times 500 \times 10$  nm)  
Figure 2. AFM images of GC (polished support)  $500 \times 500 \times 10$  nm

nog staklastog ugljenika nije idealno ravna što se može uočiti preko svetlih i tamnih površina na AFM (slika 1), a što potvrđuje hrapavost izražena preko RMS faktora i iznosi  $\text{RMS} = 1,15$ . Analiza ravnijeg, svetlijeg dela površine, (deo obeležen kvadratom na slici 2) pokazuje veoma ravnu površinu sa  $\text{RMS} = 0,157$ .

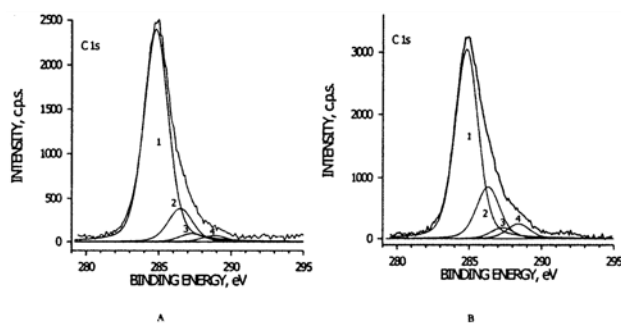
Elektrohemijskim tretmanom staklastog ugljenika (anodnom polarizacijom u kiselim ili alkalnim rastvorima) dolazi do njegove oksidacije i promene aktivnosti (merene promenom naelektrisanja dvojnog sloja), hrapavosti i morfologije površine. Stepennost ovih promena zavisi od potencijala, vremena i pH rastvora u kome je tretiranje izvedeno. AFM slike pokazuju promene u morfologiji površine GC-a tokom elektrohemijškog tretiranja u kiselj sredini. Sa slika 3 se vidi da se oksidovanjem u kiselj sredini površina GC-a postaje hrapavija. Prosečna hrapavost površine GCox za oksidaciju u  $0,5$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na potencijalu  $E = 2,25$  V u toku  $t = 35$  s je  $\text{RMS} = 1,75$  nm dok sa povećanjem vremena oksidacije hrapavost raste i možemo videti da za oksidaciju pri  $E = 2,25$  V i  $t = 95$  s ona iznosi  $\text{RMS} = 2,34$  nm. Slična zavisnost se vidi i na ravnijim, svetlijim delovima površine oivičenih kvadratom, gde je  $\text{RMS} = 0,73$  nm za  $E = 2,25$  V u toku  $t = 35$  s, dok je  $\text{RMS} = 1,54$  nm za  $E = 2,25$  V u toku  $t = 95$  s.



Slika 3. AFM slike GC elektrode (a) oksidovane u 0,5 M  $H_2SO_4$  na  $E = 2,25$  V i  $t = 35$  s, i (b) oksidovane u 0,5 M  $H_2SO_4$  na  $E = 2,25$  V i  $t = 95$  s

Figure 3. AFM images of GC – (A), support oxidized at 2,25 V vs SCE for 35s in 0.5 M  $H_2SO_4$  B) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 95 s in 0.5 M  $H_2SO_4$

Dobijeni XP C 1s spektar (slika 4a) asimetričan je što ukazuje na to da se GC nalazi u više različitih hemijskih stanja. Dekonvolucijom ovog spektra dobijena su četiri pika identifikovana kao grafitni ugljenik (pik 1) i ugljenik vezan za različite funkcionalne grupe: pik 2 fenolna, pik 3 – karbonilna i pik 4 – karboksilna grupa. Formirane funkcionalne grupe su kisele grupe na površini i mesta su adsorpcije prekursora prilikom elektrohemijskog taloženja metala. Porast oksidnog sloja, odnosno funkcionalnih grupa tokom oksidacije dovodi do promena udela funkcionalnih grupa u odnosu na grafitni ugljenik što pokazuju XPS C 1s spektri (slika 4b). Dobijene vrednosti pokazuju



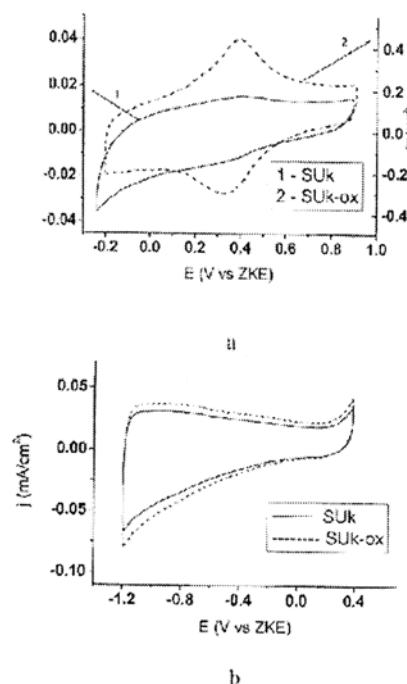
Slika 4. XP C 1s spektri (a) poliranog GC, (b) oksidovanog GC u 0,5 M  $H_2SO_4$  na  $E = 2,25$  V i  $t = 35$  s

Figure 4. XP C 1s spectrum of (a) polished support and (b) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 35 s in 0.5 M  $H_2SO_4$

da najviše raste udeo fenolne grupe, zatim karboksilne grupe, a najmanje karbonilne grupe. Iz odnosa ukupnog udela funkcionalnih grupa prema grafitnom ugljeniku može se zaključiti da je veći udeo površine elektrode pokriven funkcionalnim grupama kod oksidovanog nego kod poliranog GC. Elektrohemijaska karakterizacija GC-a urađena je cikličnom voltametrijom u alkalnom (NaOH) i kiselom rastvoru ( $H_2SO_4$ ). Kao što se sa slike 5a vidi voltamogram za poliranu elektrodu u kiselj sredini karakteriše slabo izražen reverzni pik na potencijalu od oko 0,4 V. Ovog pika nema na voltamogramu u alkalnoj sredini (slika 5b) pa se on pripisuje reakciji vezanoj za  $H_3O^+$  jone, tj. redoks reakciji hinon/hidrohinon.

Ciklični voltamogram GC-a prethodno oksidovanog u kiselj sredini (slika 5a) pokazuje povećanje pika i povećanje količine naelektrisanja više od deset puta dok voltamogram za elektrodu oksidovanu u alkalnoj sredini (slika 5b) pokazuje neznatno povećanje naelektrisanja.

Ciklični voltamogrami GC elektroda koje su oksidovane u kiselj sredini na različitim potencijalima i tokom različitog vremena imaju isti oblik i potencijal reverznog pika, ali količina naelektrisanja raste sa pozitiviranjem potencijala i povećanja vremena oksidacije.



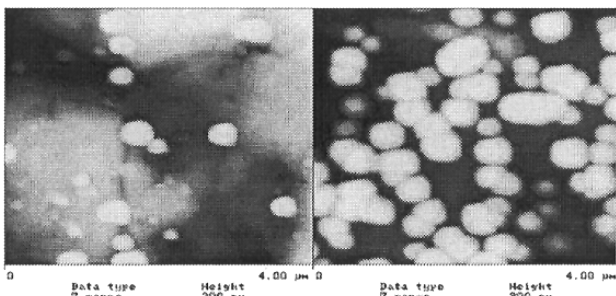
Slika 5. Ciklični voltamogrami GC elektroda u: (a) u 0,5 M  $H_2SO_4$  polirane (—) i oksidovane (- - -) na  $E = 2,25$  V i  $t = 95$  s, i (b) u 0,1 M NaOH polirane (—) i oksidovane (- - -) na  $E = 1,41$  V,  $t = 95$  s, (brzina promene potencijala 50 mV/s)

Figure 5. Cyclic voltammograms of GC (A) in 0.5 M  $H_2SO_4$  of polished support (—) and oxidized support (- - -) (B) in 0.1 M NaOH of polished support (—) and oxidized support (- - -) at 1.41 V vs SCE for 95 s

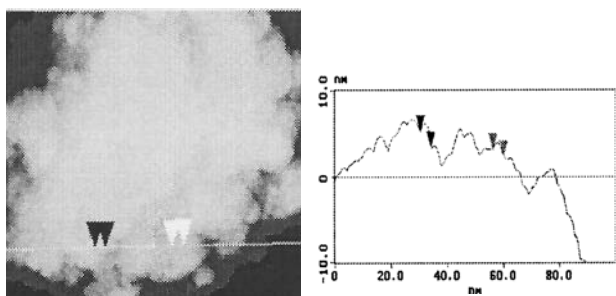
## Platina deponovana na staklasti ugljenik

### Platina deponovana na polirani staklasti ugljenik

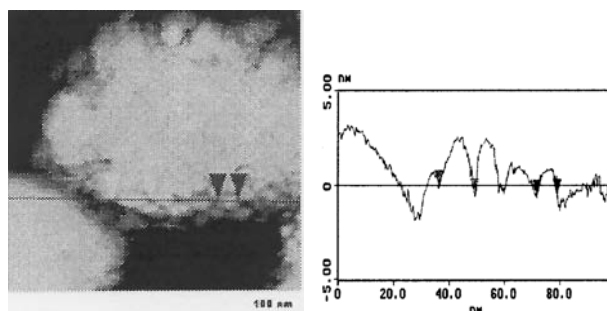
Platina je elektrohemijski taložena na polirani staklasti ugljenik u količini od 10 do 30  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Ovakvo dobijeni materijal je okarakterisan AFM i STM tehnikama. Sa slike 6 vidi se da je platina deponovana u obliku manjih i većih aglomerata čija se veličina kreće u opsegu od 100 do 700 nm. Nastanak ovih aglomerata može se objasniti time što se na početku depozicije formira veliki broj Pt nanočestica. Kretanjem po površini one se grupišu u aglomerate. Sa dužim vremenom taloženja broj aglomerata raste kao i sami aglomerati. AFM slike pokazuju da sa povećanjem količine platine deponovane na istu površinu raste broj većih aglomerata. Internu strukturu aglomerata platine možemo videti korišćenjem skenirajuće tunelirajuće mikroskopije. STM slike 7 i 8 pokazuju da internu strukturu aglomerata čine Pt nanočestice čija veličina zavisi od količine deponovane platine. Sa slike 7 vidi se da je za  $W = 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , veličina Pt čestica u rasponu od 3 do 5 nm dok je za  $W = 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  veličina od 7 do 18 nm (slika 8).



Slika 6. AFM slike GC/Pt elektroda (a)  $W = 10 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (b)  $W = 30 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (4000 x 4000 x 300 nm)  
Figure 6. AFM images of GC – (A)  $W = 10 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (B)  $W = 30 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  (4000 x 4000 x 300 nm)



Slika 7. STM slika GC/Pt elektrode,  $W = 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (a) i odgovarajući poprečni presek (b)  
Figure 7. STM images of GC/Pt (a)  $W = 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  and cross section analysis (b)



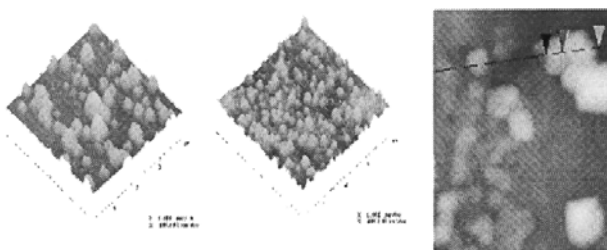
Slika 8. STM slika GC/Pt elektrode,  $W = 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (a) i odgovarajući poprečni presek (b)  
Figure 8. STM images of GC – (a)  $W = 30 \mu\text{gPt}/\text{cm}^2$  and cross section analysis (b)

### Platina deponovana na oksidovani staklasti ugljenik

Elektrohemijom oksidacijom staklastog ugljenika, razvija se njegova površina, menja morfologija i povećava udeo funkcionalnih grupa na površini.

AFM slike GCox/Pt uzoraka kod kojih je platina deponovana na GC oksidovan na različitim potencijalima (2 V i 2,25 V) i sa različitim vremenima (35 s i 95 s) pokazuju aglomerare veličine od 80 do 400 nm (slika 10). Sa povećanjem vremena oksidacije na istom potencijalu broj aglomerata je manji ako je vreme oksidacije duže, što se može objasniti većom hrapavošću površine (kod oksidacije koja je trajala duže) pa se veći deo aglomerata nalazi u pukotinama i udubljenim na površini uzorka. Poređenjem AFM slika platine nataložene u istoj količini na polirani i oksidovani GC vidimo da stepen pokrivenosti aglomeratima platine veoma zavisi od uslova tretiranja staklastog ugljenika.

STM slike (slika 8) pokazuju takođe da prosečna veličina Pt nanočestica zavisi od količine deponovane Pt (vremena taloženja) i uslova tretiranja tj. duži tretman na većim potencijalima daje aglomerate platine sa većom prosečnom veličinom čestica. Poredeći AFM i STM slike (slike 9 i 10, odnosno 11 i 12) plati-



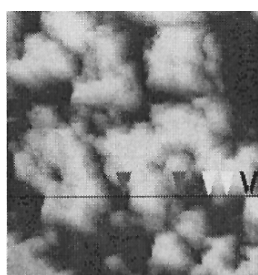
Slika 9. AFM slike GCox/Pt elektrode u 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4000 x 4000 nm) (a) oksidovane na  $E = 2 \text{ V}$  i  $t = 95 \text{ s}$ , (b) oksidovane na  $E = 2,25 \text{ V}$  i  $t = 35 \text{ s}$ , i (c) oksidovane na  $E = 2,25 \text{ V}$  i  $t = 95 \text{ s}$

Figure 9. AFM images of GCox/Pt in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (4000 x 4000 nm) (a) support oxidized at 2 V vs SCE for 95 s (b) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 35 s (c) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 95 s



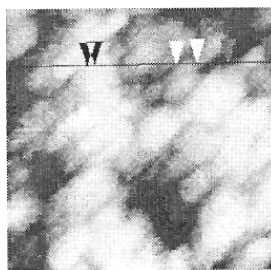
Slika 10. STM slike GCox/Pt elektrode u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 x 100 nm) (a) oksidovane na E = 2 V i t = 95 s (d = 4,5 nm), (b) oksidovane na E = 2,25 V i t = 35 s (d = 4,4 nm), i (c) oksidovane na E = 2,25 V i t = 95 s (d = 7 nm)

Figure 10. STM images of GCox/Pt in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (100 x 100 nm) (a) support oxidized at 2 V vs SCE for 95 s, d = 4.5 nm (b) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 35 s, d = 4.4 nm (c) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 95 s d = 7 nm



Slika 11. AFM slika GCox/Pt u NaOH, oksidovane na E = 1,41 V i t = 95 s, W = 20 µg/cm<sup>2</sup> (2000 x 2000 x 500 nm)

Figure 11. AFM images of GCox/Pt in 0.1 M NaOH support oxidized at 1.41 V vs SCE for 95 s, W = 20 µgPt/cm<sup>2</sup> (2000 x 500 nm)

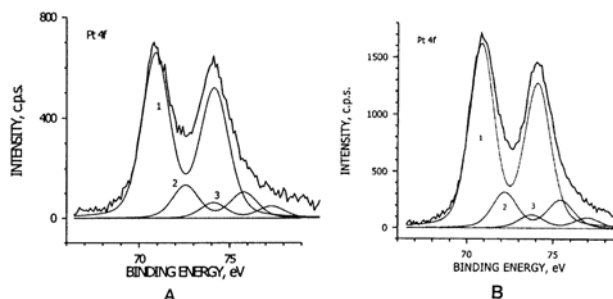


Slika 12. STM slika GCox/Pt u NaOH oksidovane na E = 1,41 V i t = 95 s, W = 20 µg/cm<sup>2</sup> (100 x 100 x 20 nm)

Figure 12. STM images of GCox/Pt in 0.1 M NaOH support oxidized at 1.41 V vs SCE for 95 s, W = 20 µgPt/cm<sup>2</sup> (100 x 100 x 20 nm)

ne nataložene (pod istim uslovima) na GC tretiran u kiseljoj i alkalnoj sredini vidi se uticaj pH na taloženje Pt. Tako se Pt na podlogu oksidovanu u alkalnoj sredini taloži u obliku većih aglomerata sa većim česticama Pt. Razlika se javlja zbog toga što oksidacija u alkaliji dovodi do širenja pora usled rasta oksidnog sloja i udubljenja na površini pa je hrapavost manja i sama morfologija površine veća nego oksidacijom u kiseljoj sredini.

Pošto se elektrohemijским tretiranjem GC–a menja udeo funkcionalnih grupa na površini, a to uti-

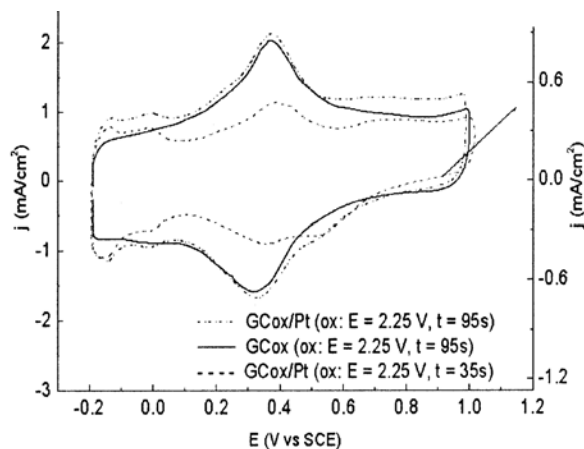


Slika 13. XP Pt 4f spektri površine elektrode a) polirane i b) oksidovane u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na E = 2,25 V, t = 35 s

Figure 13. XP Pt 4f spectrum of (a) polished support and (b) support oxidized at 2.25 V vs SCE for 35 s in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

če na taloženje platine, karakteristični uzorci (polirana i u kiselini oksidovana podloga) su ispitani i XPS tehnikom, što je prikazano na slici 13. Tri dobijena signala ukazuju na prisustvo metalne platine (pik 1) i oksidne platine (pikovi 2 i 3). Pik za metalnu platinu je pomeren u odnosu na čistu platinu zbog interakcije metal podloga, dok intenziteti ostalih pikova zavise od vrste funkcionalnih grupa. Tako, kisele grupe dovode do taloženja platine koja je u većoj meri pokrivena kiseoničnim česticama pa je takva elektroda aktivnija za reakciju oksidacije metanola. Bazne grupe dovode do taloženja platine sa većim udelom čiste platine pa je takva elektroda aktivnija za reakciju redukcije kiseonika. Na oksidnom staklastom ugljeniku postoji veći udeo kiselih grupa, tj. veći udeo PtOH čestica u odnosu na polirani staklasti ugljenik pa bi ovakva elektroda trebala da bude bolji katalizator za oksidaciju metanola, koji zahteva prisustvo reaktivnih OH čestica na površini platine.

Platina deponovana na poliran ili oksidovan GC–okarakterisana je i cikličnom voltmetrijom (slika 14 i 15). Na slici 14 prikazani su tipični ciklični voltamogrami mehanički i elektrohemijским tretirane

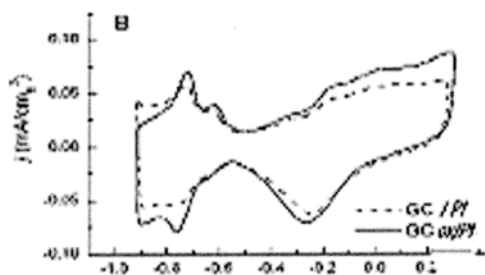


Slika 14. Ciklični voltamogrami za različito tretirane GC/Pt elektrode u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Figure 14. Cyclic voltammograms of GC/Pt and GCox/Pt electrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sweep rate 50 mV/s)

GC/Pt elektrode u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Za elektrode gde je Pt deponovana na poliranu podlogu odgovaraju onoj za polikristalnu platinu. Voltamogrami za GCox/Pt elektrodu pokazuju karakteristični reverzni pik za oksidovanu podlogu. Međutim, oblik voltamograma GCox/Pt elektroda jako zavisi od vremena i potencijala anodne polarizacije podloge. Duže vreme oksidacije ili viši potencijal polarizacije daje izraženiji pik za oksidovanu podlogu a manje je izražen pik za Pt. Takođe, pik za jako vezani vodonik postaje izraženiji a pik redukcije oksida platine, koji je inače na istom potencijalu kao kod polikristalne Pt, postaje sve manje izražen. Ove promene kod GC/Pt elektroda povezane su sa morfološkim promenama površine i promenama naelektrisanja dvojnog sloja staklastog ugljenika u procesu elektrohemijske aktivacije ovog materijala.

Na slici 15 pokazan je ciklični voltamogrami za GC/Pt elektrodu i GCox/Pt elektrodu oksidovanu u 0,1 M NaOH. Ovakav oblik voltamograma je karakterističan za polikristalnu platinu u alkalnoj sredini, a takođe potencijali pikova adsorpcije i desorpcije vodonika i redukcije oksida platine se poklapaju sa polikristalnom Pt.

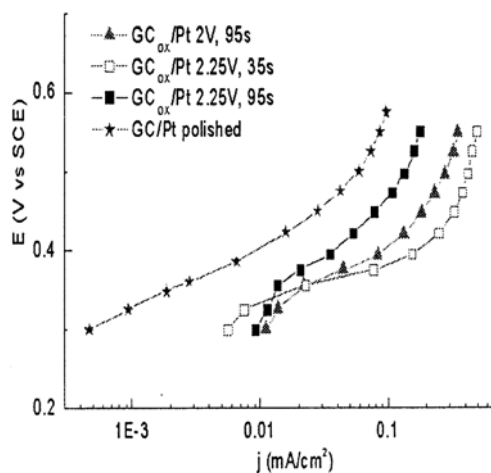


Slika 15. Ciklični voltamogrami za GC/Pt elektrodu i GCox/Pt elektrodu u 0,1 M NaOH

Figure 15. Cyclic voltammograms of GC/Pt and GCox/Pt electrode in 0.1 M NaOH (sweep rate 50 mV/s)

Elektrokatalitička aktivnost platine deponovane na polirani i oksidovani staklasti ugljenik ispitana je za reakciju oksidacije metanola.

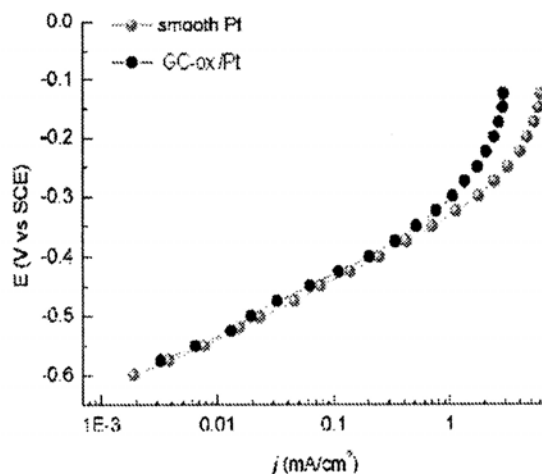
Tafelovi nagibi GC/Pt elektroda za reakciju oksidacije metanola u kiselini takodje su veoma zavisni od predtretmana podloge (slika 16). Oksidacija staklastog ugljenika u kiselini može i za više od jednog reda veličine da poveća aktivnost GCox/Pt elektroda u odnosu na elektrodu sa poliranom podlogom, pri čemu je najaktivnija elektroda na kojoj je GC oksidovan pri uslovima  $E = 2,25$  V i  $t = 35$  s. Aktivnost elektrode se povećava sa povećanjem hrapavosti do određene veličine, posle čega, daljim povećanjem hrapavosti dolazi do pada aktivnosti. Tafelovi nagibi svih ispitanih elektroda za reakciju oksidacije metanola u alkaliji su isti bez obzira na količinu nataložene



Slika 16. Tafelovi dijagrami GC/Pt i GCox/Pt elektroda za reakciju oksidacije metanola u 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Figure 16. Tafel plots for methanol oxidation in 0.5 M sulfuric acid solution at GC/Pt and GCox/Pt electrodes (sweep rate 1 mV/s)

ne platine, osobine podloge ili pripremu podloge pre taloženja ( $b \gg 100$  mV/dec) i jednaki su nagibu za polikristalnu platinu (slika 17). Oksidacija GC podloge u alkaliji pre depozicije platine ne povećava aktivnost u većoj meri. To znači da je i mehanizam reakcije oksidacije metanola na svim tim elektrodama isti. Rezultati prikazani na slici 17 pokazuju da osobine podloge utiču na aktivnost GC/Pt elektroda. Ova razlika je naročito izražena kod elektroda sa predhodno oksidovanim podlogama kod kojih promene u aktivnosti GC/Pt elektroda prate promene u aktivnosti samih GC podloga kao posledice oksidacije.



Slika 17. Tafelovi dijagrami GC/Pt i GCox/Pt elektroda za reakciju oksidacije metanola u 0,1 M NaOH

Figure 17. Tafel plots for methanol oxidation in 0.1 M NaOH solution at GC/Pt and GCox/Pt electrodes (sweep rate 1 mV/s)

## ZAKLJUČAK

Iz prikazanih rezultata može se videti da oksidacija staklastog ugljenika ne dovodi do neke značajne promene u veličini čestica ili realne površine platine deponovane pod istim uslovima ali na različito tretiranim podlogama. Slabo izraženo smanjenje veličine zrna i povećanje specifične površine tokom oksidacije ne može da objasni veliko povećanje aktivnosti GCox/Pt elektrode koje je za red veličine veće u odnosu na GC/Pt. Ovaj efekat može se pripisati uticaju podloge staklastog ugljenika. Taj uticaj je najverovatnije dvojak i ispoljava se kao uticaj na:

1) Taloženje platine – oksidacija GC površine vodi ka rastu oksidnog sloja, što povećava njegovu hrapavost pa se dobija veći broj Pt aglomerata na oksidovanoj površini u odnosu na polirani GC. Ovakva površina ima veći broj manjih aglomerata koji su u boljem kontaktu sa podlogom. Takođe ova površina ima veću hidrofilitnost (zbog promene odnosa funkcionalnih grupa) čime površina postaje dostupnija za prekursor, pa se dobija veća prekrivenost površine platinom. Iz literature je poznato da kisele grupe na karbonu povećavaju formiranje kiseoničnih vrsta. Pošto su oksidacijom, dominantne funkcionalne grupe na platini (fenolna, karbonilna i karboksilna) povećane – povećao se broj kiselih grupa. U prisustvu kiselih grupa platina se taloži u obliku Pt ali i u obliku PtO koji doprinosi većoj aktivnosti elektrode.

2) Reakciju oksidacije metanola – druga moguća uloga podloge je da OH grupe na GC-u (fenolna, karboksilna) učestvuju u oksidaciji adsorbovanih intermedijera koji se formiraju u toku disocijacije metanola.

## LITERATURA

- [1] P.A. Attwood, B.D. McNicol, R.T. Short, *J. Appl. Electrochem.* **10** (1980) 213–222.
- [2] K. Yahikozawa, Y. Fujii, Y. Matsuda, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* **36** (1991) 973–978.
- [3] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.* **328** (1995) 65.
- [4] A. Stoyanova, V. Naidenov, K. Pertov, I. Nikolov, T. Vitanov, E. Budevski, *J. Appl. Electrochem.* **29** (1999) 1197–1203.
- [5] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3851–3860.
- [6] F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 1052.
- [7] A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, V.S. Bagotzky, *J. Electroanal. Chem.* **480** (2000) 225–23.
- [8] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B.Ž. Nikolić, V.M. Jovanović, *Carbon* **39** (2001) 1195–1205.
- [9] A.K. Shukla, A. Hamnett, A. Roy, S.R. Barman, D.D. Sarma, V. Alderucci, L. Pino, N. Giordano, *J. Electroanal. Chem.* **352** (1993) 337–343.
- [10] F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Electrochim. Acta* **44** (1999) 1805–1816.

## SUMMARY

### ELECTROCHEMICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF PLATINUM SUPPORTED ON GLASSY CARBON

(Scientific paper)

Sanja Terzić<sup>1</sup>, Vladislava M. Jovanović<sup>1</sup>, Dušan Tripković<sup>1</sup>, Andrzej Kowal<sup>2</sup>, Jerzy Stoch<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Center for Electrochemistry, Belgrade, Serbia

<sup>2</sup>Institute Catalysis and Surface Chemistry, Krakow, Poland

The effect of the electrochemical oxidation of glassy carbon on the deposition of platinum particles and the electrocatalytic activity of platinum supported on oxidized glassy carbon were studied for methanol oxidation in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Platinum was potentiostatically deposited from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> solution. Glassy carbon was anodically polarized in 1 M NaOH at 1.41 V (SCE) for 35 and 95 s and in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 2 V (SCE) for 35; 95 s and 2.25 V for 35 and 95 s. Electrochemical treatment of the GC support leads to a better distribution of platinum on the substrate and has remarkable effect on the activity. The activity of the Pt/GCox electrode for methanol oxidation is larger than that of polycrystalline Pt and by more than one order of magnitude larger than that of a Pt/GC electrode. This increase in activity indicates the pronounced role of the organic residues of the GC support on the properties of Pt particles deposited on glassy carbon.

Key words: Electrochemical treatment • Glassy carbon • AFM • STM • XPS •

Ključne reči: Elektrohemijski tretman • Staklasti ugljenik • AFM • STM • XPS •