

Pojave i značaj prelivanja intermedijera u elektrokatalizi kiseoničnog i vodoničnog elektrodnog reagovanja

Jelena M. Jakšić, Diamantoula Labou, Georgos D. Papakonstantinou

Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, FORTH, Patras, Greece

Izvod

Hipo-d-oksidne vrste promenljive valentnosti prelazne grupe elemenata nameću pojavu spontane disocijativne adsorpcije molekula vode i naglašena membranska prenosna i prelivna svojstva, koja gotovo trenutno rezultuju odgovarajućim jedinjenjem tipa bronce (H_xWO_3) u toku katodne, odnosno hidratisanim stanjem ($Pt/W(OH)_6$), odgovornim za razdvajanje primarnog oksida ($Pt-OH$), za vreme anodne polarizacije. Na taj način, izmenom polariteta elektrode dolazi do uspostavljanja povratnih, uzajamno izmenjivih osobina bronce ($Pt/H_{0.35}WO_3 \rightleftharpoons Pt/W(OH)_6$), kao i bitno poboljšanih elektrokatalitičkih svojstava jedne ovakve nove interaktivne vrste složenih elektrokatalizatora. Kao posledica svega ovoga, otvorene su sasvim nove, dalekosežne mogućnosti, kako za nisko i srednje temperaturske gorivne čelije na bazi membrana (engl. *law and medium temperature proton exchange membrane fuel cell* – L&MT PEMFC), tako isto i u elektrolizi vode (engl. *water electrolysis* – WE), od strane interaktivno nanetih pojedinačnih (Pt, Pd ili Ni) ili pretežno hiper-d-elektronских nanostrukturisanih čestica intermetalnih faza (WPt_3 , $NbPt_3$, $HfPd_3$ ili $ZrNi_3$), selektivno usađenih na hipo-d-oksidnim nosačima višeg kapaciteta promenljive valentnosti (WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ili TiO_2), ili njihovih jedinjenja mešovite valentine strukture, s ciljem nastajanja nove vrste uzajamno izmenjivih složenih elektrokatalizatora za vodonično i kiseonično elektrodro reagovanje. Budući da Pt (Pt/C) u vodenoj sredini ispoljava ili adsorptivna površinska katalitička svojstva H-adatoma (Pt-H), odnosno površinskog oksida (Pt=O), i odsustvo bilo kakvog prelivanja drugih uzajamno dejstvujućih vrsta, novu vrstu složenog sastava elektrokatalizatora na bazi snažne metal-nosač interakcije (engl. *strong metal-support interaction* – SMSI), a posebno takvih elektrokatalizatora u naglašeno vlažnom stanju, pretežno odlikuje izuzetno brzo uzajamno povratno prelivanje, kako H-adatoma, isto tako i primarnih oksida – (Pt-OH i Au-OH), odnosno njima svojstveno uzajamno izmenjivo ponašanje tipa bronce, kada se radi o ovakvim nanostrukturisanim elektrokatalitički složenim strukturama. Ovakav tip nanostrukturisanih elektrokatalizatora mešovite hipo-d-oksidne građe ($Pt/H_{0.35}WO_3/TiO_2/C$ i $Pt/H_xNbO_3/TiO_2/C$), bio je po prvi put ostvaren pomoću sol-gel metode i pokazao je izrazitu stabilnost, zavidnu elektronsku provodljivost i neizmenjena polazna mono-bronzana prelivena i katalitička svojstva. Potpotencijalno prelivo svojstvo punjenja i pražnjenja električnog dvojnog sloja (DL) od strane primarnog oksida (M-OH), uzajamno povezano sa interaktivnim samokatalitičkim (*self- ili auto-catalytic*) eftkom orientisanih dipolnih struktura molekula vode, bilo je potvrđeno kao jedna od suštinskih pojava interaktivnog prelivanja reagujućih intermedijera. Fenomenološki aspekti prelivanja osnovnih i odlučujućih međustanja u kiseoničnom i vodoničnom elektrodnom reagovanju i stečena teorijska saznanja u tom smislu, predstavljaju osnovne koncepcije i ciljeve ovoga rada.

Ključne reči: prelivanje; primarni oksid; nanostrukturirana volframova (ili niobijumova, tantalova) bronza; hipo-hiper-d-d-interelektronska veza; izmenjivo polarni elektrokatalizator; izmenjivo polarna revertibilna čelija; SMNI (snažna metal-nosač interakcija); UPD potpotencijalno naelektrisavanje pseudokondenzatora električnog dvojnog sloja; samokatalitički H_2O efekat.

Dostupno na Internetu sa adresu časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Cilj i svrhu ovoga rada predstavlja savremeno eksperimentalno i metodološko rasvetljavanje i potvrda pojave prelivanja reagujućih međustanja (intermedijera) u sporim stupnjevima elektrohemiskih procesa,

Prepiska: J.M. Jakšić, ICEHT/FORTH, 26500 Patras, Greece.

E-pošta: jelena@iceht.forth.gr

Rad primljen: 26. avgust, 2011

Rad prihvaćen: 26. januar, 2012

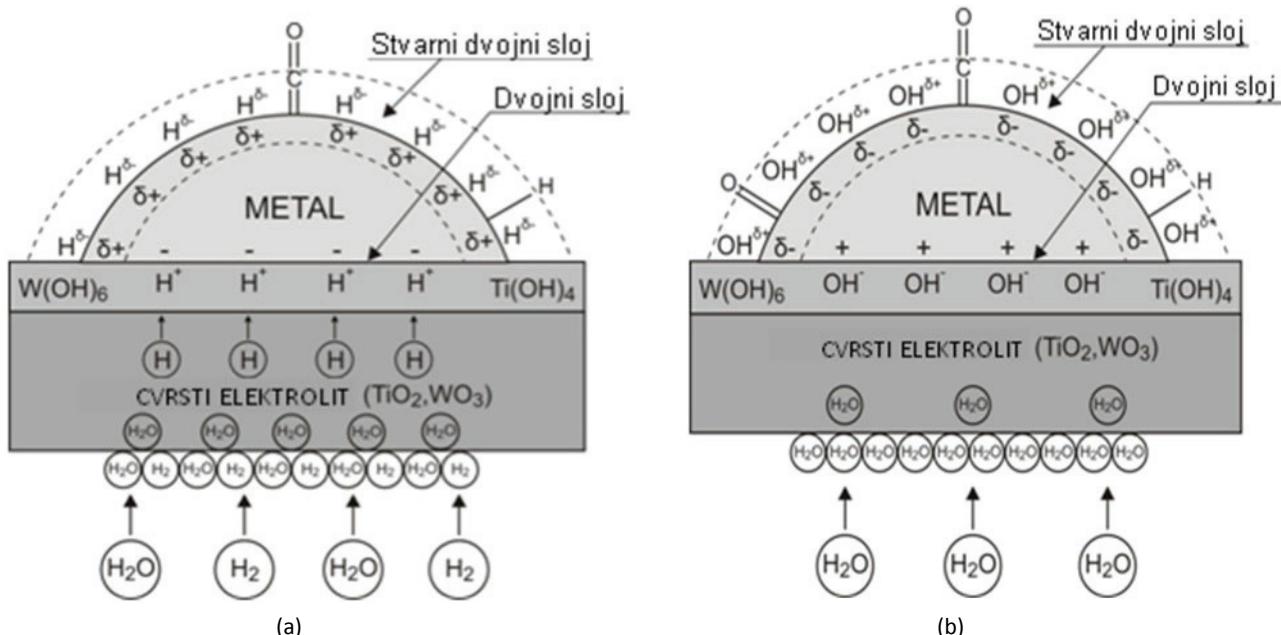
PREGLEDNI RAD

UDK 544.4/.6

Hem. Ind. **66** (4) 425–453 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110826005J

osobito u pogledu elektrokatalitičkog podsticanja i ubrzanja elektrodnih reakcija. Samu pojavu prelivanja karakteriše membranski prenos mase izvesnih jona poredstvom čvrstih elektrolita, koji na metalnoj ili oksidnoj površini katalizatora obično rezultuje adsorpcijom reagujućih dipola, čije uzajamno odbojno dejstvo određuje površinsku brzinu samog razlivanja i prelivanja (šema 1). Kada je reč o vodenoj sredini, samo prelivanje u kinetičkom i fenomenološkom smislu, kao akt pove-



Šema 1. Model prezentacija za SMSI efekat, koji rezultuje pojavom prelivanja u prenosu H-adatoma unutar nanostrukture bronce ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3$, a), odnosno primarnog oksida (M-OH), kao dipola, preko analogne hidratisane forme ($\text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$, b), uz dalji neprekidni prenos ovih prelivajućih komponenata na metalni deo katalizatora (Pt), pri čemu obe prenosne vrste potiču iz hipo-d-oksidsnog nosača, kontinuirano napajanog određenom količinom vlage u strujii reagujućeg gasa (H_2 ili O_2), dovođenih na složenu mešovitu strukturu elektrokatalizatora (M/TiO₂, WO₃) i održavajući ih u stanju uzajamno izmenjive ravnoteže ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$), (šemu konstruisao Dr. Dimitris Tsiplikides).

Scheme 1. Model presentation for the SMSI effect, resulting in the spillover transfer of H-adatoms within the bronze nanostructure ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3$, a), and/or the primary oxide (M-OH) effusion, as a dipole along the hydrated counterpart ($\text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$, b), further continuously transferring them upon the metallic part (Pt) of catalyst, otherwise both originating from the hypo-d-oxide continuously fed by moisture stream to such a composite ($\text{M}/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$) electrocatalyst structure and maintaining them in the reversible interchangeable equilibrium ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$) (constructed by Dimitris Tsipakides).

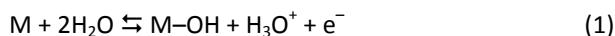
čanja brzine prenosa mase, doprinosi suštinskom poboljšanju elektrokatalitičkih svojstava i intenziviranju elektrohemihских процеса, у првом redu kada se radi о vodoničnom i kiseoničnom elektrodnom reagovanaju [1–4]. Naime, u jednom ovakvom kontekstu, fundamentalni Guldberg–Waage zakon o dejstvu masa (1865–1879) [5], *a priori* predskazuje i podrazumeva da intenzivnije prelivanje reagujućih intermedijera u samom reakcionom stupnju, koji određuje ukupnu brzinu katalitičke reakcije (engl. *rate determining step – RDS*), ujedno znači srazmerno bržu elektrodnу reakciju. Ovakva kinetička i elektrokatalitička postavka ujedno definiše polazne i suštinske osnove ovoga rada.

NANOSTRUKTURIRANE BRONZE, SVOJSTVA I PRELIVANJE PRIMARNOG OKSIDA

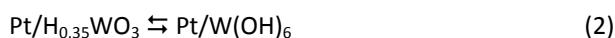
Pojavu prelivanja (engl. *spillover*) u heterogenoj katalizi najpre je zapazio i prvi obradio Boudart [6,7] za najizrazitiji primer Pt/WO₃, pri čemu je bilo istaknuto da neposredno posle disocijativne adsorpcije molekula vodonika na površini platine, izuzetno brzo prelivajuće kretanje H-adatoma preko naslage W(OH)₆ biva upadljivo dalje ubrzano čak i na sobnim temperaturskim uslovima povećanjem vlage, uz neophodan zahtev prisustva barem monoslojnog kondenzata vode [8,9]. Ina-

če u odsustvu vlage, prelivanje H-adatoma odvija se tek iznad $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, što unapred svedoči o samokatalitičkom učinku molekula vode na izrazitu promenu strukture substrata i samog mehanizma prelivanja. Drugim rečima, u nedostatku vlage i u opsegu znatno povećanih temperatura, prelivajuće kretanje H-adatoma i posledična redukcija hipo-d-oksidnog nosača odvijaju se preko izložene površine bezvodne strukture WO_3 , dok u uslovima kondenzacije vlage nastaje hidratni oblik W(OH)_6 . U oba slučaja konačnu faznu transformaciju predstavlja stanje istovetne bronce ($\text{Pt/H}_{0.35}\text{WO}_3$), samo se u ova dva slučaja radi o energetski različitim faznim promenama i drugačijim kinetičkim redosledima. Zapravo hidratna struktura nameće znatno manju energetsku barijeru da bi se došlo do stanja bronce, u odnosu na istovetan bezvodni hipo-d-oksid (WO_3), što se svakako i odražava preko naglašeno velike temperaturske razlike za dva različita puta do istovetnog krajnjeg stanja. Napajanje H-adatomima u heterogenoj katalizi nastaje katalitičkom disocijativnom adsorpcijom molekula vodonika iz gasne faze na platini i drugim plemenitim metalima, a u elektrokatalizi istovremenom katodnom polarizacijom metalnog dela jednostavnih i osobito složenih elektrokatalizatora, u ovde razmatranom specifičnom slučaju interaktivno usađenih nano-

strukturisanih metalnih čestica na hipo-d-oksidnim nosačima. Sasvim novo saznanje od neprocenjive važnosti, koje je inače izostalo u oblasti heterogene katalize, za nas je, međutim, bilo da do reverzibilnog i samim tim takođe izuzetno brzog paralelnog prelivanja primarnih oksida ($M-OH$) na istovetnim interaktivno vezanim elektrokatalitičkim površinama (SMSI), dolazi anodnom polarizacijom [1]:



uz samokatalitički reaktivni efekat i neprekidno snabdevanje katalizatora molekulima vode iznad kritičnih vlažnosti za svaki pojedinačni oksidacioni proces. Pod pojmom kritične vlažnosti podrazumeva se sadržaj, koji obezbeđuje da se adsorpcija i samo prelivanje $M-OH$ odigravaju određenom brzinom prema jednačini (1). U heterogenoj katalizi svi procesi su jednosmerni i u većini nepovratni, dok u elektrokatalizi ili najšire, u elektrohemiskim reakcijama, reakcije na katodi i anodi su uzajamno povezane i međusobno izmenjive, te u razmatranom primeru pelivanja primarnih oksida ($M-OH$) i H-adatoma, uspostavljaju uzajamnu međupolarnu ravnotežu u potpunom termodinamičkom smislu i značenju:



Naime, potenciodinamički strujni vrhovi (pikovi, engl. *peaks*) adsorpcije i desorpcije primarnog oksida (jednačina (1)), svojim savršenim poklapanjem duž potencijalne ose, ispoljavaju naglašeno povratna svojstva izuzetno brzih reakcija, kao osnovni preduslov termodinamičke ravnoteže, pri čemu čitav učinak pojačava prelivanje $Pt-OH$ posredstvom hipo-d-oksidnih nosača, što će biti pokazano odgovarajućim voltamogramima u ovom radu. Ovakvo eksperimentalno zapažanje bilo je od suštinskog značenja, kako za izuzetno brzu pojavu prelivanja primarnih oksida sa odgovarajućih hidratisanih nosača u toku anodne polarizacije, isto tako i za reverzibilnu redukciju samog polaznog supstrata, koja konačno vodi do nastajanja odgovarajuće elektrokatalitički aktivne bronze ($Pt/H_{0,35}WO_3$) za katodne procese, u kojima nestehiometrijski vezani vodonik ispoljava istovetna slobodna reagujuća svojstva, kao i adsorbovani H-adatomi ($Pt-H$), i u tom smislu predstavlja glavni vodonični izvor za potonje katalitičko reagovanje. Odnosno, *vice versa*, promena polariteta reverzibilno i gotovo trenutno dovodi do anodne konverzije bronze do prvobitnog hidratnog oblika u dovoljno vlažnim uslovima, (jednačina (2)), ili do polaznog oksidnog stanja (Pt/WO_3) u odsustvu vlage, ali stoga na znatno povišenim temperaturama.

Autokatalitički efekat i suštastvena uloga molekula vode u nastajanju i prelivanju primarnih oksida

HREEL spektrima naporedo sa STM nanografima Ertl i saradnici [10] su savremenim eksperimentalnim pu-

tem pokazali, da Doeberreiner-ova katalitička reakcija oksidacije vodonika na Pt površini, čak i na veoma niskim temperaturama (140 K), protiče uz nastajanje i posredstvom znatnijih količina primarnog oksida (obeženog kao OH_{ads}), prisutnog u svojstvu odlučujućeg (RDS) i nagomilanog internedijera, pri čemu je bilo posebno istaknuto neprekidno odigravanje jednog samokatalitičkog stupnja, koji predhodi samoj oksidaciji H-adatoma od strane $Pt-OH$, a u kome autokatalitički učinak potiče od adsorbovanih molekula vode:



U stvari, ovim se želelo da istakne samokatalitička uloga i značaj molekula vode u heterogenoj katalizi, kad god se radi o oksidacionim procesima, koji u načelu protiču odlučujućim posredstvom primarnog oksida u reakcionom RDS stupnju. Suština je, međutim, u činjenici da su zaključni rezultati ovoga rada, čiji je osnovni cilj povećanje ukupne brzine reakcije nastajanja i olakšanog prelivanja primarnog oksida, (jednačina (1)), upravo baš podstaknuti samokatalitičkim efektom polarizovanih dipola vode u električnom dvojnom sloju [11], tako da po srodnosti i analogiji predstavljaju elektrohemiski i elektrokatalitički ekvivalent jednostavnijem katalitičkom mehanizmu Ertla (jednačina (3)).

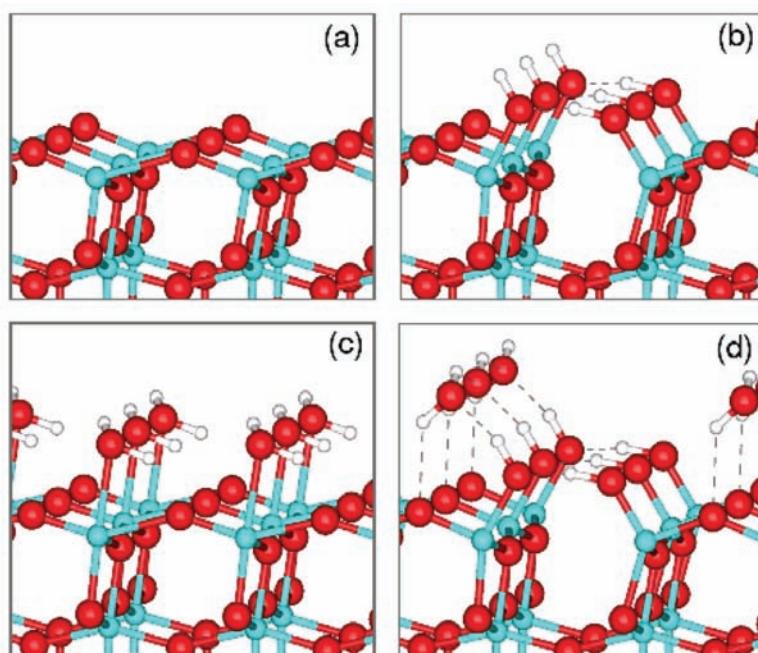
U stvari ovde se radi o stanju spontane reverzibilne disocijativne adsorpcije molekula vode na hipo-d-oksidnim površinama nosača elektrokatalizatora u uslovima ravnoteže pri otvorenom električnom kolu. Međutim, u prisustvu nanostrukturisanog metalnog dela katalizatora, neprekidnog i dovoljnog napajanja vlagom, usmeravajuće električno polje, odnosno elektrodna polarizacija, dovodi do poremećaja ovako uspostavljene ravnoteže i spontano nameće neprekidnu dalju forsiranu disocijaciju molekula vode, i kao posledicu toga, membranska prenosna svojstva hipo-d-oksidnih nosača katalizatora [12–14], a samim tim odgovarajuće prelivanje H-adatoma i $M-OH$ [1–4, 15, 16]. Naime, savremena heterogena kataliza veoma intenzivno primenjuje Tauster-ov [17–20] SMSI efekat da bi se povećala ukupna katalitička aktivnost, ali je do sada propustila da zapazi dopunski i prateći uzajamni prelivni doprinos primarnih oksida ($M-OH$), osobito kada se radi o oksidacionim katalitičkim procesima. U stvari u klasičnim elektrohemiskim reakcijama u vodenoj sredini, koje se odigravaju na metalnim elektrodama bez hipo-d-oksidnih nosača, na katodi takođe dolazi do adsorpcije H-adatoma ($Pt-H$), a na anodi do prekrivanja elektrodne površine veoma polarizabilnim površinskim oksidom ($Pt=O$), koji predstavljaju reaktivne intermedijere bez ikakve vrste i pojave prelivanja, koje inače nameće interaktivna struktura samih katalitičkih hipo-d-oksidnih nosača, sa svim svojim membranskim prenosnim svojstvima. Prelivanje je, dakle, uzajamna osobina složenih katalizatora i elektrokatalizatora, zasnovana na specifičnim membran-

skim migracionim svojstvima prenosa reagujućih intermedijera od strane hipo-d-oksidnih vrsta, što fenomenološki predstavlja suštinski predmet ovoga rada.

Na ovom mestu svakako bi trebalo istaći dvostruki d-d-elektrokatalitički i jednostavniji katalitički doprinos, kada se radi o složenoj građi nanostrukturisanih katalizatora usađenih na hipo-d-oksidnim nosačima. Najpre, Tauster-ov SMSI katalitički doprinos prvenstveno se sastoji u hipo-hiper-d-d-interelektronском delovanju između (obično ili pretežno) hiper-d-elektronskih metalnih katalizatora, (na primer Pt, Pd, Ni ili MoPt₃, ZrNi₃ i HfPd₃) i njihovih hipo-d-oksidnih nosača (TiO₂, Nb₂O₃ ili WO₃), koje se poglavito zasniva na promeni d-elektronske gustine stanja i izmene izlaznog rada elektrona, kao osnovnih i bitnih (elektro)katalitičkih osobina, koje određuju suštinu katalize i „čistog“ katalitičkog delovanja. Prelivanje intermedijera, osobito onih koji određuju RDS, predstavlja takođe izvestan značajni dopunski d-d-elektronski ideo u (elektro)katalitičkim reakcijama, zasnovan na uspostavljenom specifičnom dinamičkom učinku i delovanju polarizacijom podstaknutog prenosa mase do reaktivne međufaze složenih (elektro)katalizatora. U tom smislu, cilj ovoga rada bio je da se potpunije pronikne u dopunski, prelivni deo katalize, da se isti podrobnije rasvetli i izuči, sa namenom poboljšanja suštinskog i celokupnog katalitičkog doprinsa.

SPONTANA DISOCIJATIVNA ADSORPCIJA MOLEKULA VODE NA HIPO-d-OKSIDIMA

Prvi odlučujući korak prema potpunijim saznanjima o samoj pojavi prelivanja primarnih oksida, a posledično tome i H-adatoma, dolazi kao rezultat dosledne termodinamičke primene i praktične potvrde prvog principa (izračunavanje funkcionala gustine stanja, engl. *density functional calculation* – DFC) [21], da molekuli vode pretežno podležu spontanoj disocijativnoj adsorpciji na anatasnoj, pa čak i rutilnoj strukturi titan-oksida (TiO₂), dakle na više od 50% njegove ukupno raspoložive površine, a svakako još i više na površinama oksida višeg i promenljivog valentnog stanja [22] volframa, niobijuma i tantala (slika 1). Kao značajna dopuna ovakvom saznanju, molekularno-dinamička simulacija prvog principa pokazuje postojanje i prisustvo uspostavljenog mehanizma termodinamički podstaknute spontane disocijacije molekula vode, čak i u slučajevima anatasnih titanovih (101) površina sa kiseoničnim prazninama sasvim male pokrivenosti [23]. Dosledno ovakvoj pojavi, od izuzetnog značaja za primenu u elektrokatalizi su i srodne Magnelli-jeve faze (Ti_nO_(2n-1), u prospektu Ti₄O₇), kao suštinski suboksidne structure, koje ispoljavaju izrazite osobine elektronske provodnosti (300–1000 S/cm) [2,3], pored membranskog tipa povr-



Slika 1. Perspektivan izgled DFT-optimizirane molekularno-atomske strukture za: a) čist anatasni titan dioksid, ad-molekularni (ADM) model nerekonstruisane (001) ravni; b) disocijativno adsorbovano 0,5 monoslojno stanje vode za istovetnu (001) ravan; c) Relaksirane geometrije molekularnih stanja adsorbowane vode za monosloj hidroksiliranog anatasnog TiO₂ na (001) ravnji; d) mešovito stanje vode na (001) ravnji anatasnog titan dioksida sa polu-disocijativnom pokrivenošću adsorbovanog monosloja vodenih molekula (ljubaznošću A. Vittadini, cf. [21]).

Figure 1. The perspective views of DFT-optimized molecular-atomic structures for: a) the clean anatase (ADM) ad-molecule model of unreconstructed (001) surface; b) the dissociated state of water (0.5 monolayer) on (001); c) the relaxed geometries of molecular state of adsorbed water (1.0 monolayer of hydroxylated anatase) on (001); d) the mixed state of water on (001) with a half-disociated coverage of adsorbed monolayer water molecules (courtesy by A. Vittadini, cf. [21]).

šinskog migracionog prenosa mase i prelivanja hidroksidnih jona, odnosno primarnog oksida, zapravo u svojstvu uzajamno vezujućih suboksidnih nosača katalizatora [1–4,12–16].

Od istovetnog značenja za razmatranja u ovoj studiji svakako bi bilo potrebno istaći disocijativnu adsorciju vodonika, praćenu naglašeno brzim i intenzivnim prelivanjem i na taj način ujedno uspostavljenim izuzetno velikim kapacitetom skladištenja H-adatoma od strane sol-gel razvijene vlažne površine ugljeničnog nosača, inače primjenog i najšire korišćenog u svojstvu strujnog sabirnika (kolektora) i jednostavnog, u osnovi inertnog nosača elektrokatalizatora u savremenim gorivnim čelijama (kao što je, na primer, E-tek-ov Vulcan XC-72, razvijene površine, iznad $250 \text{ m}^2/\text{g}$). U tom smislu takođe je posebno potrebno istaći da je čitav učinak prelivanja i adsorptivnog skladištenja H-adatoma pojačan homogenom raspodelom nanostrukturiranih čestica metalnnog katalizatora [24–27], kondenzovanom vlagom, a osobito prisustvom hipo-d-oksidne strukture interaktivnih nosača, saglasno teorijskim koncepcijama izlaganim u ovom radu [6–9]. U jednom takvom pojmanju, takođe će biti pokazano saznanje da istovetni zaključci važe i za skladištenje i prelivanje primarnih oksida ($\text{M}-\text{OH}$) na razvijenim i vlažnim površinama inače u principu inertnog ugljeničnog nosača i strujnog sabirača elektrokatalizatora.

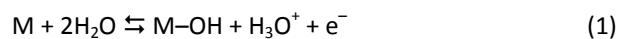
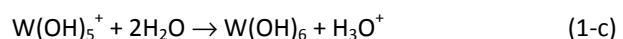
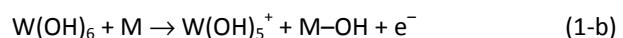
Ab initio molekulske orbitalne studije pokazale su da je adsorpcija H-adatoma egzoterman proces, osobito stabilan na grafitnim bazalnim ravnima [25], a da samo vodonično prelivanje podrazumeva prenos elektrona do akceptora unutar ugljeničnog nosača. Na taj način dolazi do izvesne modifikacije hemijske prirode ugljeničnog substrata, praćeno aktiviranjem prvobitno inaktivnog materijala, pri čemu se indukuje prelivanjuća sorpcija H-adatoma slično bočnom širenju pokretnih i odbojnih dipola [23] (šema 1). Na taj način prisutne kiseonične funkcionalne grupe na površini inače neaktivnih ugljeničnih nosača katalizatora, obično pojačavaju prelivanje H-adatoma i njihovo uzajamno reduktivno međudejstvo (sa grubom procenom vrednosti od $1200 \text{ mol/cm}^2/\text{s}$, i linearne brzine od čak 100 cm/s na ivicama Pt kristalita, a uz smanjenje do još uvek velikih veličina od 5 cm/s na sredokraći između Pt čestica, ili za oko osam i čak devet redova veličine ostvarene prenosne distance u odnosu na radijus samih prelivanjućih čestica), tako da je nastajanje Mo-bronze čak brži proces u odnosu na izrazitiju W-bronzu [25]. Značajna je pri tom sama činjenica da se ovako naglašene brzine prelivanja ostvaruju unutar blagih pH uslova i čak na slabijim alkalnim vrstama (W, Mo, Nb i Ta), dakledaleko od koncentrovane fosforne kiseline savremenih PEM za gorivne čelije.

U širem smislu ovakvih ideja, joni hipo-d-elektronskih vrsta prelazne grupe metala obično ispoljavaju

nekoliko valentnih stanja i samim tim omogućuju nastajanje mešovitih uzajamno vezujućih jedinjenja, kao što su, na primer TiO_2/WO_3 , $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ili $\text{TiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$, i kao takva, dosledno ovde izloženim postavkama i saznanjima, dovode do znatnijeg povećanja samog udela prelivanja, kako H-adatoma, tako isto i primarnih oksida. Naime, jedna ovakva umrežena oksidna matrica, osobito kad je reč o polivatentnim hipo-d-elementima ili metalima izrazitijeg izmenjivog valentnog stanja, osobito kada se nalaze u hidratnom obliku, takvi sistemi u biti se ponašaju kao tipične jonoizmenjivačke membrane [12–14]. U stvari, otvoreni aero i zatvoreni kserogeli svojom struktrom predstavljaju dvofazne sisteme, u kojima molekuli rastvarača bivaju nepokretno okruženi (u biti „zarobljeni“) unutar oksidne mreže i takvi materijali se obično razmatraju kao voda-oksidni membranski mikrosastavi [12–14].

MEMBRANSKI MIGRACIONI PRENOS I PRELIVANJE PRIMARNOG OKSIDA

Šta bi onda u suštini podrazumevao i značio jedan takav membranski prenosni mehanizam (slika 1 i šema 1), koji u anodnom smeru rezultuje pojmom prelivanja primarnih oksida? U tom smislu najpre dolazi do disocijativne adsorpcije molekula vode (jednačina (1-a)) na hipo-d-oksidnim nosačima katalizatora (slika 1), kao suštinski preduslov da bi potom došlo do uspostavljanja neometanog, ustaljenog i neprekidnog reverzibilnog anodnog membranskog mehanizma odgovarajućih valentnih izmena stanja ($\text{W}^{6+} \rightleftharpoons \text{W}^{5+} \rightleftharpoons \text{W}^{4+} \rightleftharpoons \text{W}^{3+} \rightleftharpoons \text{W}^{2+} \rightleftharpoons \text{W}^{1+}$, a na srođan način i u slučaju Ti^{4+} , Ta^{4+} i Nb^{5+}) [12–14], naravno sve dok je obezbeđeno neprekidno napajanje dovoljnim količinama vlage i konstantna polarizacija metalnog katalizatora [1–4,15,16]:



Takov uzajamno izmenjivi jonski mehanizam nameće mahom površinski anodni prenos hidroksilnih jona unutar ovake hipo-d-oksidne jonoizmenjivačke membranske matrice i konačno dovodi do obilnog prelivanja dipola primarnih oksida ($\text{M}-\text{OH}$) preko metalnih čestica kompozitnih katalizatora (šema 1) [1–4]. Napored sa ovim, odigrava se katodno prelivanje H-adatoma, koje sa svoje strane nameće spontanu redukciju hidratnih stanja volframovih i ostalih hipo-d-oksidnih vrsta do odgovarajućeg stanja aktivne bronze, ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3$). Ova dva uzajamno paralelna elektrokatalitička procesa prelivanja su u suštini reverzibilna i samim tim izuzetno brza [6–9,24–26], tako da svaka nagla promena polariteta katalizatora nameće trenutnu pro-

menu stanja bronze u odgovarajući hidratni oblik ($\text{W}(\text{OH})_6$) [1–3,6–13], i obratno, što znači da ovakva ravnoteža ispoljava tipična i suštinski termodinamička svojstva i značenje (jednačina (2)). Do nedavno, međutim, problem se sastojao u nepristupačnosti nanostrukturirane Pt-bronze, a dobro je poznato da katalitička aktivnost eksponencijalno raste sa smanjenjem veličine Pt čestica, pri čemu se maksimum dostiže u uslovima monoatomske pevlake [28]. Ostvarenje ovakvog sna sa sredine prošlog veka postignuto je selektivnim usađivanjem (engl. *grafting*) Pt posredstvom Pt-acetilacetata (Pt-acac) na ravnomerno raspoređenim koloidnim česticama peroksopolivolframove kiseline [1–3,15,16], Nb (Nb_2O_5) i Ta (Ta_2O_5) oksida, ili jednostavno na razvijenoj površini TiO_2 , odnosno njihovih mešovitih jedinjenja promenljive valencije. Svakako bi trebalo zapaziti da Pt-acac ne unosi anjonske vrste u ovakav postupak. Što se tiče prelivanja H-adatoma, koje dovodi do Pt-bronze iz predhodnog hidratnog stanja oksidnih čestica, Tseung [29–31] je davno već postigao suštinski srodne rezultate polazeći od makrostrukturirane Pt elektrode i njenom katodnom polarizacijom u sredini polivolframske kiseline, dok su samu definiciju bronze postavili Glemser i Naumann [32].

Saznanje o pojavi, strukturi, osobinama i reverzibilnim svojstvima prelivanja primarnih oksida stecena su iz potenciodinamičkih merenja Conway i saradnika [33–38], kada su na Pt, a osobito na Au, dobijeni klasični, izrazito povratni i simetrični strujni vrhovi (peak-ovi) monoslojne pokrivenosti ($\theta \rightarrow 1$), odakle ćemo kasnije još shvatiti i teorijski potvrditi da reflektuju punjenje i pražnjenje električnog dvojnog sloja. Spektri ciklične voltametrije evidentno su svedočili o izuzetnoj kinetici nastajanja i reagovanja primarnih oksida, njihovoj gotovo neograničenoj brzini rasprostiranja i suštinski neobičnoj reverzibilnosti punjenja (adsorpcije) i pražnjenja (desorpcije) raspoložive katalitičke površine, što je izmaklo zapažanju u okvirima heterogene katalize. Sa osnovnog fenomenološkog aspekta ovoga rada, međutim, od izuzetnog teorijskog i praktičnog značaja bilo bi da se pojavi prelivanja primarnih oksida komparativno ispita na čistim metalnim i uzajamno vezujuće (SMSI) usađenim elektrokatalizatorima na hipo-d-oksidnim nosačima i time ustanovi dopunski stimulativni prelivajući učinak i doprinos membranske migracije i napajanja vlagom.

PRIRODA HIPO-HIPER-d-d-INTERELEKTRONSKE JAČINE VEZE I ELEKTROKATALIZA ELEKTRODNOG REAGOVANJA VODONIKA I KISEONIKA

Gde i u čemu bi se onda nalazila uzajamna veza i međuzavisnost između primarnog sinergističkog elektrokatalitičkog doprinosa hipo-hiper-d-d-interelektronskog vezujućeg učinka unutar i nastajanju intermetalnih faza prelazne grupe elemenata i dopunske, se-

kundarnog SMSI doprinosa hipo-d-oksidnih nosača katalizatora, usađivanjem prvi na potonje, da bi se dobila nova vrsta elektrokatalitičke nanostrukturisane bronze, odnosno razvoj elektrokatalize na hipo-d-oksidnim nosačima u širem smislu i značenju? Čitava elektrokatalitička teorija [39] zasnovana je na Brewerovom [40] intermetalnom vezujućem modelu i Friedelovim [41] hipo-hiper-d-d-elektronskim korelacijama, pri čemu ova teorijska aspekta ističu da što je veća d-d-interelektronska jačina veze, tim su više napregnute i izloženije u prostoru same d-orbitale, osobito u slučajevima simetričnih intermetalnih faza (ZrNi_3 , MoPt_3 , HfPd_3 ili LaNi_5), te used toga postaje slabija jačina adsorptivne veze intermedijera (M-H, M-OH) u reakcionom stupnju koji određuje ukupnu brzinu reagovanja (RDS), samim tim je olakšano njihovo raskidanje, i nadalje, dosledno tome, dolazi do povećanja brzine reakcije, odnosno do povećanja ukupne elektrokatalitičke aktivnosti [1–5,15,16]. Ovaj istovetni Brewer-ov [40] d-d-intermetalni vezujući model predhodio je i *a priori* predstavljao anticipirajuću osnovu za Tauster-ov [17–20] podsticajni SMSI katalitički efekat, sa daleko-sežnim posledicama u heterogenoj katalizi i u novije doba elektrokatalizi [1–4,15,16]. Sam SMSI učinak od posebnog je značaja za sistematski predodređeno selektivno usađivanje (*grafting*) metalnih katalizatora [42,43], a samim tim za homogenu i ravnomernu raspodelu nanostrukturisanih pojedinačnih ili pretežno hiper-d-inermetalnih elektrokatalizatora na uzajamno vezujućim hipo-d-oksidnim nosačima. Naime, ovaj istovetni Brewer-ov tip hipo-hiper-d-d-interelektronske veze između nanostrukturisanih metalnih čestica pojedinačnih i kompozitnih katalizatora i njihovih odgovarajućih hipo-d-oksidnih nosača, logično i dosledno dalje pojačava ukupnu elektrokatalitičku aktivnost, samim daljim dopunskim jačanjem uzajamne d-d-jačine vezivanja [42,43]. Drugim rečima, pored čisto Brewer-ovske intermetalne d-d-veze u inermetalnim fazama, istovetni tip d-d-interelektronskog vezivanja za uzajamno vezujuće hipo-d-oksidne nosače, unosi dopunsko pojačanje celokupne d-d-veze i odgovarajući dopunski efekat na ukupnu elektrokatalitičku aktivnost. Sve dosada, pojačanje same d-d-interelektronske veze smatralo se za osnovni Tauster-ov [17–20] promovišući SMSI katalitički učinak. Posebno bi se ovde želelo da naglaši, da su primarni ili Brewer-ov i sekundarni, odnosno Tauster-ov katalitički doprinos suštinske elektrokatalitičke prirode. Međutim, ovako posebno izložen, razrađen i naglašen, kako katodni, tako i srodni anodni prelivajući doprinos unutar ukupnog SMSI učinka, predstavljaju jedno sa svim novo prateće dinamičko elektrokatalitičko i heterogeno katalitičko saznanje i prilog katalitičkoj nauci, posebno kad se radi o kiseoničnom i vodoničnom reagovanju, kao i o reakcijama oksidacije i redukcije u širem smislu u vodenoj sredini, a u prvom redu kada su u

pitanju gorivne ćelije (L&MT PEMFC) i elektroliza vode (WE) [1–4,14,15]. Drugim rečima, sa katalitičkog ugla gledanja, sasvim su pojmovno i suštinski različite katalitičke vrste Pt/C i Pt/TiO₂, što bi ovaj rad, u nizu srodnih studija istih autora, trebalo da podrobnije upotpuni i višestruko potvrdi.

Karakterističan vulkanski tip i poredak zavisnosti za razne fizičke veličine i hemijska svojstva, koji se gotovo bez izuzetka javlja duž prelazne grupe metala u Periodnom sistemu, uzet za apscisu, zasnovan je na d-d-elektronskim korelacijama i u suštini odražava periodičnost u ponašanju elemenata [44]. Vulkanske krive najčešće ispoljavaju simetričan parabolični oblik i budući da se prvenstveno zasnivaju na d-elektronskim svojstvima, maksimum se za najveći broj zavisnosti nalazi na elementima d⁵-elektronske konfiguracije. Međutim, kada se radi o katalitičkim osobinama d-metala, poseban dopunski uticaj ispoljava sama kinetika reakcije i samim tim za svaku posebnu reakciju, dolazi do odgovarajućeg pomeranja položaja maksimuma vulkanskih krivih, koje usled toga imaju poseban nezaobiazan dijagnostički smisao i značaj u heterogenoj katalizi i elektrokatalizi. Obično se ovde radi o srodnom, uzajamno uporedivom obliku simetričnih krivih i kao posledica ovakvog ponašanja, kad god se dve vulkanske zavisnosti, na primer koheziona i površinska slobodna energija, dovedu u direktnu međusobnu vezu, tada uvek sledi jednostavnija pravolinijska međuzavisnost prelazne grupe elemenata [44]. Saglasno ovakvom ponašanju, d-traka (d-band) prelazne grupe metala bila je istaknuta i potvrđena kao kohezivno i adsorptivno vezujuća, a samim tim suštinski kao katalitička i elektrokatalitička orbitala, i dosledno ovakvom zaključku, svako traganje za poboljšanjima i sinergzmom u elektrokatalizi, moralo bi se zasnivati na d-d-interlektronskim modifikacijama, korelacijama i uzajamnim međuzavisnostima [39,42,43]. Ovakvo stanje teorijskih i praktičnih saznanja prirodno i logično nas je vodilo do zaključka, da se na isti način fizička i hemijska svojstva intermetalnih faza duž hipo-hiper-d-d-interlektronskih faznih dijagrama u biti ponašaju kao elementi u delu Periodnog sistema između dveju polaznih perioda odbarnih metala za legiranje (primer, Zr-Ni, slika 6, ref. [45]). Drugim rečima, intermetalne faze sa istovetnim prosečnim d-elektronskim konfiguracijama, svojim energetskim stanjem i fizičko-hemijskim ponašanjem zamenjuju odgovarajuće elemente u datom delu Periodnog sistema i odražavaju srodnost u fizičkom i hemijskom ponašanju sa njima. Bio je to teorijski put i način da bi se posredno, na temelju srodnosti d-d-korelacija, iz analognih lokalnih vulkanskih krivih duž hipo-hiper-d-d-interlektronskih faznih dijagrama, unapred predskazale sinergetički aktivne intermetalne faze tzv. AB₃ nanostrukture (MoPt₃, ZrNi₃, HfPd₃ i MoCo₃), kao sinergetička katalitička poboljšanja u odnosu na pojedi-

načnu optimalnu konfiguraciju (Pt, Pd i Ni) za reakciju katodnog razvijanja vodonika [44,45]. Vulkanske krive određuju primarni ili suštinski elektrokatalitički doprinos i u tom smislu su bile ranije potpunije razmatrane i obrađene, pa se u ovom delu spominju samo zbog celovitosti ukupne materije, dok je predmet ove studije sekundarni ili uzajamno vezujući učinak hipo-d-oksidnih nosača katalizatora.

Potenciodinamička adsorptivno-desorptivna potvrda pojave prelivanja

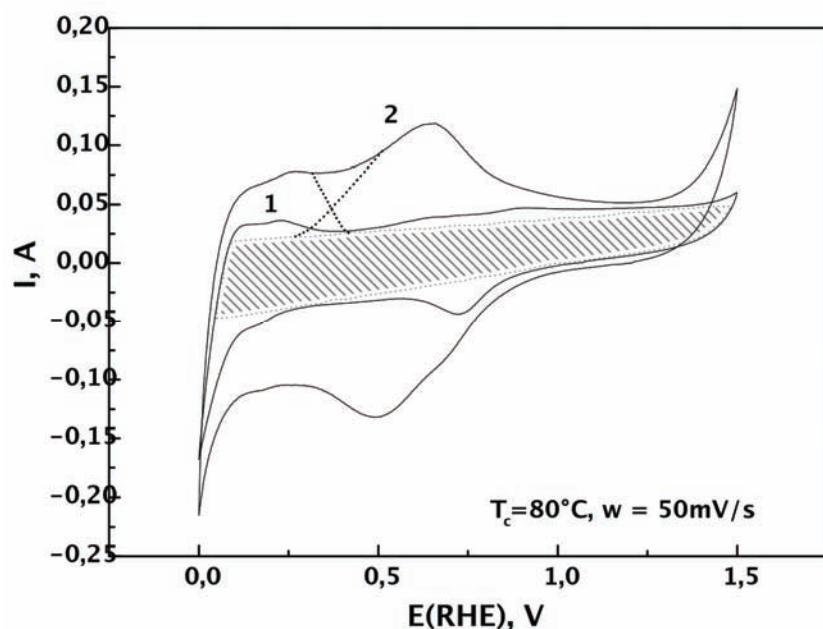
Potenciodinamički spektri predstavljaju savremenu eksperimentalnu metodu, da bi se posredstvom adsorptivnih i desorptivnih strujnih vrhova identifikovala pojava i fizička brzina rasprostiranja, kao i potonje reagujuće potrošnje adsorbovanih intermedijera posledičnom hemijskom ili elektrodnom reakcijom, u toku prelivanja preko i sa same elektrodne površine. U tom smislu bio je odabran jedan nesvakidašnji i specifični PEMFC elektrokatalitički sastav, u kome su metalne nanostrukturisane čestice katalizatora (Pt) uzajamno d-d-interlektronski reagujuće usađene na međusobno povezanim komponentama čvrstog elektrolita izrazitih membranskih svojstava i izmenjive valencije, a potom nanete na katjonski selektivnu Nafion-117 membranu za prenos hidronijum (H_3O^+) jona. Do uspostavljanja takvog u suštini protonskog prenosa mase dolazi posle disocijativne adsorpcije vodonika iz gasne faze (Pt-H) i posledičnog stupnja elektrohemiske desorpcije posredstvom reakcionog mehanizma Heyrowskog, uz oslobođanje nanelektrisanja sa H-adatoma ($Pt-H + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Pt + e^-$). Samu uzajamno d-d-vezujuću, a kao što je napred istaknuto, takođe membranski provodnu hipo-d-oksidnu strukturu katalitičkih nosača čine pojedinačni višeivalentni oksidi (Pt/WO₃, Pt/Nb₂O₅ ili Pt/Ta₂O₅), kao i njihova jedinjenja mešovite valentne strukture sa TiO₂. Saglasno sa predhodnim razmatranjima, hipo-d-oksidni nosač podložan je jednostavnom hidriranju, koje potiče od neprekidnog napajanja vlagom i usled spontane disocijativne adsorpcije (jednačina (1-a)) [21–23], posle čega sledi membranski tip migracionog prenosa hidroksidnih jona pod anodnom polarizacijom kao pokretačkom silom (jednačine (1-b) i (1-c)), što konačno rezultuje reverzibilnim prelivanjem primarnog oksida (površinski uravnomereni rasprostrto delovanjem međusobno odbojnih sila usled njihove dipolne strukture) i raspodelom preko čitave raspoložive i izloženene Pt površine (sumarna jednačina (1)). Na taj način, Pt-OH dolazi na raspolaganje, na primer, za reakciju sa CO u gorivnoj ćeliji (za tzv. CO podnošljivost, CO tolerance, u ovde razmatranom specifičnom slučaju čak i iznad sadržaja od 600 ppm CO). U obrnutom smeru, ovakav sistem katodnom polarizacijom uspostavlja prelivni mehanizam H-adatoma za redukciju hidratnog ($Pt/W(OH)_6$), do odgovarajućeg redukovanih oblika Pt-bronze ($Pt/H_{0,35}WO_3$), što takođe predstavlja izuzetno brz re-

verzibilni proces [6–9, 24–27]. U tom smislu bila je posebno sistematski odabrana jedna složena optimalna intermolekularna hipo-d-oksidna arhitektura mešovite uzajamno promenljive valente strukture (5,0 mol% WO_3 , 95,0 mol% TiO_2 = 20 mas.%), u svojstvu međusobno vezujućeg submonoslojnog katalitičkog nosača izrazitog kapaciteta valentne izmene za potenciodinamičko izučavanje pojave prelivanja H-adatoma i primarnog oksida (Pt–OH). U takvom reverzibilnom saglasju, ciklični voltamogrami snimljeni na ovako probarnom i složenom Pt/ $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{/C}$ elektrokatalizatoru, pri zanemarljivo malim sadržajima vlage u struji He, taman dovoljnim da obezbede odvijanje osnovnih elektrodnih procesa malog intenziteta, a nedovoljnim da bi doveli do znatnijeg hidriranja WO_3 (ili TiO_2), jednačina (1-a), podudarnim ponavljanjem otkrivaju srođan potenciodinamički spekter, karakterističan za Pt na razvijenom ugljeničnom nosaču (slika 2). Ovde se, naime, sada javlja naglašeno veliki dvojnoslojni pseudokapacitet nanelektrisavanja (punjenja i pražnjenja) usled inače izuzetno razvijene površine Vulcan ugljeničnog nosača XC72, pored metalnih čestica Pt ($Q_{DL} = 1,07 \text{ C}$, određeno metodom opisanom od strane Scmidt-a i saradnika [46]).

Za razliku od ovakvog uobičajenog potenciodinamičkog spektralnog ponašanja, kontinuirno napajanje zasićenom vodenom parom u struji He na povišenoj temperaturi (80 °C), koje dovodi do kondenzacije (Boudart-ov preduslov za pojavu prelivanja [6–9]) i naglašeno vlažne strukture mešovitog hipo-d-oksidnog sub-

monosloja, uzetog u svojstvu uzajamno vezujućeg nosača katalizatora, bilo je sada praćeno neuobičajenom pojmom izuzetno velike ekspanzije dvaju reverzibilnih parova strujnih vrhova adsorpcije i desorpcije H-adatoma i Pt–OH (slika 2). Pri tom, osobito kada se radi o primarnom oksidu, podpotencijalne (UPD) i nadpotencijalne (OPD) adsorptivne i desorptivne granice bile su pomerene, u do sada nezabeleženo velike opsege negativne i još više proširene pozitivne vrednosti potencijala. U stvari ovde se zapravo i radi o ekvivalentnom punjenju i pražnjenu električnog dvojnog sloja (pseudo-kapaciteta kondenzatora) od strane dipola primarnog oksida. Naime, kao što je već istaknuto, ništa drugo se i ne događa u tako nezabeleženo širokom intervalu potencijala!

Svakako je od izuzetnog značaja zapažanje da svaki prekid u napajanju zasićenom vodenom parom trenutno dovodi do naglog reverzibilnog smanjenja obadva prenaglašeno raširenih parova strujnih vrhova, tačno do prvočitnih veličina od kojih se pošlo pri neznatnoj vlazi u struji He. U stvari i sam polazni oblik cikličnog voltamograma, za razliku od same čiste metalne Pt, javlja se sa manje izraženim, ali ipak sasvim jasno prisutnim i uočljivim UPD i OPD adsorptivnim i desorptivnim pojavama punjenja i pražnjenja dvojnog sloja primarnim oksidom, karakterističnim za prisustvo uzajamno vezujućih hipo-d-oksidnih nosača katalizatora pri zanemarljivo malim vlažnostima noseće podlage. Isto tako, svako ponovljeno napajanje zasićenom vodenom parom istog trena, naglo vodi do istovetne reprodukcije



Slika 2. Ciklični voltamogrami nanostrukturisane Pt electrode interaktivno usaćene na mešovitom hipo-d-oksidnom nosaču (Pt/TiO₂, WO₃/C), snimljeni u PEMFC u struji He, jedanput sa zanemarljivo malim sadržajem vlage (kriva 1), a drugi put uz napajanje zasićenom vodenom parom na 80 °C (kriva 2); brzina ciklizacije, w = 50 mV/s.

Figure 2. Cyclic voltammograms of mixed hypo-d-oxides supported nanostructured Pt electrode (Pt/TiO₂, WO₃), scanned in He stream, ones at negligible moisture content (curve 1) and then at 80 °C water vapor saturation (curve 2); sweep rate, w = 50 mV/s.

u ponavljanju predhodnih karakterističnih strujnih vrhova i njihovih istovetnih prenaglašeno velikih kapaciteta nanelektrisanja [1–4]. Ovakva potenciodinamička slika bez izuzetka se beskrajno mnogo puta ponavlja na istovetan način i sa istovetnim količinama nanelektrisanja, kao tipična prelazna pojava, a nikada dosad nije bila uočena na čistim metalnim Pt/C površinama katalizatora.

Budući da se dve vrste jasno i naglašeno različitim obliku cikličnih voltamograma (slika 2) javljaju samo i isključivo kao posledica i rezultat razlike u napajanju složenih elektrokatalizatora vodenom parom, pri neizmenjenim svim ostalim parametrima procesa u oba slučaja, jedini moguć i jedinstven teorijski zaključak i njegova upečatljiva heuristička eksperimentalna potvrda, bili su izvedeni iz karaktera dvostrukog (H-adatoma i Pt-OH) uzajamno izmenjivih vrsta reagujućih intermedijera na svojstva prelivanja pod usmeravajućim delovanjem polarizacije na nanostrukturisani d-d-interlektronski vezujuće usađen Pt elektrokatalizator. Naime, dekonvolucija cikličnih voltamograma jasno ukazuje, (slika 2), na uzajamno mešanje i granično spajanje dvaju inače nezavisnih strujnih vrhova specifičnih za njihovo pojedinačno prelivanje, dakle za izrazitu i tipično pelivajuću Pt-H i Pt-OH adsorpciju i desorpciju, što baš i svedoči o njihovoj individualno naglašenoj suštinskoj reverzibilnosti, inače od dalekosežnih pozitivnih posledica za ostvarenje idealnog revertibilnog sistema za međusobno kombinovanje PEMFC i WE [1,4]. Naime, već sam uzajamni dodir dvaju izuzetno reverzibilnih strujnih vrhova duž potencijalne ose i dveju naglašeno brzih elektrodnih reakcija (Pt-H i Pt-OH) u katodnom i anodnom smislu, nagoveštava njihovu reverzibilnu promenu polariteta u revertibilnom sistemu (PEMFC u odnosu prema WE).

U smislu svega do sad izloženog, čitavo fenomenološko zapažanje u uslovima izrazito povećane vlažnosti sve do neophodne kondenzacije vodene pare [6–9], odražava se i očituje enormnim povećanjem intenziteta, kako reverzibilnog prelivanja H-adatoma u katodnom smeru, koje rezultuje nastajanjem Pt-bronze, tako isto, obratno, anodnim preobražajem do hidratnog stanja ($\text{W}(\text{OH})_6$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ili $\text{Nb}(\text{OH})_5$), odnosno prelivajućim učinkom primarnog oksida (Pt-OH). Kao posledica ova-ko naglašeno povećanog efekta prelivanja, desorpcioni katodni UPD strujni vrh H-adatoma se javlja višestruko proširenog kapaciteta nanelektrisanja, od prvobitnih 47 na završnih 247 mC cm^{-2} , što će reći u odnosu 1:5,3 (slika 2). Još je izrazitiji prelivajući doprinos Pt-OH, kad se radi o do sada nezabeleženom i zaista fascinantnom povećanju kapaciteta punjenja i pražnjenja pseudokapaciteta električnog dvojnog sloja, odnosno o prenaglašeno velikoj UPD i OPD adsorpciji i desorpciji primarnog oksida unutar do sada neviđeno širokog intervala potencijala. Adsorpcioni strujni vrh Pt-OH javlja se pri

kraju UPD desorpcije H-adatoma i prostire do pred samo anodno razvijanje kiseonika, a sasvim neizmenjen odgovarajući potencijalni opseg na istovetan reverzibilni način sledi i pokriva i sama katodna desorpcija primarnog oksida. U tom smislu adsorpcioni i desorpcioni strujni vrhovi Pt-OH izrazito su reverzibilnog karaktera ponašanja i stoga istovetnog i do sada nezabeleženo velikog kapaciteta nanelektrisanja ($Q_{\text{Pt-OH(a)}} = Q_{\text{Pt-OH(c)}} = 1,453 \text{ C}$), dakle kao kad bi se radilo o pseudo-kapacitoru izuzetno razvijene površine, te dosledno svemu istaknutom, zadržavaju trajno isti oblik i veličinu posle višestrukog simultanog ponavljanja cikličnog snimanja voltamograma ili u bilo koje drugo vreme. Ovakvo stanje saznanja i eksperimentalnih činjenica podrazumeva zaključna zapažanja u smislu inače poznatog fenomena [24–27], da dipolna struktura primarnog oksida uspostavlja reverzibilnu adsorpciju i odgovarajuće punjenje kapacitora razvijene površine aktivnog uglja (C-OH), ali pri tome nikako ne sudeluje u njegovoj oksidaciji [1,4]. Ovakav zaključak potvrđuju merenja na *on-line* mase-nom spektrometru (MS), koji beleži pojavu CO_2 samo unutar potencijalnih granica anodnog izdvajanja kiseonika. Izrazito brzo prelivanje H-adatoma preko hidratnog stanja ($\text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$), praćeno izuzetno brzim nastajanjem ili obnavljanjem odgovarajuće bronze ($\text{H}_{0,35}\text{WO}_3$), korišćenjem i ovog nestehiometrijski prisutnog, a u biti slobodnog vodonika, zajedno sa adsorptivnim preliva-jućim nanošenjem H-adatoma na izložene ugljenične površine, odnosno posledičnim desorptivnim skidanjem sa aktivnog uglja, čine da se ovakav neuobičajeno složeni elektrodni (odnosno elektrokatalitički) sastav, u dovoljnom prisutvu vlage, neprekidno ponaša kao pomoćno skladište vodonika [24–27], nepregledno velikog kapaciteta na malom prostoru. Parcijalno učešće vlage u struji gasa za napajanje membranske ćelije (PEMFC), a pre svega raspoloživa adsorptivna površina katalizatora ovako složene građe i strukture, uzajamno definišu ukupni stvarno raspoloživi kapacitet spoljnje podsticnog (indukovanog) nanelektrisanja i pražnjenja električnog dvojnog sloja u smislu svega ovde izloženog, bilo da se radi o adsorpciji ili desorpciji Pt-OH ili Pt-H, dakle o fenomenu do sada nezabeleženom na RDE ili drugim poliranim platinskim elektrodama u vodenoj sredini.

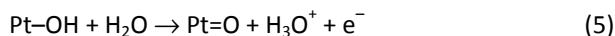
Potenciodinamička potvrda pojave prelivanja posredstvom uzajamno vezane povratne heterogene hemijske reakcije

Budući da se heterogene hemijske reakcije oksidacije aldehida, monosahara, pa čak i prostijih alkohola i organskih kiselina sa primarnim oksidom Pt, a osobito Au-OH, odvijaju kao izuzetno brzi povratni procesi, ograničeni difuzionim prenosom mase, a kako se formaldehid sa vodom meša u svim odnosima, da bi se potvrdio gotovo neograničen intenzitet anodnog nastajanja Pt-OH, ciklična voltametrija bila je ponovo oda-

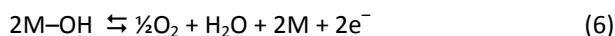
brana za najširi opseg koncentracija i potencijala ciklizacije [4,47]. Osnovni preduslov za pouzdano izvođenje zaključaka bio bi, da je izučavana heterogena hemijska reakcija:



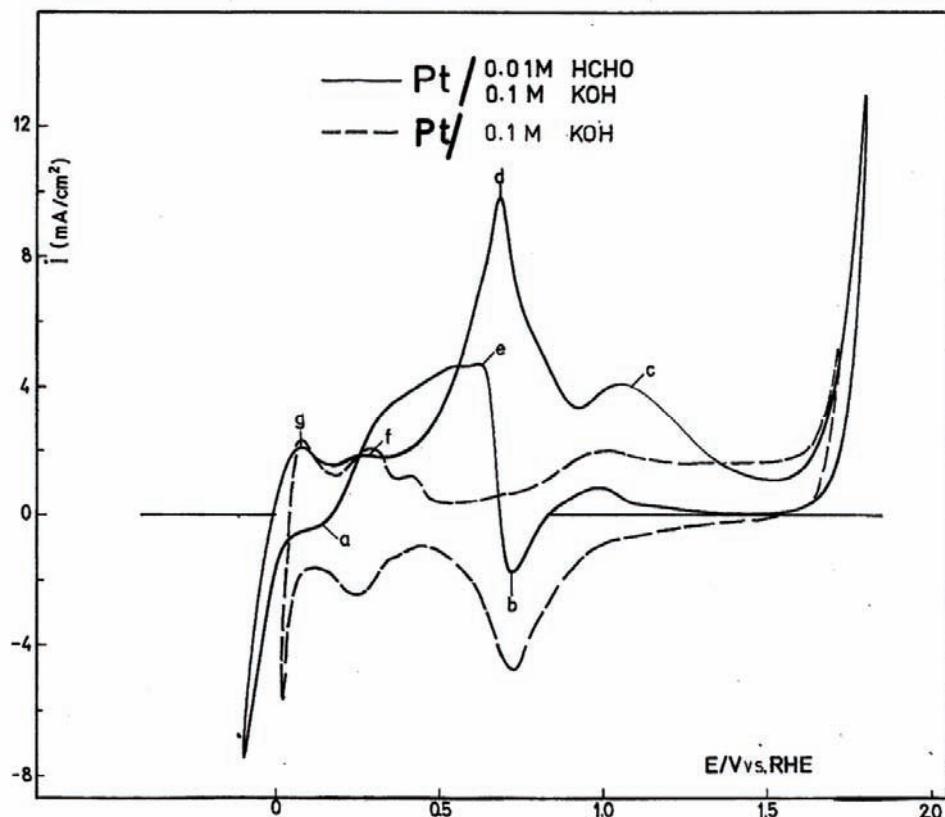
inače omogućena i kontrolisana anodnom polarizacijom u toku potenciiodinamičkog ciklusa, bar za red veličine brža od posledičnog elektrohemihskog procesa nastajanja izuzetno polarizabilnog (više od 600 mV) površinskog ($\text{Pt}=O$), iz naglašeno reverzibilnog primarnog oksida ($\text{Pt}-\text{OH}$), koji mu predhodi na anodnoj potencijalnoj skali:



umesto teorijski mogućeg reverzibilnog anodnog razvijanja kiseonika:

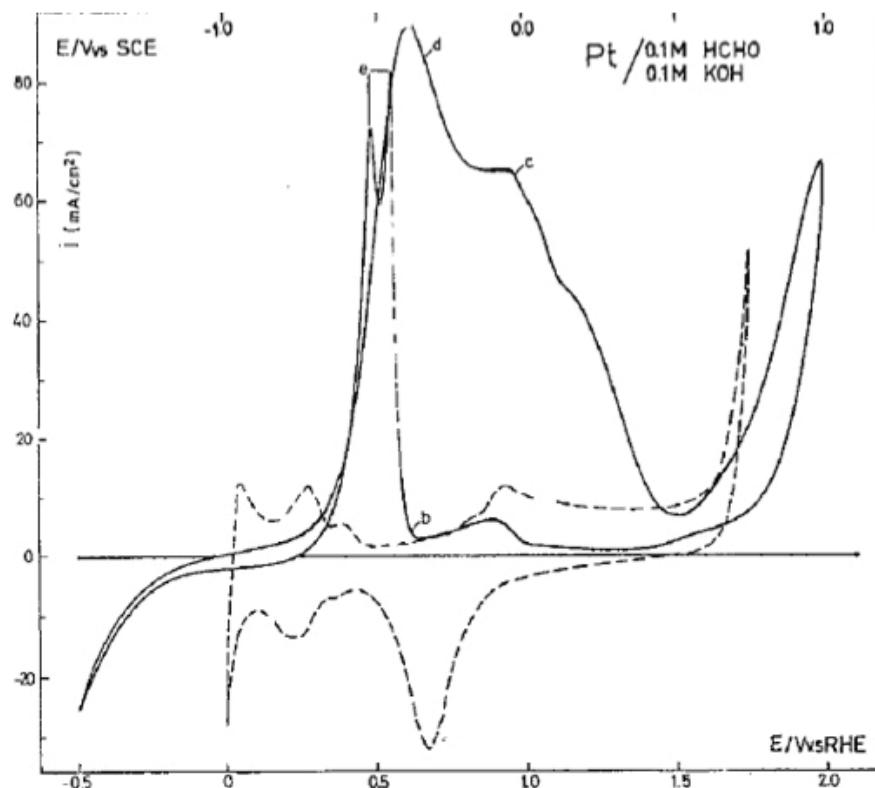


Najpre je bilo pokazano da za svaki red veličine veća koncentracija HCHO daje tačno proporcionalno veću graničnu struju (slike 3 i 4), ili da je sam proces anodne oksidacije reverzibilan i odvija se do kraja [1,4,15,16,47]. Svakako je značajno da se zapazi, da anodna oksidacija formaldehida počinje tačno na svom reverzibilnom potencijalu (0,32 V prema RHE), (slika 3), dakle na donjoj potencijalnoj granici punjenja pseudokapaciteta dvojnog sloja, što će reći još unutar drugog UPD desorptionog strujnog vrha H-adatoma, i na Pt bez prisustva hipo-d-oksidnog nosača, proteže se, kao i u predhodno detaljnije razmatranom slučaju (slika 2), sve do potencijalnih vrednosti koje predhode samom anodnom razvijanju kiseonika (OER) [47]. Na ovaj način snimljen potenciiodinamički spektar sasvim jasno svedoči da je ovačko izuzetno brza reverzibilna reakcija anodne oksidacije HCHO u stanju da odgodi samu rekombinaciju primarnog ($\text{Pt}-\text{OH}$), duž neubičajeno velikog potencijalnog opsega, do mnogo polarizabilnijeg, znatno snažnije ad-



Slika 3. Ciklični voltamogrami snimljeni na polikristalnoj žičanoj Pt elektrodi u alkalnom rastvoru (0.1 M KOH, isprekidane linije) i uz dodatak formaldehida (0.01 M, pune linije), pri brzini ciklizacije od 200 mVs^{-1} u opsegu potencijala između granica katodnog razvijanja vodonika i anodnog izdvajanja kiseonika. Oznake: a) reverzibilni strujni vrh adsorpcije H-adatoma; b) ireverzibilni strujni vrh desorpkcije površinskog oksida Pt ($\text{Pt}=O$); c) i d) sukcesivni pikovi anodne oksidacije HCHO; e) nagli oštri strujni skok i povratni pik ponovne oksidacije HCHO; g) i f) reverzibilni strujni vrhovi desorptivne oksidacije H-adatoma [47].

Figure 3. Cyclic voltammograms scanned on a polycrystalline Pt wire electrode in alkaline (0.1 M KOH, dashed lines) solution and in admixture of formaldehyde (0.01 M, full lines) at 200 mVs^{-1} sweep rate between hydrogen and oxygen potential evolving limits. Labels: a) reversible hydrogen adsorption peak; b) irreversible Pt surface oxide ($\text{Pt}=O$) desorption peak; c) and d) successive peaks of anodic aldehyde oxidation; e) sudden sharp current jump and reverse peak of repeated HCHO oxidation; g) and f) reversible H-adatoms oxidation and desorption peaks [47].



Slika 4. Ciklični voltamografi snimljeni na polikristalnoj žičanoj Pt elektrodi u alkalnom rastvoru (0.1 M KOH , isprekidane linije) i uz dodatak formaldehida (0.1 M , pune linije), pri brzini ciklizacije od 200 mVs^{-1} u opsegu potencijala između granica katodnog razvijanja vodonika i anodnog izdvajanja kiseonika. Oznake: a) reverzibilni strujni vrh adsorpcije H-adatoma; b) irreverzibilni strujni vrh desorpcije površinskog oksida Pt ($\text{Pt}=O$); c) i d) sukcesivni pikovi anodne oksidacije HCHO; e) nagli oštri strujni skok i povratni pik ponovne oksidacije HCHO; g) i f) reverzibilni strujni vrhovi desorptivne oksidacije H-adatoma [47].

Figure 4. Cyclic voltammograms scanned on a polycrystalline Pt wire electrode in alkaline (0.1 M KOH , dashed lines) solution and in admixture of formaldehyde (0.1 M , full lines) at 200 mVs^{-1} sweep rate between hydrogen and oxygen potential evolving limits. Labels: a) reversible hydrogen adsorption peak; b) irreversible Pt surface oxide ($\text{Pt}=O$) desorption peak; c) and d) successive peaks of anodic aldehyde oxidation; e) sudden sharp current jump and reverse peak of repeated HCHO oxidation; g) and f) reversible H-adatoms oxidation and desorption peaks [47].

sorptivnog i neuporedivo stabilnijeg površinskog oksida ($\text{Pt}=O$). Saglasno ovome, sam strujni vrh posledične katodne desorpcije $\text{Pt}=O$, zavisno od koncentracije HCHO u rastvoru, javlja se sa znatno smanjenim kapacitetom nanelektisanja (slike 3 i 4), i pošto se usled toga ranije desorbuje duž potencijalne ose u katodnom smeru ciklizacije, iznova se javlja neuobičajeni novi anodni skok i povratni strujni vrh ponovne i dopunske oksidacije formaldehida, čija veličina zavisi, kao i u prvoj slučaju, od koncentracije reaktanta. Ovakve potenciodinamičke spektralne pojave i događanja u stvari nisu nepoznate u široj cikličnoj voltametriji iz merenja sa prostim vrstama alkohola, aldehida, monosaharida, pa čak i jednostavnim organskim kiselinama [47]. Sličan ciklični voltamogram, saglasno ovde izloženom teorijskom modelu, a kao rezultat prelivajućeg efekta Pt–OH, bio je znatno ranije snimljen od strane Tseunga i saradnika [48] za anodnu oksidaciju glukoze na mikroelektrodi Pt-bronze (slika 1, ref. [48]). Ovakvi voltamografi (slika 3) predstavljaju najevidentniju potvrdu o reverzibilnim svojstvima prelivnog sorptivnog razvijanja i potonje

desorpcije primarnog oksida (jednačina (1)), osobito kad je reč o neobično velikom intenzitetu reagovanja, pogotovo uz interaktivno delovanje hipo-d-oksidsnih nosača katalizatora kao izvorima i promotorima efekta prelivanja. Predpostavka da bi mogla biti u pitanju jednostavna izmena elektrona za anodnu oksidaciju formaldehida, nikako ne stoji, jer tada sam strujni vrh adsorptivno-desorptivnog rasta i uklanjanja primarnog oksida nikako ne bi mogao da zahvata tako široki i inače karakteristični opseg duž potencijalne ose, a pogotovo nikada ne bi zlato (Au) moglo da bude katalitički aktivnije od platine (Pt). Ovdje je, međutim, najznačajnije poklapanje potencijalnog intervala za prelivni reverzibilni adsorptivni rast i odgovarajuće desorptivno uklanjanje primarnog oksida sa uzajamno vezujuće (SMSI) usađenih nanostrukturisanih Pt elektrokatalizatora na hipo-d-oksidsnim nosačima i reverzibilne anodne, odnosno u suštini heterogene katalitičke reakcije oksidacije formaldehida na metalnoj Pt izložene površine makroskopskih dimenzija i veličine. Drugim rečima, Pt–OH nastaje anodnom polarizacijom, dok se hetero-

genom hemijskom reakcijom troši za neposrednu oksidaciju HCHO, a sumarno posmatrano, ukupan proces izgleda kao anodna reakcija. Svakako bi se ovde moglo zapaziti da čitavo elektrodno reagovanje kiseonika (katodna redukcija (ORR), odnosno anodno izdvajanje (OER)) predstavlja međusobno nadmetanje primarnog (Pt–OH) i površinskog (Pt=O) oksida, po terminologiji Conway-a [33–38], pri čemu prvi ubrzava, a drugi izrazito polarizuje i usporava elektrokatalitičke reakcije.

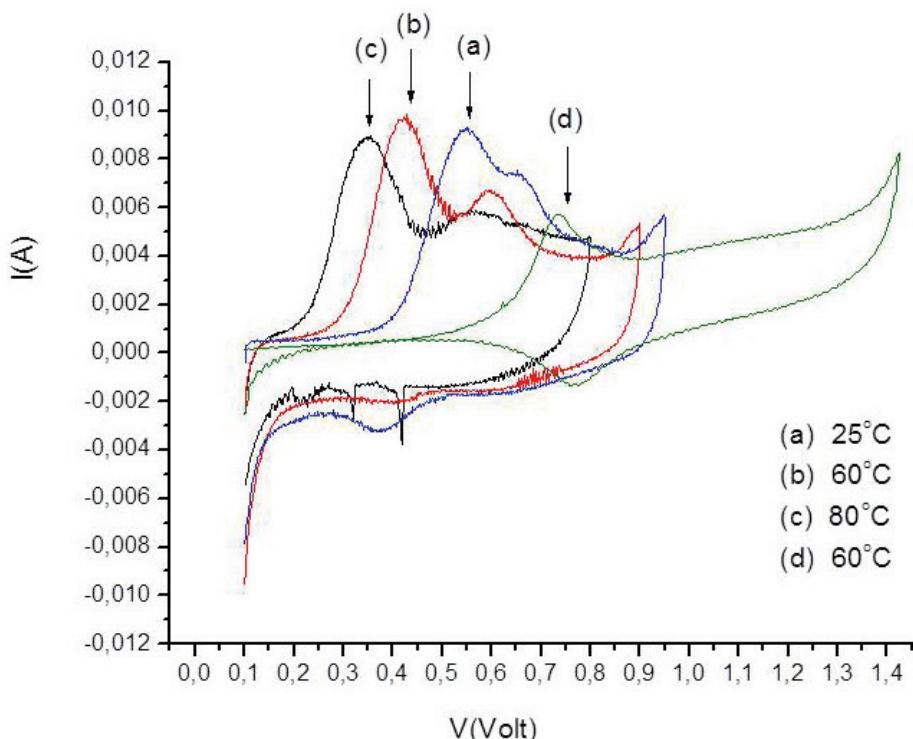
Evidentnost pojave i reagujućeg katalitičkog delovanja prelivanja primarnog oksida posredstvom voltametrije smicanja

Metalne nanočestice nanete uzajamnom d-d-interlektronском vezom (SMSI) na hipo-d-oksidnim nosačima (Pt/TiO₂ i PtRu/TiO₂), u odnosu na istovetne samostalne elektrokatalizatore (Pt i RuPt) bez noseće interaktivne podloge, ispoljavaju sasvim različite aktivnosti u odnosu na CO podnošljivost (engl. *CO tolerance*) u LT PEMFC. Ovim putem u stvari pruža se mogućnost posrednog dopunskog načina potenciodinamičke uporedne metode analize, da bi se odvijanjem date posledične heterogene hemijske reakcije na površini elektrode (CO + 2Pt–OH → CO₂ + H₂O + Pt), snimili i potvrdili sama pojava i katalitički učinak pojačanja prelivanja primarnog oksida [2,3]. Naime, odkad su Watanabe i Motoo [49] pokazali da Ru, čak i u submonoslojnoj (*core-shell*) prevlaci ili legiranjem sa Pt, dovodi do pomeranja adsorptivnog rasta primarnog oksida duž mnogo negativnijeg opsega potencijala u odnosu na čistu Pt i time omogućuje CO podnošljivost u LT PEMFC, sama pojava i učinak prelivanja Pt–OH stekli su dublji suštinski smisao i značaj za PEMFC [50]. U tom pogledu interaktivno naneti Pt i Ru na hipo-d-oksidnim nosačima (Pt/TiO₂/C i Ru/TiO₂/C), u odnosu na ova dva čista metala na indiferentnim podlogama (Pt/C i Ru/C), pa čak i njihove odgovarajuće legure (RuPt/C i RuPt/TiO₂/C) u srodnoporedbenom odnosu, predstavljaju parove jasno izdiferenciranih i izrazito drugačijih katalitičkih svojstava. Naime, uzorci katalitičkih metala međusobno vezujuće naneti na hipo-d-oksidne nosače, ispoljavaju višestruko povećan efekat prelivanja primarnog oksida [1–4], a kao posledicu toga, znatno poboljšana elektrokatalitička svojstva i povećanu katalitičku CO podnošljivost. Budući da hipo-d-oksići, prvenstveno anatasna struktura titan dioksida, cirkonium ili hafnium-oksida, a u istom smislu WO₃, Nb₂O₅ i Ta₂O₅, potpomažu i olakšavaju prelivanje primarnih oksida, pogotovo kada se radi o njihovim mešovitim umreženim matricama katalitičkih nosača uzajamno promenljive valencije, sve to zajedno najposle rezultuje nesrazmerno većim pojačanjem udela i jačine prelivanja Pt–OH, u odnosu na indiferentni ugljenični nosač katalizatora (Pt/C). Drugim rečima, dok već sam Ru olakšava i potpomaže prelivni prenos mase Ru–OH i Pt–OH preko površine jednostavnijeg RuPt elektrokatalizatora mešovite intermetalne strukture [49,50],

interaktivni prelivajući učinak titan dioksida (RuPt/TiO₂/C), pojačava čitav, u biti istovetan efekat, za više od 300 mV u odnosu na sam RuPt/C (slika 5). Progresivna anodna oksidacija adsorbovanog CO sloja, nazvana potenciodinamičkim smicanjem (engl. *stripping voltammetry*) sa RuPt/TiO₂/C, započinje već unutar potencijalnog opsega UPD desorpcije H-adatoma i postaje daleko naglašenija u brzini reagovanja i kapacitetu nadeleksiranja u odnosu na srođan mehanizam reagovanja RuPt/C posredstvom i nastajanju primarnih oksida (Ru–OH i Pt–OH). Ovakav impozantan i uverljivo evidentan rezultat jedan je od najznačajnijih eksperimentalnih potvrda ovde izloženog interaktivnog i dinamičnog prelivnog katalitičnog modela, odavno uvedenog u elektrokatalizi za vodonične i kiseonične elektrodne reakcije [1–4]. Eksperimenti naglašeno jasno pokazuju povećanje učinka prelivanja primarnog oksida od strane hipo-d-oksidnih nosača katalizatora i samim činom smicanja adsorbovanog CO sloja, u potpunosti odgovaraju zapažanjima sa slike 2.

Potvrda samokatalitičkog učinka vode za nastajanje i prelivanje primarnog oksida posredstvom DRIFT spektara

DRIFT (*Difuse Reflection Infrared Fourier Transform*) spektri otkrivaju odvojeno stacionarne količine adsorbovane vode i primarnog oksida na izučavanim uzorcima preko odgovarajućih levih, odnosno desno pozicioniranih spektralnih vrhova (pikova). Tipičan primerak ilustruje slika 6a za slučaj Mo/TiO₂ posle redukcije u struji vodonika na 300 °C i potonjem izlaganja protoku čistog He na sobnoj temperaturi (RT). U tom smislu slika 6b otkriva istovetne spektre za MoPt/TiO₂ u struji He na dvema temperaturama (300 i 350 K), da bi se istovremeno izučio čist termički desorpcioni efekat posredstvom DRIFT spektara. Najzad, slika 6c odgovara predhodnom primerku, samo što je termički efekat ispitivan u uslovima protoka vodonika na istovetnim temperaturama. Zapažanje od dalekosežnog fundamentalnog značenja bilo bi, da bez obzira na *a priori* poznatu činjenicu o odsustvu bilo kakve reakcije između vodonika i vode, a za sasvim izrazitu razliku od predhodnog slučaja (slika 6b), snimljenog pod istovetnim termičkim uslovima, ovoga puta (slika 6c), oba spektralna vrha sasvim iščezavaju u jednakom vremenskom opsegu i pri relativno niskoj temperaturi. Budući da je polazna količina vode bila unapred određena i fiksirana, dok je napajanje vodonikom bilo ustaljeno i neprekidno, logično se nameće zanimljiv zaključak: molekuli vode podležu spontanoj disocijativnoj adsorpciji na anatasnom TiO₂ [21], a u sledećem stupnju postaju predmet kako membranskog migracionog prenosa mase nastalih hidroksidnih jona, tako isto i Hertl-ovog samokatalitičkog mehanizma nastajanja i proizvodnje primarnog oksida [10], pri čemu ovaj poslednji biva odmah isložen neposrednoj redukciji od strane H-adatoma (Pt–H). Naime, na-



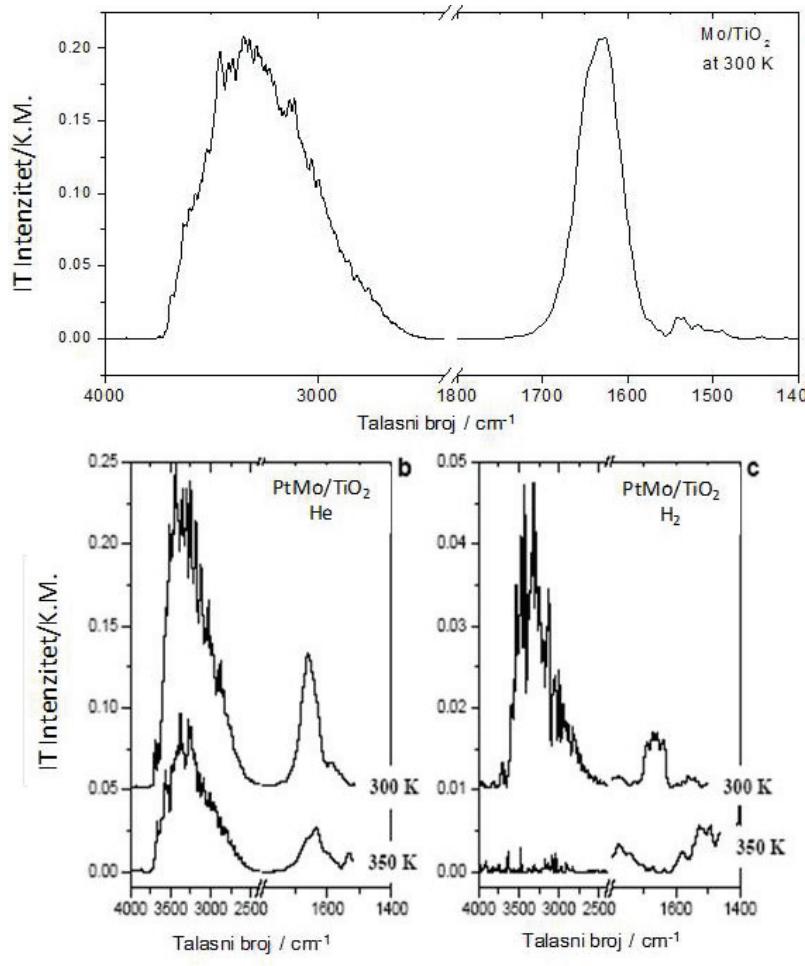
Slika 5. Voltamogrami desorpcije smicanja adsorbovanih CO molekula sa uzajamno d-d-vezujuće (SMSI) usađenih 10 mas.% (0,4 mg cm⁻², 2 nm prosečne veličine metalnih čestica, atomskog odnosa 1:1 Ru:Pt) RuPt/TiO₂/C elektrokatalizatora zasićenih adsorpcijom CO na tri različite temperature: 25 (a), 60 (b) i 80 °C (c), snimljeni pri brzini ciklizacije od 2 mV s⁻¹; d) ista vrsta smicanja (engl. „stripping scans“) za desorpciju CO na 60 °C sa metalnog katalizatora bez hipo-d-oksidnog nosača 30 mas.% (0,5 mg cm⁻², istovetne prosečne nano-veličine metalnih čestica (2 nm), atomskog Pt:Ru odnosa (1:1) i masenog (10 mas. % procentualnog udela), E-tek, Inc., RuPt/C tržišni elektrokatalizator, brzina ciklizacije (engl. sweep) 10 mV/s, ali zasićen CO adsorpcijom na 55 °C.

Figure 5. The stripping voltammograms for CO desorption from supported 10 wt.% (0.4 mg cm⁻², 2 nm in average size, 1:1 atomic ratio Ru:Pt) RuPt/TiO₂/C electrocatalyst CO-saturated at three different temperatures: 25 (a), 60 (b) and 80 °C (c), scanned at the scan rate of 2 mV s⁻¹; d) the same stripping scans for CO desorption at 60 °C from unsupported 30 wt.% (0.5 mg cm⁻², same average nano-size) E-tek RuPt/C electrocatalyst of the same RuPt nano-size, atomic ratio and load, and sweep rate 10 mV s⁻¹; and its CO saturation at 55 °C.

pored sa redukcijom primarnog oksida od strane vodonika, čiji molekuli iz gasne faze spontano i trenutno podležu reverzibilnoj adsorptivnoj rekombinaciji do H-adatoma (Pt-H) i samim tim dovode do neprekidnog poremećaja inače spontano uspostavljene H₂O/OH* ravnoteže, istovremeno se spontano odigrava Hertl-ova rekombinacija vode do primarnog oksida, kao pokretna sila da bi se očuvala i održavala ova ista već ranije uspostavljena ravnoteža. Prema tome, DRIFT spektralni eksperiment otkriva kontinuiranu stupnjevitu potrošnju kako vode, tako isto i iz nje nastalog primarnog oksida, zahvaljujući njihovim uzajamno povezanim ravnotežama i istovremenom odigravanju upravo navedenih termodinamički spontanih pratećih reakcija. Šta više, upravo izložen i analiziran DRIFT spektralni eksperiment svedoči o prisustvu, dinamičkom uspostavljanju i spontanom obnavljanju samokatalitičkog stupnja prevođenja molekula vode u rast primarnog oksida i o prirodnom održavanju jedne takve uzajamne ravnoteže. U stvari, ovakav jasan DRIFT spektralni redosled nameće jedan jedinstven i jednoznačan zaključak u čitavom svom konstruktivnom smislu i značenju.

XPS eksperimentalna potvrda uzajamno d-d-vezujućeg (SMSI) delovanja metalanog katalizatora i hipo-d-oksidnog nosača

Potreba da bi se makar u izvesnom relativnom odnosu i posredstvom ustaljenih promenljivih iznosa variabilnih veličina pobliže prodrlo i saznalo o suštini uzajamne SMSI veze katalitičkih nanostrukturisanih metalnih čestica i hipo-d-oksidne podlage, a odatle posredno i nešto o samoj pojavi prelivanja primarnih oksida, primenjena je XP spektralna analiza (engl. X-ray photoelectron spectroscopy – XPS). U tom smislu savršeno tačno i odmereno dozirane nanoslojne Au prevlake bile su kontrolisano nanošene posredstvom proverene brzine isparavanja elektronskog mlaza sa metalne zlatne površine izuzetno visoke čistoće u vakuumu, potonjim slojevitim pranjem na predhodno vešto pripremljene nepokretne nanokristalisane mikroskopski tanke klizne (slide) anatesne titan oksidne površine. U tom smislu, XP spektri Au 4f elektronskih snopova jasno i tačno otkrivaju znatnije vezujuće promene (slika 7), koje nedvosmisleno svedoče o d-d-interelek-

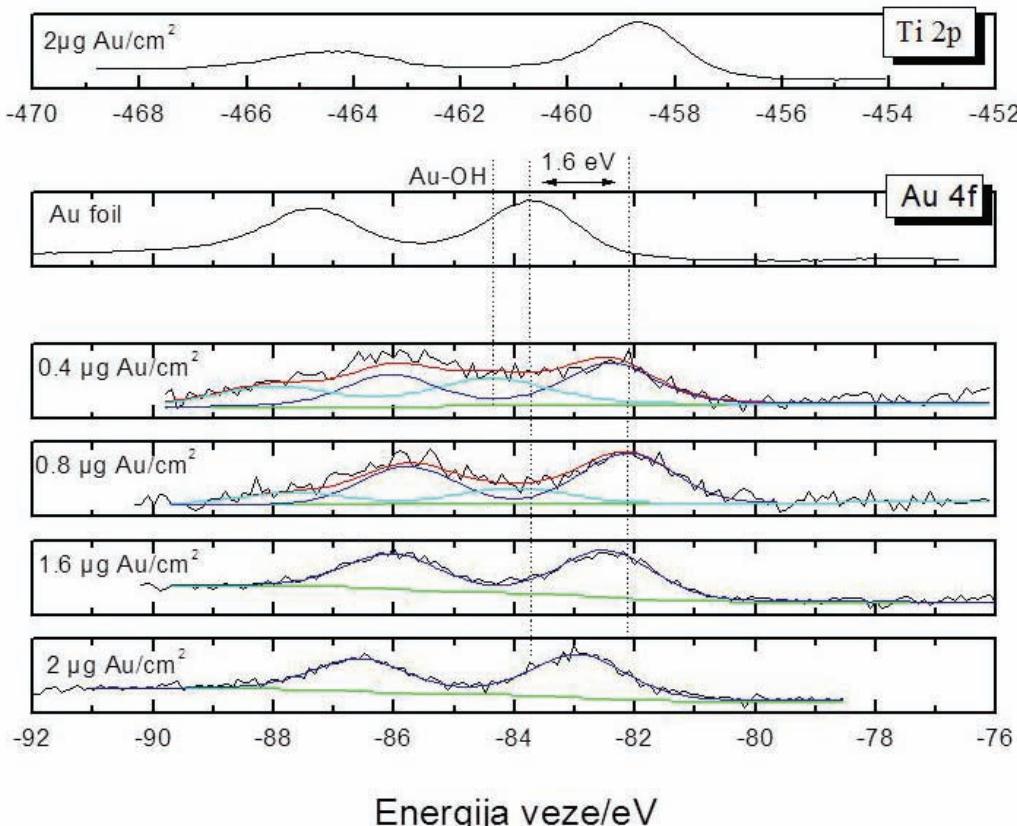


Slika 6. DRIFT spektri za H_2O i $\text{M}-\text{OH}$: a) Mo/TiO_2 posle redukcije od strane H_2 na 300 °C; protok He na sobnoj temperaturi. b) Isto kao pod a) za $\text{Pt}-\text{Mo}/\text{TiO}_2$ i protok He na 350 °C. c) Isto kao b) pod protokom H_2 . Kako u struji vodonika dolazi do potrošnje $\text{M}-\text{OH}$, to isto se događa (Ertlov mehanizam [10]) i sa adsorbovanim molekulima vode.

Figure 6. DRIFT spectrums for H_2O and $\text{M}-\text{OH}$: a) Mo/TiO_2 after reduction under H_2 at 300 °C; He flow at RT. b) As a) for $\text{Pt}-\text{Mo}/\text{TiO}_2$ and He flow at 350K. (c) As b) under H_2 flow. Since $\text{M}-\text{OH}$ becomes depleted in hydrogen flow, the same correspondingly occurs (Ertl mechanism [10]) with adsorbed water molecules.

tronskoj (SMSI) vezi na međufaznim dodirima Au/TiO_2 , a to je ujedno bilo i prvo takvo semi-kvantitativno saznanje o međusobnoj jačini spoja metal-hipo-d-oksidni nosač u heterogenoj katalizi. Upravo tako primenjena XP spektralna analiza baš je i pokazala, da što je manja debljina nanoslojne Au prevlake (slika 7), odnosno nanostrukturisanih Au čestica, kako je inače teorijski predskazano u ovom i drugim radovima [2,3,15,16], tim je veći pomeraj uspostavljene vezujuće energije Au i TiO_2 u XP spektrima, a samim tim je naglašeniji d-d-SMSI vezujući doprinos, sa jasnom tendencijom dostizanja i uspostavljanja maksimalnih veličina d-d-jačine veze pri monoatomskoj disperziji i 1:1 raspodeli Au-adatoma po svakom raspoloživom Ti atomu. Naime, što je tanja nanoslojna prevlaka zlata, tim dublje prodiru XP spektralni snopovi prema međufaznom dodiru Au/TiO_2 i samim tim bolje i potpunije odražavaju izučavano uzajamno vezujuće hipo-hiper-d-d-interlektronsko stanje.

Dekonvoluisani Au 4f spektralni vrhovi sa tanjim nanoслојним filmovima Au u tom smislu pokazuju, da se nanostrukturisane čestice zlata neposredno na samom interaktivnom dodiru sa titanom, javljaju delimično u oksidisanom stanju [51,52]. U tom smislu spektralni vrh (pik) određen na $82,15 \pm 0,1$ eV, identifikovan je i pisan metalnom Au, dok se 4f peak ponikao na $84,05 \pm 0,1$ eV, nalazi na znatno većoj energiji veze, za čitavih 1,9 eV, i odgovara primarnim oksidima zlata ($\text{Au}-\text{OH}$ i AuOOH). U saglasnosti sa upravo izloženom teorijom o fenomenološkoj pojavi prelivanja u ovom radu, sada se uočava da su primarni oksidi *a priori* prirodno obebeđene prelivne molekularne čestice, uzajamno interaktivno povezane i predodređene od strane vlažne naslage anatesnog titan oksida (jednačina (1)), i samim tim unapred prisutne i na raspolaganju, dakle spremne za trenutno započinjanje anodne oksidacije CO i sve druge heterogene oksidacione procese.



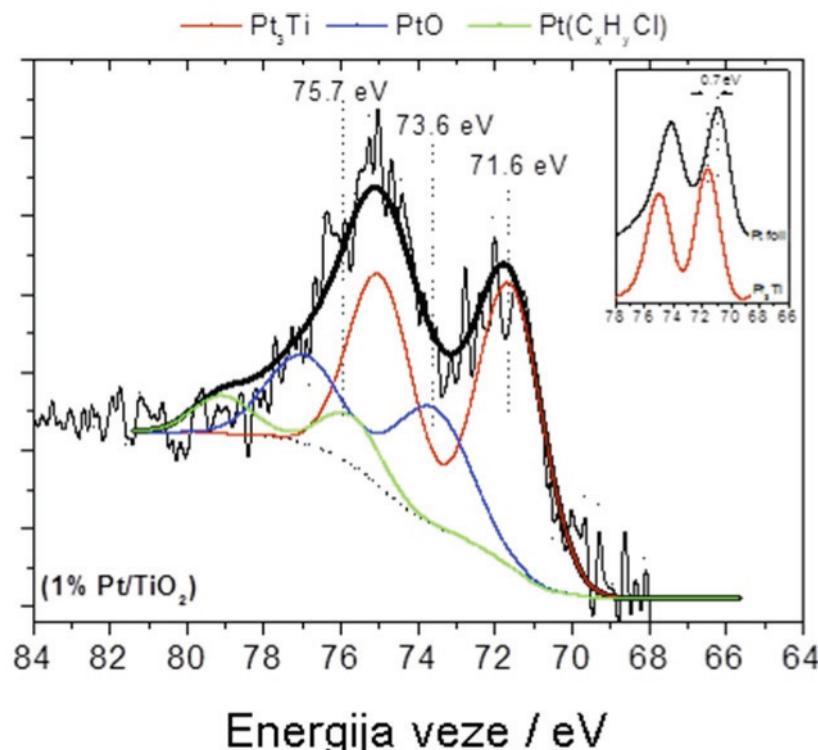
Slika 7. XP spektri Au 4f za nanoslojne prevlake Au, nanete preciznim kontrolisanim naparavanjem na fine tanke filmove anatasnog TiO_2 , sa unesenom dekonvolucijom za manje naslage metala, kako bi se ustanovilo prisustvo odgovarajućih primarnih oksida (Au-OH i AuOOH) [3] i približno ocenila jačina d-d-SMSI veze.

Figure 7. XP Spectra of Au 4f for vapor deposited nanolayered Au upon a fine thin film of anatase titania with deconvolution for lower amounts of deposits to reveal the existence of primary oxides (Au-OH and AuOOH) [3] and approximately estimated d-d-SMSI bonding strength.

Svakako bi ovde bilo značajno da se istakne sama komplementarna XP spektralna potvrda o nastajanju i postojanju intermetalne $TiPt_3$ faze na samom međufaznom dodiru Pt/ TiO_2 , slika 8, kako je inače to odavno teorijski nagovestio Tauster [17–20], kao preduslov za naglašeniji interaktivni vezujući (d-d-SMSI), a otuda i pojačan čitav katalitički učinak. U istovetnom kontekstu za sad nam još uvek nedostaje i traga se za potvdom o prisustvu srodrne intermetalne $TiAu_4$ faze na međufaznom katalitičkom dodiru Au/ TiO_2 .

U sličnom kontekstu, Haruta i saradnici [53] ukazali su na još suptilniju pojavu kad je reč o katalitičkim osobinama i svojstvima Au. Istovetni reaktanti (propilen u smesi sa ekvimolarnim količinama vodonika i kiseonika) daju sasvim drugačije proizvode na različitim veličinama nanočestica Au katalizatora uzajamno vezujuće usaćenim na anatasnim titan (Au/TiO_2) hipo-d-oksidsnim nosačima: a) propan nastaje spontanim hidrogenovanjem na nanostrukturisanim česticama Au < 2 nm, a b) propilen-oksid reakcijom epoksidacije ili adicije kiseonika na česticama Au > 2 nm, dakle u jasnim, ali usko definisanim i tesno razgraničenim granicama veličine zrna katalizatora. Samo hidrogenovanje

nezaobilazno podrazumeva adsorpciju H-adatoma na Au, što se nikada ne događa spontano na masivnim površinama čistoga zlata. Sam Haruta [53–59] pripisuje takva hemisorptivna svojstva prepregnutim d-orbitallama Au unutar smanjenih (ispod kritične veličine) nanostrukturisanih metalnih čestica, osobito kada se radi o d-d-SMSI nanetim na interaktivne katalitičke anatasne titan-oksidne nosače [39,40,60]. Drugim rečima, izuzetno male nanostrukturisane Au čestice (< 2 nm), interaktivno d-d-vezane na anatasnim titan dioksidnim nosačima (Au/TiO_2), a posebno ako su usađene na jedinjenjima mešane i izmenjivo valentne hipo-d-d-oksidsne strukture ($Au/Nb_2O_5/TiO_2$ ili $Au/WO_3/TiO_2$), na taj način postaju pojačane u svojoj uzajamno vezujućoj sposobnosti, te samim tim još viši prostorno izložene, sa još napregnutijim d-orbitalama, da bi dosledno svemu tome, ispoljavale kvalitativno mnogo drugačije osobine od masivnog zlata. Takav izuzetno dispergovan nanostrukturisani katalitički materijal samim tim ispoljava naglašeno pojačanu adsorpciju H-adatoma, i krajnje dosledno svemu ovde izloženom, dobija reverzibilna svojstva vodonikove elektrode u Nernst-ovom smislu [2,3], te konačno postaje sposoban za izvođenje katalitičkih



Slika 8. XPS 4f spektri snimljeni na međufaznom dodiru između Pt katalizatora (1,0 mas.%) i uzajamno vezujućeg anatasnog TiO_2 nosača u njihovoj d-d-SMSI vezi. Dekonvolucija jasno nagoveštava prisustvo TiPt_3 intermetalne faze na međufaznom dodiru Pt/TiO_2 , sa identifikovanim svim pojedinačnim spektralnim osobinama, kao preduslovom za znatniji i delotvoran SMSI učinak.

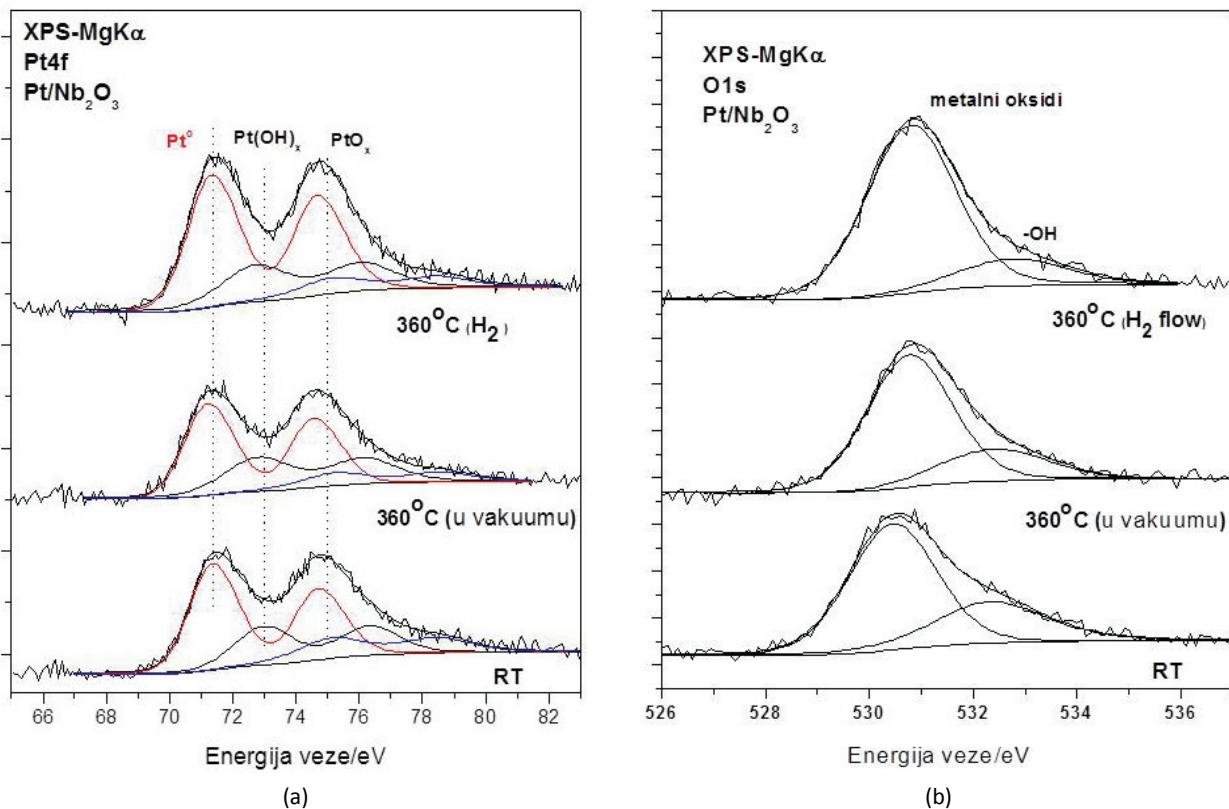
Figure 8. XPS 4f spectra scanned at the interphase between Pt catalyst (1.0 wt. %) and interactive anatase TiO_2 support in their d-d-SMSI. Deconvolution indicates the existence of the TiPt_3 intermetallic phase at the interphase Pt/TiO_2 with all individual spectral properties, as the prerequisite for the SMSI effect.

procesa hidrogenovanja. Naime, bilo je više puta pokazano da intenzivno samorestrukturirane Au elektrodne površine, čak i u makroskopskim dimenzijama, posle mnogostrukih potenciodinamičkih ciklizacija između potencijalnih granica katodnog razvijanja vodonika i anodnog izdvajanja kiseonika, srođno navedenoj izrazitoj disperziji nanostrukturisanog zlata [53], ispoljavaju nagađenu adsorpciju, pa čak i apsorpciju H-adatoma, i dosledno svemu tome, pokazuju reverzibilna elektrodna svojstva i izrazite katalitičke osobine za heterogene reakcije hidrogenovanja (Jakšić i saradnici [3] i referenice u citiranom radu).

XPS potvrda o izvornom poreklu primarnog oksida

Jednu od najpouzdanijih nano-strukturnih karakterizacija površine katalizatora u novije doba omogućuje spektralna XP analiza. U tom smislu kao osnovni uporedni model uzorak, konzistentan sa ispitivanjima u okviru ovoga rada, odabrana je čista polikristalinična Pt (85% u (111) kristalnoj ravni), u odnosu na nanostrukturirane Pt čestice, uzajamno vezujuće nanete na raznim pojedinačnim ili mešovitim hipo-d-oksidima (Nb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 i TaO_2) u uzajamno izmenjivoj valentnoj vezi sa anatasnim TiO_2 , a primenjene u svojstvu sinergistički aktivnih složenih elektokatalizatora, kako bi se

potpunije saznalo o samoj pojavi prelivanja primarnog oksida ($\text{Pt}-\text{OH}$) i posledičnim regujućim osobinama takvog prelivanja [1-3,61]. U tom smislu, da bi se pojmovno shvatila i pobliže odredila sva oksidaciona stanja same Pt, interaktivnim usađujućim vezama nanete na takve hipo-d-oksidne nosače, primenjeni su *in situ* foto-elektronski XP spektri $\text{Pt } 4f_{7/2}$ i $\text{O } 1s$ pre (slike 9a i 10a) i posle izlaganja struji vodonika na 360 °C, nakon čega je sledilo kontinuirano zagrevanje uzorka pod ultra-višokim vakuumom (UHV, 1×10^{-9} mbar), naporedo sa ispitivanjem jednostavnog čisto termičkog efekta pod istovetnim uslovima (samo sada bez vodonika) u odnosu na ponašanje uzorka na sobnoj temperaturi. Drugim rečima, reaktivni (Pt-H) i termički efekti u odnosu na redukciju ili jednostavnu desorpциju primarnog oksida, bili su sistematski i odvojeno ispitivani XP spektralnom analizom. U tom smislu, slike 9 i 10 svojim a i b verzijama prikazuju dekonvoluirane $\text{Pt } 4f$ i $\text{O } 1s$ XP spekture, u navedenom redosledu, jedanput za Pt katalizator uzajamno vezujuće nanet na jednostavnijem $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ nosaču, a zatim na mešovitom složenom hipo-d-oksidnom sastavu ($\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ i TiO_2/C) promenljive valencije, snimljenim na sobnoj temperaturi (RT), najpre posle termostatiranja pod UHV na 360 °C, a potom uključujući redukciju u 20% H_2 u N_2 struji pod isto-



Slika 9. Pt 4f (a) i O1s (b) osnovni XPS (core level) spektri Pt katalizatora na $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ uzajamno vezujućem hipo-d-oksidnom nosaču, snimljeni na sobnoj temperaturi (RT), posle aneliranja (engl. annealing) pod uslovima ultra-visokog vakuum (UHV) na 360 °C i potonje redukcije na istom temperaturskom nivou u struji 20% H_2 u inertnom N_2 gasu.

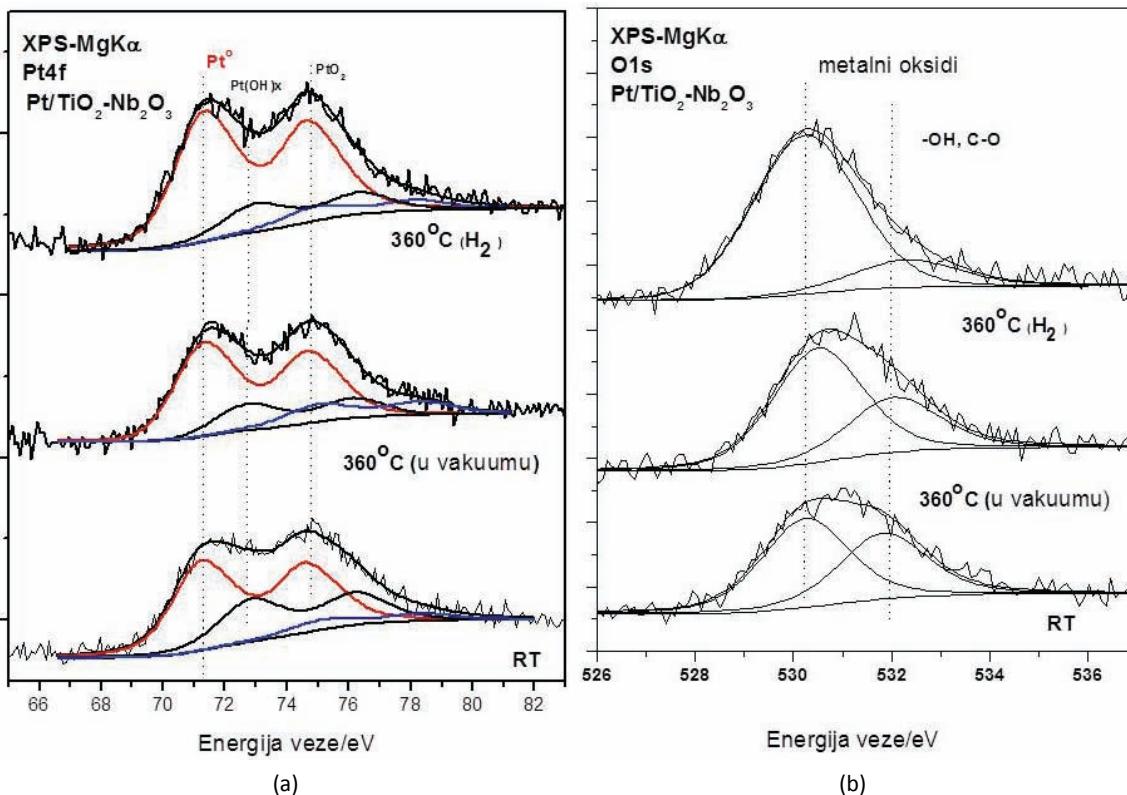
Figure 9. Pt 4f (a) and O1s (b) XPS core level spectra of the Pt catalyst on $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ support at room temperature (RT), after annealing under UHV conditions at 360 °C and after reduction at 360 °C in 20% H_2 in N_2 flow.

vetnim temperaturskim uslovima. Oblak Pt 4f spektra ukazuje na prisustvo više od jedne vrste Pt oksida. Prva komponenta sa vezujućom energijom 71,3 eV, iz provenenih XPS saznanja, nedvosmisleno se pripisuje metalnoj platini. Spektralni XP vrh na 72,7 eV pripada primarnim oksidima $\text{Pt}(\text{OH})_x$ ($0 < x \leq 1$), najčešće standardnog tipa Pt-OH, dok se pojava još jednog spektralnog vrha na još višem energetskom nivou (74,9 eV), vezuje za više oksidaciono stanje, PtO_x ($1 < x \leq 2$), koje konačno završava seriju sa stabilnim površinskim oksidom ($\text{Pt}=O$) izuzetne polarizabilnosti (preko 600 mV) i definije glavna svojstva kiseonične electrode. Procentualni ideo svake Pt-oksi-komponente u ukupnoj povrsini XP spektralnog vrha na ekvivalentan način prikazuje tabela 1; ove vrednosti na izvestan način dočaravaju relativne odnose veličine pokretačke sile za nastajanje svake od oksidnih vrsta, pri čemu svakako treba zapaziti pojedinačni ideo anatasog TiO_2 i njegov pojačavajući učinak u međusobnoj vezi sa Nb_2O_5 .

XP spektri pružaju čvrst i uverljiv dokaz za interaktivni prelivajući prenos (jednačina (1)) i postojanje primarnog oksida (Pt-OH), pri čemu je kvantitativno ustavljeno, da kako termički desorpcioni efekat, još i znatno više i intenzivnije adsorptivni katalitički reaktivni (Pt-H) učinak struje vodonika, izazivaju odgovarajuće

smanjenje Pt-OH. Ovkvo istovetno (XPS) zapažanje već ranije je bilo uočeno na osnovnom uzajamno vezujućem hipo-d-oksidnom nosaču katalizatora, kao individualni učinak anatasnog titan dioksida (Pt/TiO_2 , slika 4, ref. [2]) na nastajanje i termičku, odnosno reaktivnu desorpciju Pt-OH [2,3,61,62].

XPS *ex situ* merenja, slike 11a i 11b, otkrivaju odgovarajuće Pt 4f spekture posle dekonvolucije za interaktivno nanesene nanostrukturisane Pt elektrokatalizatore na izvorno sveže pripremljenim hipo-d-oksidnim nosačima Nb_2O_5 , $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ i samoj osnovnoj katalitički aktivnoj anatasnoj TiO_2 podlozi, kao i za neke od ovih uzoraka posle jednogodišnjeg izlaganja na vazduhu. Sastavno srođno predhodnim *in situ* XP spektrima, tri već uočena, različita oksidna stanja sa istovetnim vezujućim energijama, snimljena su i u ovim merenjima, s tim da površinski oksidi PtO_x promenljivog sastava ($1 < x \leq 2$), konačno završavaju kao stabilna i izrazito polarizabilna stohiometrijska komponenta (PtO_2) [2,3] (uporediti sliku 10 iz ref. [3]). Sam završni oblik stohiometrijskog oksida (PtO_2), javlja se kao minorna komponenta među ostalim oksidnim stanjima, pa je čak sastavno ostanjan u sveže pripremljenim uzorcima Pt na $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ oksidnom nosaču u višestruko ponavljanim spektralnim XP snimanjima u dužem početnom periodu,



Slika 10. Pt 4f (a) i O1s (b) osnovni XPS (core level) spektri Pt katalizatora uzajamno d-d-SMSI vezujuće nanetom na mešovitom Nb₂O₅/TiO₂/C nosaču, snimljeni na sobnoj temperaturi posle aneliranja u uslovima ultra-visokog vakuum (UHV) na 360 °C i potonje redukcije na istom temperaturskom nivou u struji 20% H₂ u inertnom N₂ gasu.

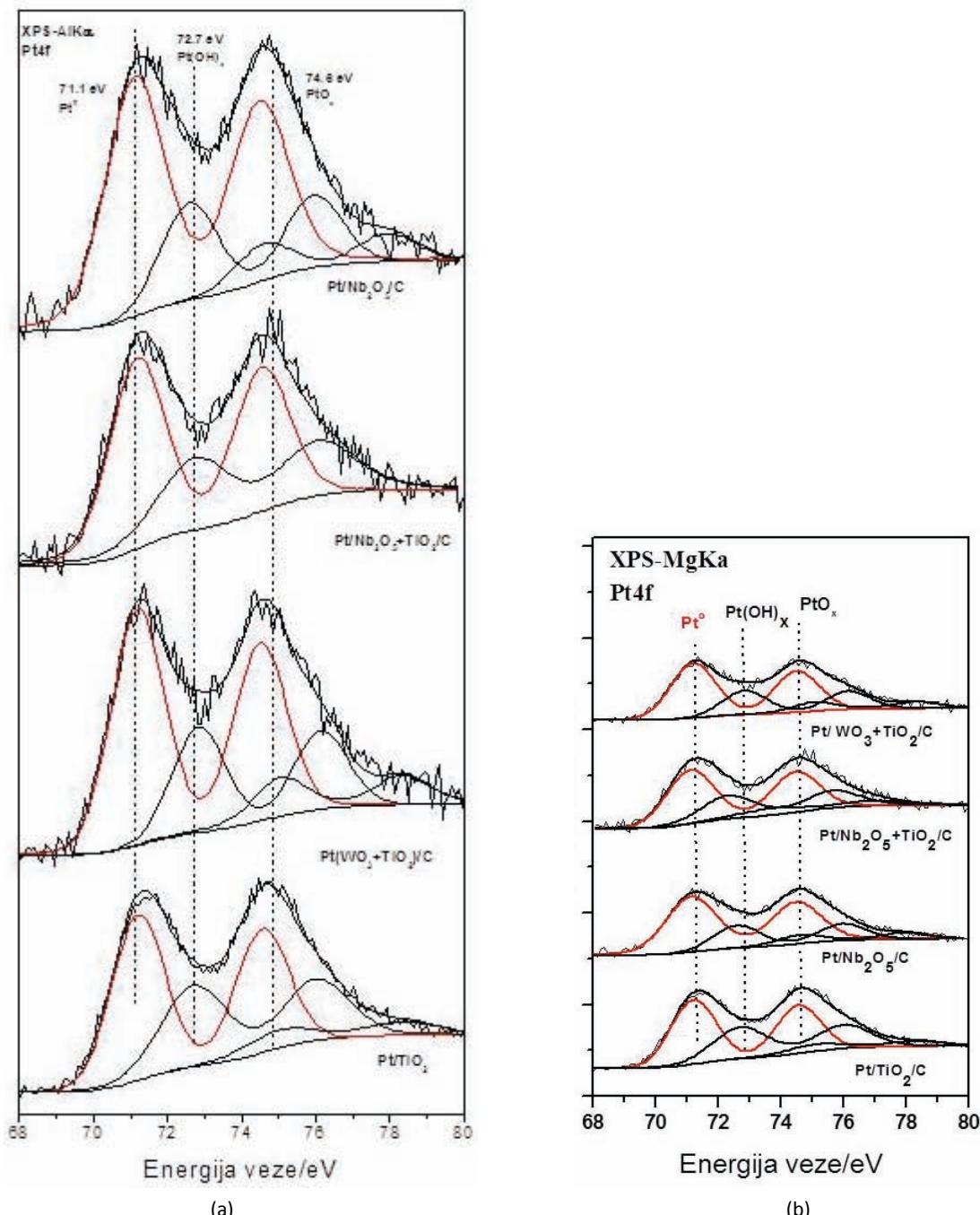
Figure 10. Pt 4f (a) and O1s (b) XPS core level spectra of the Pt catalyst d-d-SMSI interacted on the mixed Nb₂O₅/TiO₂/C support at room temperature, after annealing under UHV conditions at 360 °C and subsequently after reduction at 360 °C under 20% H₂ in N₂ flow.

Tabela 1. Procentualni doprinos svake od komponenata Pt 4f ukupnoj površini dekonvoluisanih XP spektralnih vrhova
Table 1. Percentage contribution of each Pt 4f component the total peak area

Uslovi	Pt/Nb ₂ O ₅ -TiO ₂			Pt/Nb ₂ O ₅		
	Pt ⁰ (71,3 eV)	Pt(OH) _x (72,7 eV)	PtO ₂ (74,9 eV)	Pt ⁰ (71,3 eV)	Pt(OH) _x (72,7 eV)	PtO ₂ (74,9 eV)
RT	63,6	29,5	6,9	58,3	25,6	16,1
360 °C u vakuumu	68,8	18,7	12,5	58,5	30,1	11,4
360 °C u H ₂	75,9	16	8	71	19,1	9,8

ali je konačno prisutan posle jednogodišnjeg skladištenja u prisustvu kiseonika, (slika 11a). Ovakvo ključno zapažanje od bitnog je i suštinskog značaja za razmatranja u okviru ovoga rada: Primarni oksid predstavlja preovlađujuću i *a priori* izvorno raspoloživu oksidnu komponentu, osobito kada se radi o izrazito vlažnom mono i višeslojno kondenzovanom stanju hipo-d-oksidsnih nosača u uzajamno vezujućem spoju sa metalnim (Pt) katalizatorom. U tom smislu, treba uvek imati u vidu i pozvati se na Ertl-ov samokatalitički doprinos molekula vode za nastajanje i prisustvo primarnog oksida [10], kao suštinski značajan preduslov za njegovo prelivanje i sudelovanje u heterogenim katalitičkim reakcijama. Procentualni ideo i parcijalno sudelovanje svake oksidne komponente u ukupnom karakterističnom spektralnom vrhu, kako je to izloženo u tabeli 2, poseduje i

unos izvestan dublji teorijski smisao i značaj. Naime, koren, uzroci i odgovarajuća očekivanja, kad se radi o fenomenološkoj pojavi prelivanja, tamo su upravo dati na izvesnoj kvantitativnoj osnovi i rezultujućoj indikativnoj skali. Pre svega odlučujući i izrazito veliki pojedinačni kooperativni doprinos anatasnog titan dioksida, jasno je iskazan posredstvom njegovog izuzetno naglašenog pojedinačnog procentualnog površinskog udela, dok baš mešoviti sastav Pt/Nb₂O₅ i TiO₂ međusobno izmenjive valencije, ispoljava najkreativnija sinergistička svojstva za nastajanje Pt-OH, što se dalje odražava na ukupan elektrokatalitički efekat i definije katalitičku aktivnost za ORR [1]. U ovom istom smislu svakako bi trebalo ponovo spomenuti izrazito smanjenje kapaciteta ovog istog spektralnog XP vrha primarnog oksida desorptivnim termičkim doprinosom ili reagujućim učin-



Slika 11. Pt 4f osnovni XPS (core level) spectri snimljeni za Pt nanostrukturisani elektrokatalizator uzajamno vezujuće usađen d-d-interelektronskim vezama na individualnim i mešovitim hipo-d-oksidnim nosačima (Nb_2O_5 , $\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$, TiO_2-WO_3 i TiO_2) izmenjive valence na sobnoj temperaturi: a) na sveže pripremljenim uzorcima i b) posle efekta starenja na vazduhu u toku godine dana.
Figure 11. Pt 4f XPS Core level spectra scanned for nanostructured Pt electrocatalyst interactive grafted upon individual and mixed hypo-d-oxide supports of altervalent properties (Nb_2O_5 , $\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5$ TiO_2-WO_3 and TiO_2) at room temperature: a) scanned fresh and b) after aging of one year.

kom H-adatoma na povećanoj temperaturi (slike 9 i 10, videti takođe sliku 4 u ref. [2]), kao dopunski srođan i očigledan eksperimentalni dokaz za *a priori* prvobitno postojanje Pt-OH. Naime, već samim početnim ineraktivnim sadejstvom specifičnih hipo-d-oksidnih nosača u vlažnom stanju sa usađenim Pt katalitičkim nanočeš-

ticama, nastaje primarni oksid, kao na izvestan način unapred prisutan i spreman za trenutno prelivanje i raspodelu posrednim dopunskim činom nametanja polarizacije iz spoljnog izvora.

U ovom istom smislu, komplementarni DRIFT spekttri (slika 6), na sasvim srođan način otkrivaju istovetna

svojstva termičkog i interaktivnog (Pt–H) uklanjanja primarnih oksida, mada je desorptivni učinak, kada se radi o XPS analizi, srazmerno manji, budući da su u uslovima izrazito visokog vakuma (UHV), ispitivani uzorci lišeni prisustva molekula vode, a time i Ertl-ovog posledičnog samokatalitičkog doprinosa. Međutim, kao što je već istaknuto, ovi isti neupotrebljeni mešoviti katalitički uzorci, skladištenjem na vazduhu, ispoljavaju pojavu nukleacije PtO_x , koja konačno vodi završnom obliku površinskog oksida PtO_2 (slika 11b), dakle o uobičajenom prelazu u oksidnom redosledu, inače naglašenijem kad god se radi o aktivnijim elektrokatalizatorima, nanesenim na interaktivne hipo-d-oksidne nosače [1–4].

Tabela 2. Pojedinačni procentualni doprinos svake od Pt 4f komponenata ukupnoj površini spektralnog vrha za sveže pripremljene uzorce mešovitih nanostrukturisanih elektrokatalizatora i nakon jednogodišnjeg skladištenja

Table 2. Percentage contribution of each Pt4f component to the total peak area for fresh prepared specimens and after annual storage

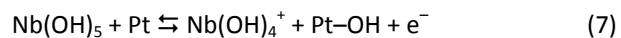
Vrsta hipo-d-oksidnog nosača katalizatora	Pt ⁰ (71,1 eV)	Pt(OH) (72,7 eV)	PtO _x (74,8 eV)
Sveže pripremljeni uzorci			
Nb ₂ O ₅	67,2	23,7	9,1
Nb ₂ O ₅ –TiO ₂	65,3	34,7	–
WO ₃ –TiO ₂	61,9	26,7	11,4
TiO ₂	56,8	31,9	11,3
Uzorci nakon jednogodišnjeg skladištenja			
Nb ₂ O ₅	67,2	23,7	9,1
Nb ₂ O ₅ –TiO ₂	65,3	34,7	–
WO ₃ –TiO ₂	61,9	26,7	11,4
TiO ₂	56,8	31,9	11,3

Na slici 12 uporedno su izloženi u dekonvoluisanom obliku Ti 2p spektri za Pt katalizatore uzajamno vezujuće nanete na mešoviti TiO₂–Nb₂O₅ hipo-d-oksidni sastav i na sam osnovni anatasni (TiO₂) hipo-d-oksidni nosač. Glavni dublet u oba spektra, na vezujućoj energiji (Ti 2p_{3/2}) 458,8 eV pripisuje se Ti⁴⁺ obliku [63,64]. U slučaju mešovitog oksidnog nosača, TiO₂–Nb₂O₅, dopunski dublet se jasno uočava na vezujućem energetskom nivou (Ti 2p_{3/2}) od 455 eV i pripisuje se doprinisu Ti vrstama u Ti³⁺ stanju. Svakako bi ovde trebalo zapaziti da se Ti u drugim vrstama mešovitih hipo-d-oksida, kao na primer, TiO₂–WO₃, XP spektrima detektuje samo kao Ti⁴⁺ stanje [65].

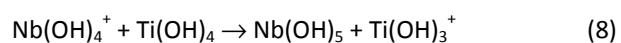
Na sličan način slika 13 prikazuje dekonvoluisane Nb 3d osnovne XP (core level) spekture za istovetni par uzajamno vezujućih hipo-d-oksidnih nosača (TiO₂–Nb₂O₅ i TiO₂) sa nanostrukturisanim Pt elektrokatalizatorima. U oba slučaja javlja se samo jedan uočljiv dublet na vezujućem energetskom nivou (Nb 3d_{5/2}) 207,1 eV, koji je karakterističan za Nb⁵⁺ stanje. Naime, dobro je poznato i ranije zapaženo u naučnoj literaturi [66], da kada se

Nb⁵⁺ unese u mrežnu matricu TiO₂, ova jonska vrsta obično izaziva efekat izvesne kompenzacije nanelektrisanja. Dodatak ovakve specifične vrste sa svojim unetim nanelektrisanjem može biti kompenziran ili nastajanjem jedne praznine kod Ti na svaka četiri unesena Nb jona, ili redukcijom Ti⁴⁺ do nižeg stanja Ti³⁺, po svakom unetom Nb⁵⁺. Oba efekta kompenzacije nanelektrisanja su moguća i oba se zbilja i odigravaju, samo je verovatnoća za drugi izloženi slučaj znatno veća na povišenim temperaturama [66]. Kvantitativna analiza ovde izloženih dobijenih rezultata, posredstvom intenziteta (površina) Ti 2p i Nb 3d spektralnih vrhova, korigovanih za atomski faktor osetljivosti [67], nedvosmisleno pokazuje da nastajanje svakog Ti³⁺ tačno odgovara jednom unetom Nb⁵⁺. Ovakvo razmatranje, saglasno postojećim naučnim saznanjima i dobijenim karakterističnim XP spektrima, svedoči o izmeni valentnog stanja Ti⁴⁺ u odnosu na Ti³⁺ i u tom smislu savršeno potvrđuje membranski mehanizam prenosa hidroksilnih jona, što konačno rezultuje prelimanjem primarnog oksida za slučaj anodne polarizacije (jednačina (1)) [68,69].

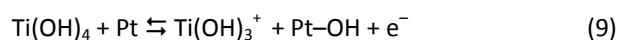
U ovakvoj konstelaciji saznanja, našli smo se u interesantnoj situaciji što se tiče Nb-oksidne strukture, koja je po mnogim pokazateljima već ranije ukazivala na najperspektivnije mogućnosti uzajamno vezujuće noseće elektrokatalitičke structure, prvenstveno kad se radilo o fenomenu prelimanja primarnog oksida. U tom smislu na relativno niskim temperaturama kalcinacije, kristalizacijom nastaje Nb₂O₅, kako je potvrđeno analizom XP spectra, dok se znatno stabilnija oksidna vrsta, NbO₂, javlja tek iznad 900 °C. Ovakvo činjenično eksperimentalno saznanje otkriva peti hidroksilni ion posle spontane disocijativne adsorpcije molekula vode, kao najlakše podložnu jonsku vrstu migracionom prenosu od svih pet naizgled jednakih čestica, u ukupnom prelivanju mehanizmu:



Međutim, ova ista spektralna (XPS) analiza, takođe je otkrila jedan drugi dopunski, uzajamno povezan interaktivni mehanizam srodnih izmena sa hidratnim oblikom anatasnog titan dioksida:

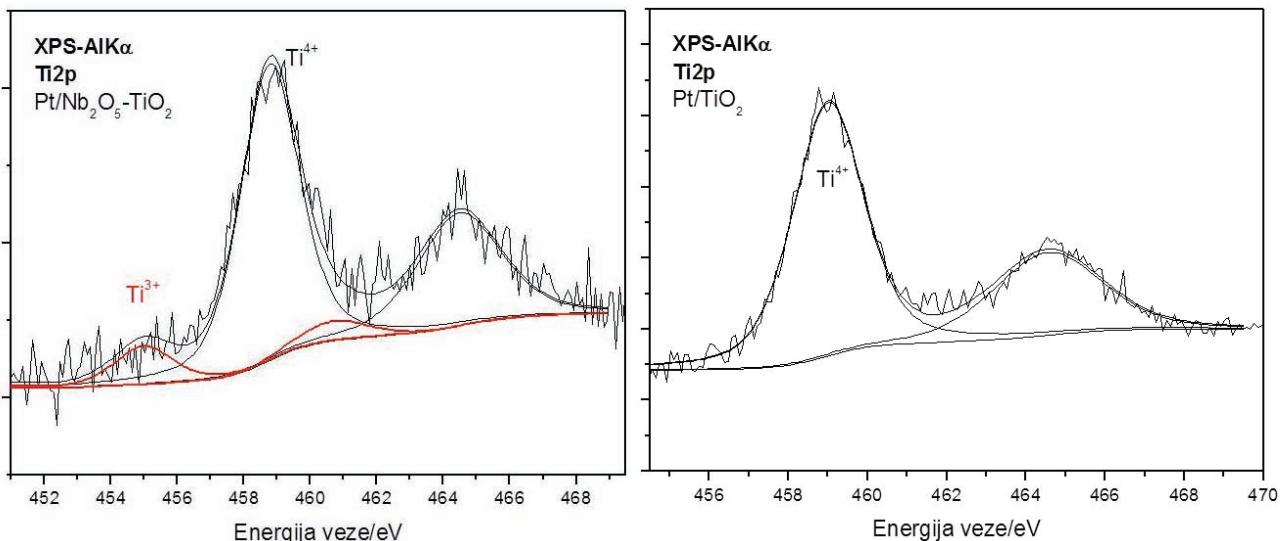


što bi uzajamnim sumiranjem:



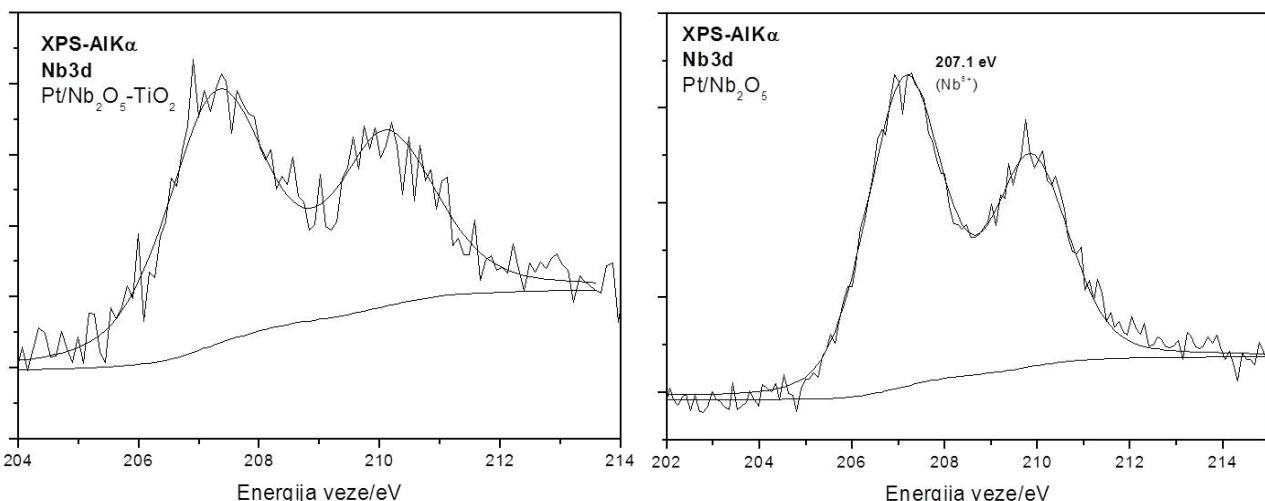
upotpunilo, uopštilo i raščistilo čitav formalizam, kad se radi o ekvivalentnom učinku i uzajamno pojačavajućem katalitičkom delovanju između TiO₂ i Nb₂O₅ u odnosu na prelimanje primarnog oksida, o čemu je inače već bilo zaključeno iz analize tabele 1.

Ovde bi još svakako trebalo istaći da mešovite strukture anatasnog, pa čak i rutilnog titan dioksida, u širokom opsegu koncentracija, osobito u kombinaciji sa volfram-oksidom, stvaraju intermolekularne rastvore



Slika 12. Dekonvoluisani Ti 2p osnovni XP (core level) spektri za nanostrukturisani Pt elektrokatalizator uzajamno vezujuće usađen na TiO₂–Nb₂O₅ (levo) i TiO₂ (desno) hipo-d-oksidnim nosačima.

Figure 12. Deconvoluted Ti 2p XPS core level spectra for nanostructured Pt electrocatalyst interactive grafted on TiO₂–Nb₂O₅ (left) and TiO₂ (right) hypo-d-oxide supports.



Slika 13. Dekonvoluisani Nb 3d osnovni XP (core level) spektri nanostrukturisanog Pt elektrokatalizatora uzajamno vezujuće usađenog na mešovitom TiO₂–Nb₂O₅ (levo) i pojedinačnom TiO₂ (desno) hipo-d-oksidnom katalitičkom nosaču.

Figure 13. Deconvoluted Nb 3d XPS core level spectra of nanostructured Pt electrocatalyst interactive grafted on mixed TiO₂–Nb₂O₅ (left) and individual TiO₂ (right) hypo-d-oxide supports.

čvrstih oksida velikog kapaciteta međusobne promene valence (šema II, ref. [1]), kompatibilne kako u kristalnom, tako i u amorfnom stanju, u uzajamnoj deobi jediničnih čelijskih ivica TiO₆ i uglova WO₆ oktaedrona (potvrđeno TEM i SEM metodama), uz naglašeno povećana elektrohromna svojstva, čak do veoma velikih udela prve od dveju navedenih komponenata [70,71]. U stvari, znatnije nanelektrisanje W⁶⁺, slično Nb⁵⁺, dopunski potpomaže adsorptivnu disocijaciju molekula vode [21–23], i stoga takvi elektrohromni slojevi ispoljavaju dobro definisana jonoizmenjivačka migraciona membranska [12–14] i elektronska provodna svojstva [1–4]. U tom smislu, jedan od suštinski značajnih doprinosa

ovoga rada bio je da se pokaže, da pretežni udeo samog titan dioksida u uzajamno vezujućem hipo-d-oksidnom nosaču katalizatora sa WO₃, (a na sličan način i sa Nb₂O₅, Ta₂O₅, pa čak i MoO₃), koji je stabilan i u alkalnoj sredini, takođe se ponaša na kompatibilan način i u pogledu reverzibiliteta uzajamnog ravnotežnog odnosa (Pt/H_{0,35}WO₃ ⇌ Pt/W(OH)₆), i suštinski ispoljava neizmenjena osnovna svojstva i osobine same volframske bronze.

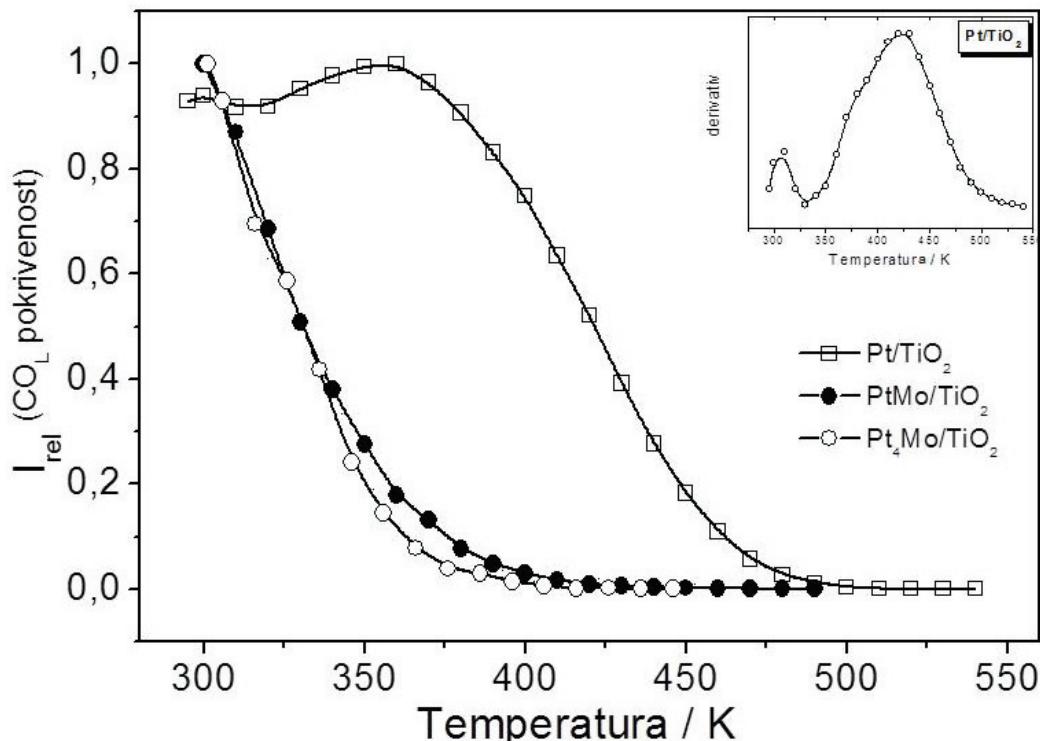
Na ovom mestu svakako bi trebalo istaći dva značajna saznanja o katalitičkom doprinosu prelivanja primarnog oksida. Najpre je Haruta [54] pokazao da interaktivno usađeni katalizatori (Au/TiO₂) na hipo-d-oksid-

nim nosačima u heterogenoj katalizi ispoljavaju svoja naglašena svojstva velike aktivnosti u direktnoj oksidaciji CO isključivo kada je obezbeđeno da vлага u reagujućoj gasnoj smesi dostiže ili prevazilazi izvesnu kritičnu veličinu. U stvari svaki oksidacioni SMSI katalitički proces, ako se zasniva na uzajamno vezujućem učinku hipo-d-oksidičnih nosača i rezultuje prelivanjem primarnog oksida, unapred podrazumeva izvestan definisani koncentracioni prag u neprekidnom napajanju vlagom, neophodan za odigravanje samokatalitičkog stupnja Hertl-ove reakcije [10], ispod kog iznosa nema oksidacije reagujuće gasne ili adsorbovane komponente.

U istovetnom kontekstu, katalitička reakcija proizvodnje vodenog gasa (engl. water-gas shift (WGS), $H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2$), ispoljava za dva, pa čak i tri reda veličine veću brzinu reakcije na istovetnom metalnom katalizatoru uzajamno vezujuće (SMSI) nanetom na hipo-d- u odnosu na uobičajene sp-oksidične nosače [72,73], dok primenom elektrohemski podstaknute aktivacije heterogenih hemijskih reakcija (engl. *Electrochemical Promotion of Catalysis – EPOC*), već je predodređena za dalja elektrokatalitička poboljšanja, pa čak i za efikasno razdvajanje konačnih produkata [74].

Potvrda prelivanja primarnog oksida posredstvom FTIR spektroskopije

FTIR spektroskopija u ovom radu takođe je posredno korišćena za ispitivanje reagujućeg doprinosa prelivanja primarnog oksida CO podnošljivosti [61], posredstvom kvantitativne analize adsorpciono/desorpcionih svojstava ovog gasa u zavisnosti od temperature i vrste uzajamno vezujuće nanetih elektrokatalizatora. Naime, budući da u FTIR spektroskopiji postoji uzajamna linearna zavisnost između relativnog stepena pokrivenosti (označen kao CO_L) i relativnog intenziteta IR trake (engl. *IR band, I_{rel}*), da bi se ustanovio njihov međusobni odnos u toku linearnih rampskih promena temperature u gasnoj struji He, za raznovrsne elektrokatalitičke uzorce, nanete su ove veličine u funkciji ispitivanih temperaturskih vrednosti (slika 14). Relativni stepen pokrivenosti svakako podrazumeva linearnu međuzavisnost CO u odnosu na raspoloživa aktivna mesta za adsorpciju na Pt površini. U tom smislu, za jednostavno uzajamno vezujuće nanet Pt/TiO₂ katalizator, I_{rel} ($\sim CO_L$) prolazi kroz jasno izražen maksimum na 360 K, a potom monotono opada i dostiže nultu vrednost u CO adsorpciji oko 500 K, dok derivativ krive (1-I_{rel}) ispoljava svoj



Slika 14. Linearno koordinisan CO u odnosu na aktivna mesta u nanostrukturisanoj Pt površini katalizatora, izražen posredstvom relativnog stupnja pokrivenosti (CO_L), u linearnom odnosu sa relativnim intenzitetom IR trake (I_{rel}), a prikazan u zavisnosti od temperature aneliranja za Pt, MoPt i MoPt₄, uzajamno vezujuće usadenim na katalitičkom TiO₂ nosaču. U početnoj fazi katalitički uzorci bili su izlagani 7 vol.% CO/He gasnoj struji u toku 30 min, a potom je temperiranje obavljano u atmosferi samog He toka. Umetak: derivativi površine spektralnih vrhova temperaturski programirane desorpcije (TPD) za Pt/TiO₂.

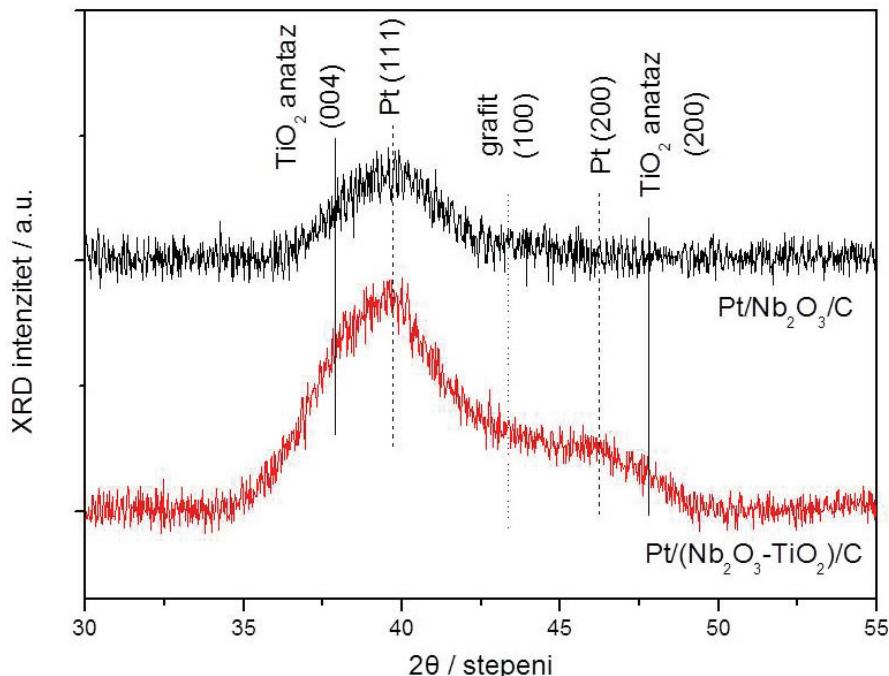
Figure 14. The linearly coordinated CO relative to active nanostructured Pt catalyst sites (CO_L), peak areas normalised to the higher measured intensity as a function of annealing temperature for Pt, MoPt and MoPt₄ interactive grafted on catalyst supports of TiO₂ catalysts. Initially the samples were exposed to 7% CO/He for 30 min and then annealing was carried out under He flow over the catalyst. Inset: peak area derivative of Pt / TiO₂ TPD curves.

maksimum u CO_l desorpцији на 420 K (umetak na slici 14). Nasuprot prethodnom jednostavnijem katalitičkom uzorku, Pt/TiO_2 , uzajamno vezujuće naneti složeniji intermetalni elektrokatalizatori tipa $\text{Pt}/\text{MoPt}_x/\text{TiO}_2$, ($x = 1, 2, 3$ ili 4), slede jednu sasvim drugačiju zavisnost i bitno različit profil krivolinijske veze, koji odgovara mnogo bržem osiromašenju CO_l , ili znatno naglašenijoj brzini oksidacije od strane primarnog oksida. U tom smislu krivolinijska zavisnost promena CO_l sledi ustaljeni postupak opadanja, bez početnog uspona, bez pojave maksimuma ili bilo kakve prelomne tačke, pri čemu se potpuna desorpција CO javlja već na 370 K. Šta više, oblik krive dobijen sa katalizatorima različitog atomskog Mo/ Pt odnosa, sasvim je sličan, gotovo da među njima i nema međusobne razlike, što bi nedvosmisleno ukazivalo na činjenicu, da ova promenljiva veličina ne ispoljava bilo kakav odlučujući uticaj na temperatursku zavisnost CO_l desorpције. Međutim, u ovom istom smislu, vredno je zapažanja da u struji vodonika, najnižu temperaturu desorpцијe ispoljava složeni katalizator sa najmanjim atomskim udelom Mo ($\text{MoPt}_4/\text{TiO}_2$) [61], odnosno elektrokatalitički najaktivnija intermetalna faza (MoPt_4) za katodnu reakciju HER [62]. Naime, za razliku od He gasne struje, H-adatomi uzajamno reaguju i dovode do potrošnje odgovarajuće količine primarnog oksida ($\text{Pt}-\text{OH}$) i time omogućuju veći stvarni stepen pokrivenosti od strane CO, te dosledno tome, raste njegova temperatura desorpције, a samim tim proporcionalno opada CO podnošljivost. Ovakva zapažanja sasvim se dobro slažu sa napred izloženim DRIFT spektrima, dobijenim pod sličnim uslovima, osobito kad se radi o uzajamno povezanom doprinisu redukcije od strane samog vodonika, u odnosu na uklanjanje primarnog oksida. U tom istom smislu, slika 14 ilustruje adsorptivno/desorptivna svojstva nekolicine ispitivanih elektrokatalitičkih uzoraka u odnosu na reagovanje sa CO i stoga posredno odslikava izvesnu relativnu meru njihove pojedinačne CO podnošljivosti, odnosno, obratno, sam individualni katalitički učinak Pt-OH uzet za izvestan zajednički imenitelj međusobnog poređenja. Na taj način, manja temperatura desorpцијe CO pripisuje se odgovarajućoj heterogenoj hemijskoj reakciji oksidacije na međufaznoj granici nanočestica Mo-oksida od strane primarnih oksida, dopremani prelivajućim učinkom, bilo kao Pt-OH ili MoO_2OH , pri čemu svakako treba imati u vidu da su ovi zadnji već bili *a priori ex situ* zapaženi na XP spektrima kao najrasprostranjenija oksidaciona vrsta [61,62].

RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA I UHRTEM KARAKTERIZACIJA UZAJAMNO VEZUJUĆE USAĐENIH NANOSTRUKTURISANIH ELEKTROKATALIZATORA NA HIPO-D-OKSIDNIM NOSAČIMA

XR difraktogrami snimljeni za mešovite (SMSI) uzajamno vezujuće $\text{Pt}/(\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2)/\text{C}$ i $\text{Pt}/(\text{Nb}_2\text{O}_5)/\text{C}$ elek-

trokatalizatore pokazuju visok udio međusobnog preklapanja komponenata između 35 i 50 stepeni (slika 15). U ovom opsegu očekuju se karakteristični spektralni vrhovi za Pt (111) i (200), anatasni TiO_2 (004) i (200), kao i za grafitne (100) kristalografske ravni, što je teorijski označeno odgovarajućim vertikalama. Jedina uočljiva refleksija u ovim uzorcima mogla je biti pripisana Pt (111) ravn, a karakterističnog je oblika za osobito finu disperziju čestica. Opisivanjem ovog izuzetnog pika Gauss-ovom funkcijom, posredstvom Scherrer-ove jednačine, bilo je moguće odrediti približnu prosečnu veličinu Pt nanočestica reda 2,2 nm, što bi ukazivalo na jedinstveno visoku i uniformnu disperziju ovakvih interaktivno (SMSI) vezanih Pt katalizatora. B.E.T. hemisorptivna metoda zasnovana na adsorpciji vodonika [61] i desorpцијa UPD H-adatoma sa potenciodinamičkim spektarama, dale su veličine Pt čestica približno istih dimenzija, ako se uzme u obzir i koriguje udio uzajamne veze sa hipo-d-oksidnim nosačem. S druge strane, određivanje nano-dimenzija čestica rentgenskom strukturnom analizom, usled pojave preklapanja, obično daje nešto veće vrednosti u odnosu na stvarne veličine, a budući da se ovde još radi o dimenzijama bliskim graničnim mogućnostima samog instrumenta, ovakvo stanje eksperimentalnih saznanja uverljivo svedoči o izuzetno visokoj i homogenoj disperziji Pt čestica. XP spektri i XR difraktogrami pored toga svedoče o odsustvu amorfne strukture nosećih submonoslojnih hipo-d-oksidnih prevlaka, a UHRTEM (engl. *ultra high resolution transmission electron microscopy*) snimci još pouzdanije i uverljivije potvrđuju zaključke o izuzetno visokoj disperziji katalitičkih Pt čestica, predhodno takođe dobijenoj posredstvom rendgenske strukturne analize (XRD spektara), osobito kada se radi o sličnom dopunskom spektralnom poređenju sa drugim srodnim složenim vrtstama elektrokatalizatora. U stvari, nanostruktura i dimenzije samih čestica prikazanih složenih SMSI elektrokatalizatora bili su unapred planirani i sračunati iz uzajamno vezujućeg odnosa atomske mase i raspoložive površine između Pt, hipo-d-oksida i indiferentnih Vulkan ugljeničnih čestica za nanošenje submonoslojne oksidne prevlake (Nb_2O_5 sa $170 \text{ m}^2/\text{g}$ u odnosu na procentualno veći sadržaj i specifičnu površinu ugljenične komponente, $260 \text{ m}^2/\text{g}$). Tražena visoka disperzija Pt čestica, neposredno sledi iz međusobne (SMSI) vezujuće energije i uzajamnog odnosa površina metala sa oksidnom podlogom. Naglašeno snažna d-d-interlekronska jačina veze Pt metala i hipo-d-oksidnog nosača, u odnosu na indiferentno ponašanje standardih elektrokatalizatora (Pt/C), koji su inače podložni kliznim difuzionim kretanjima i aglomeraciji, karakterišu stabilna struktura, fiksni uzajamni disperzioni odnos položaja podloge i metalnih čestica, a otuda interaktivno povećana katalitička aktivnost, znatno duži vek trajanja i posebni doprinos prelivanja reagujućih intermedijera.



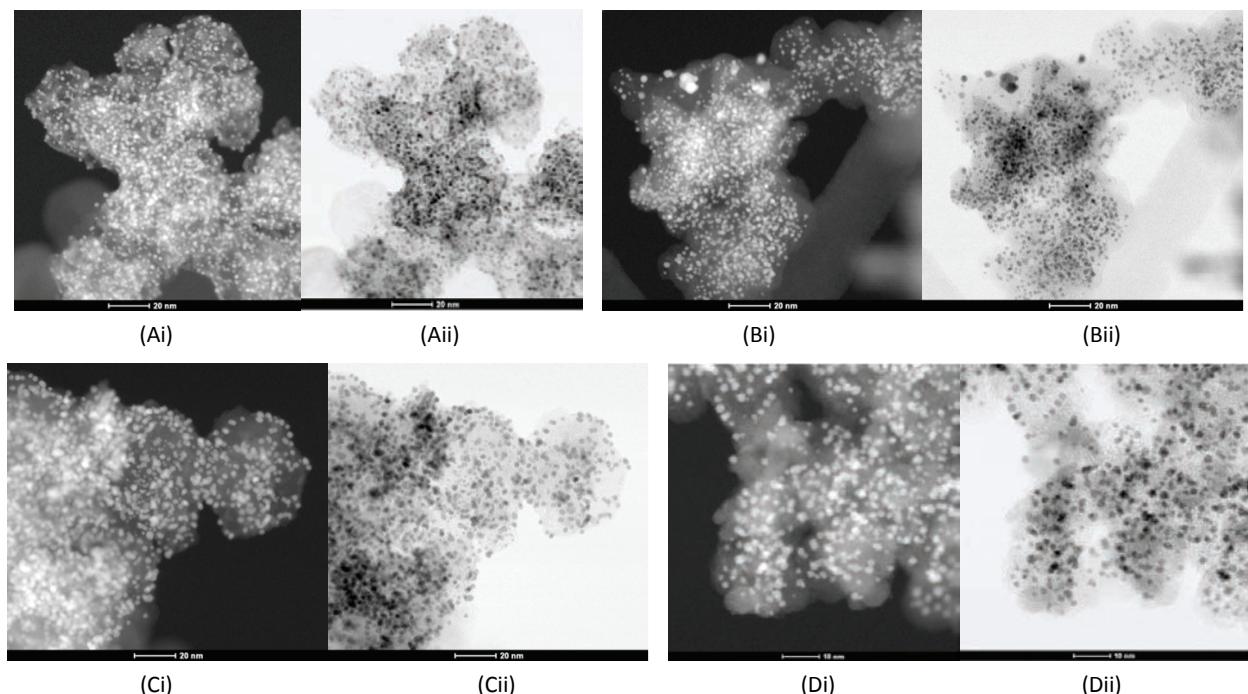
Slika 15. XR difraktogrami nanostrukturisane Pt uzajamno vezujuće usađene na $\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{C}$ i $(\text{Nb}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2)/\text{C}$ hipo-d-oksidske nosače. Vertikalne obeležene linije unesene u grafiku pokazuju odgovarajuće položaje pojedinačnih očekivanih refleksija prisutnih komponenata, izostalih usled međusobnih preklapanja.

Fig. 15. XRD Spectra of the nanostructured Pt interactive grafted on hypo-d-oxides $\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{C}$ and $(\text{Nb}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2)/\text{C}$ supports. The vertical lines drownded in the figure show the positions of the respective peak reflections missing because of their mutual overlapping.

Ovakva merenja i poređenja pojmovno i suštinski su dovela do efektivnog i dirigovnog metoda selektivnog usađivanja (engl. *grafting*) Pt na hipo-d-oksidnim nosačima, sa unapred predskazanom uzajamno snažnom d-d-interlektronskom vezom i homogenom disperzionom raspodelom, koju jednoznačno i bespogovorno potvrđuju najnovije metode merenja.

UHRTEM snimci otkrivaju međusobno snažnim (SMSI) vezama usađene Pt nanočestice na hipo-d-oksidnim nosačima, koje karakteriše izuzetno pravilna ravnomerna raspodela u prosečnoj veličini čestica od 2 do 2,3 nm (rezolucije 0,7 nm) za najreprezentativnije i najbolje do sad ostvarene katalitičke uzorke tipa bronze: {Pt (10 mas.%) / 20 mas.% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ }, slika 16A, {Pt (10 mas.%) / 20 mas.% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{C}$ }, slika 16B i {Pt (10 mas.%) / 20 mas.% $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{C}$ }, slika 16C, a upravo istovremeno paralelno i nezavisno potvrđene rentgenском strukturnom analizom. Šta više, uzorci sa trostrukim većim masenim procentualnim udelom Pt, {Pt (30 mas.%) / 20 mas.% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2/\text{C}$ }, slika 16D, zadržavaju istovetan poredak homogene nanostruktuirane raspodele čestica, osobito kada je reč o prosečnoj nano-veličini katalitičkih zrna Pt. Ovakav izuzetno pravilan nivo raspodele i homogenosti veličine interaktivno usađenih Pt čestica na savršeno monolitno strukturno razvijenoj hipo-d-oksidnoj podlozi uzajamno vezujućeg (SMSI) katalitičkog nosača, nezabeležena je dosad u naučnoj literaturi i *a priori* nagoveštava i potvrđuje os-

tvarenje osnovnih predpostavki, inače detaljno iznetih i razmatranih u ovom radu, za postizanje naglašeno povoljnih uslova za pojavu prelivanja (engl. *spillover effect*) i jedinstvenih elektrokatalitičkih dostignuća. Nijedan pojedinačni primer nano-strukturisanih Pt čestica nije otkriven metodom UHRTEM na preovladavajućem masenom i pretežnom površinskom udelu Vulkan ugljeničnog dela katalizatora, pa samim tim ni pojava aglomeracije platinskih nanostrukturisanih čestica. U suštini svi UHRTEM snimci (slika 16) savršeno ilustrativno prikazuju jedinstveno ostvarenje nanostruktuirane Pt-bronze jedinstvenih elektrokatalitičkih svojstava i osobina [1,4], prvenstveno postignutih prelivajućim delovanjem adsorptivnih RDS intermedijera, a u prvom redu primarnog oksida ($\text{Pt}-\text{OH}$). Od posebnog izvanrednog značaja svakako je uzajamno reverzibilno promenljivo stanje i odnos sve (četiri) elektrodne reakcije kiseonika i vodonika, zasnovan na dvojnom ($\text{Pt}-\text{H}$ i $\text{Pt}-\text{OH}$) prelivajućem učinku: katodnog razvijanja vodonika (HER), anodnog izdvajanja kiseonika (OER), katodne redukcije kiseonika (ORR) i anodne oksidacije vodonika (HOR), što stvara jedinstvene idealne uslove za ostvarenje savršene tzv. revertibilne ćelije za naizmenične promene operativnih funkcija između PEMFC i WE. Bilo kakav srođan revertibilni sistem zasnovan na reverzibilnim promenama polariteta, dosada nije poznat u postojećoj naučnoj literaturi.



Slika 16. Skenirajući UHRTEM (Ultra High Resolution Transmission Electron Microscopy) snimci nanostrukturisanih Pt elektrokatalitičkih čestica uzajamno vezujuće usađenih na hipo-d-oksid/ugljeničnim nosačima: Ai i Aii) {Pt (10 mas.%) / 20 mas.% Nb_2O_5/C }; Bi i Bii) {Pt (10 mas.%) / 20 mas.% $Nb_2O_5/TiO_2/C$ }; Ci i Cii) {Pt (30 mas.%) / 20 mas.% $Nb_2O_5/TiO_2/C$ }; Di i Dii) {Pt (10 mas.%) / 20 mas.% $WO_3/TiO_2/C$ }.

Fig. 16. Scanning transmission electron nano-images of TM hypo-d-oxide/carbon support material and nanostructured Pt electrocatalyst nanoparticles: i) high-resolution high-angle annular dark-field scanning transmission electron micrograph or Z-contrast nanographs and ii) bright-field nano-images of somewhat higher resolution, but missing the smallest nano-particles. Labels: A) composite simple basic Nb-oxide interactive (SMSI) supported electrocatalyst, {Pt (10 wt.%) / 20 wt.% Nb_2O_5/C }; B) congenial altervalent supported electrocatalyst, {Pt (10 wt.%) / 20 wt.% $Nb_2O_5/TiO_2/C$ }; C) composite interactive (SMSI) altervalent supported electrocatalyst of the same hypo-d-oxide structure as B), but of triple higher Pt weight percentage, {Pt (30 wt.%) / 20 wt.% $Nb_2O_5/TiO_2/C$ }; D) congenial altervalent supported electrocatalyst as B), but based on mixed W-oxide and anatase titania interactive supported Pt clusters. Courtesy of F. Nan and Professor Gianluigi Botton (McMaster University) for nano-images.

ZAKLJUČCI

Pokazano je da fenomen prelivanja intermedijera, koji je odavno poznat i mnogostruko primenjen u heterogenoj hemijskoj katalizi, zasnovanoj na pojedinačnim ili pretežno hiper-d-metalnim katalizatorima uzajamno d-d-interelektronskim vezivanjem (SMSI) usađenim na hipo-d-oksidne nosače, ispoljava znatno šira međusobno povratno izmenjiva polarna svojstva u elektrokatalizi elektrodnog reagovanja kiseonika i vodonika. U tom smislu ovaj rad je pokazao, da pored Brewer-Friedelovog interelektronskog vezujućeg d-d-SMSI učinka, hiper-d-elementi i njihove sinergetički aktivne intermetalne faze, interaktivno usađene (grafted) na katalitičkim hipo-d-oksidnim nosačima, bez izuzetka ispoljavaju povratno izmenjiva polarna i samim tim intenzivirana prelivajuća svojstva i osobine, kako za H-adatome ($Pt-H$) u toku katodne, tako isto i za primarni oksid ($Pt-OH$) za vreme anodne polarizacije, kao izvestan dopunski dinamički elektrokatalitički učinak u ukupnoj sineretičkoj elektrokatalitičkoj aktivnosti složenih elektrokatalizatora. Nanostrukturirani, uzajamno reverzibilno međupolarno izmenjivi tip bronze ($Pt/H_{0,35}WO_3 \rightleftharpoons Pt/W(OH)_6$),

i odgovarajuća modifikovana mešovita jedinjenja uzajamno promenljive valencije ($Pt/Nb_2O_5/TiO_2/C$, Pt/WO_3 i TiO_2/C), bila su po prvi put razvijena i primenjena u svojstvu sinergetički aktivnih, multifunkcionalnih elektrokatalizatora za vodonične i prvenstveno kiseonične elektrodne reakcije (HER, HOR, ORR i OER), primenom probrane sintetske sol-gel metode, odakle se pružaju neslućene jedinstvene mogućnosti daljih poboljšanja u elektrokatalizi. Budući da su sve četiri elektrodne reakcije trenutno reverzibilno izmenjive na jednom istom elektrokatalizatoru dvostrukih (bronza i hidratno stanje) svojstava, a pri tom ispoljavaju naglašene individualne povratne katalitičke osobine, nekoliko značajnih ostvarenja i zapažanja bili bi vredni sumarnih zaključaka:

a) XPS, DRIFT, FTIR i potenciodinamički spektri bili su primenjeni da bi se *a priori* pokazala „preezistencija“ primarnih oksida, predodređenih za membranski prenos i konačni doprinos prelivanja preko hipo-d-oksidnih nosača. Rentgenska strukturalna analiza uz dopunske UHRTEM snimke, zajedno su potvrdili homogenu, uzajamno vezujuću strukturu i raspodelu metalnih nanočestica, usađenih na hipo-d-oksidnim nosačima.

čima u kreiranju sinergetički aktivnih složenih elektrokatalizatora, čime se postiže duži vek trajanja i izbegava njihova površinska difuzija i aglomeracija.

b) Presudnu samokatalitičku ulogu u čitavoj feno-mološkoj pojavi prelivanja primarnog oksida imaju molekuli vode, posredstvom Hertl-og mehanizma nastajanja primarnih oksida.

c) Sasvim ekvivalentan reverzibilni status i međusobni povratni multifunkcionalni odnos sve četiiri vodonične i kiseonične elektrodne reakcije (HER, HOR, ORR i OER), uspostavljen primenom uzajamno vezujuće usaćenih elektrokatalizatora na hipo-d-oksidnim podlogama, omogućuje ostvarenje, makako skupocene, zbog primene Pt katalizatora, tehnološki idealne revertibilne ćelije za uzajamnu kombinaciju PEMFC i WE, bez koje je nezamisliva primena vodonične energije. Ovakvo ostvarenje, međutim, doći će do pune afirmacije i potpunog tehnološkog izražaja, usavršenjem alkalne membrane i primenom alkalne sredine u PEMFC, kada će daleko blaži korozioni uslovi, pružiti mogućnost zamene Pt mnogo jeftinijim i pristupačnijim katalitičkim metalima (Ni, Co i Ag).

Zahvalnost

Merenja u okviru ovoga rada pretežno su izvedena u laboratorijama Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes (ICEHT), FORTH, Patras, Grčka, i autori ovim izražavaju svoju svesrdnu zahvalnost.

LITERATURA

- [1] J.M. Jaksic, D. Labou, G.D. Papakonstantinou, A. Siokou, M.M. Jaksic, Novel spillover interrelating reversible electrocatalysts for oxygen and hydrogen electrode reactions, *J. Phys. Chem., C* **114** (2010) 18298–18312.
- [2] J.M. Jaksic, N.V. Krstajic, Lj.M. Vracar, S.G. Neophytides, D. Labou, P. Falaras, M.M. Jaksic, spillover of primary oxides as a dynamic catalytic effect of interactive hypo-d-oxide supports, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 349–361.
- [3] N.V. Krstajic, Lj.M. Vracar, V.R. Radmilovic, St.G. Neophytides, M. Labou, J.M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras, M.M. Jaksic, Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions, *Surf. Sci.* **601** (2007) 1949–1966.
- [4] J.M. Jaksic, D. Labou, C.M. Lacnjevac, A. Siokou, M.M. Jaksic, Potentiodynamic estimation of key parametric criterions and interrelating reversible spillover effects for electrochemical promotion, *Appl. Catal., A* **380** (2010) 1–14.
- [5] [C.M. Guldberg, P. Waage, Concerning chemical affinity, *J. Praktische Chemie* **127** (1879) 69–114; E.W. Lund, Guldberg and Waage and the law of mass action, *J. Chem. Ed.* **42** (1965) 548–650.
- [6] M. Boudart, M.A. Vannice, J.E. Benson, Adlineation, portholes and spillover, *Z. Phys. Chem. N.F.* **64** (1969) 171–177.
- [7] H.W. Kohn, M. Boudart, Reaction of hydrogen with oxygen adsorbed on a platinum catalyst, *Science* **145** (1964) 149–150.
- [8] J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, On the reduction of tungsten trioxide accelerated by platinum and water, *J. Catal.* **5** (1966) 307–313.
- [9] M.A. Vannice, M. Boudart, J.J. Fripiat, Mobility of hydrogen in hydrogen tungsten bronze, *J. Catal.* **17** (1970) 359–365.
- [10] S. Volkering, K. Bedurftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl, Dual path mechanism for catalytic oxidation of hydrogen on platinum surface, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2672–2675.
- [11] M.T. M. Koper, R.A. van Santen, Interaction of H, O and OH with metal surfaces, *J. Electroanal. Chem.* **472** (1999) 126–136.
- [12] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-gel chemistry of transition metal oxides, *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259–341.
- [13] P. Judeinstein, J. Livage, Sol-gel synthesis of WO_3 thin films, *J. Mater. Chem.* **1** (1991) 621–627.
- [14] J. Livage, G. Guzman, Aqueous precursors for electrochromic tungsten oxide hydrates, *Solid State Ionics* **84** (1996) 205–211.
- [15] S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, M.M. Jaksic, Selective interactive grafting of composite bifunctional electrocatalysts for simultaneous anodic hydrogen and CO oxidation, I. Theoretical concepts and embodiment of novel type composite catalysts, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E512–E526.
- [16] S.G. Neophytides, K. Murase, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, F.E. Paloukis, N.V. Krstajic, M.M. Jaksic, Composite hypo-hyper-d-intermetallic phases as supported interactive electrocatalysts, *J. Phys. Chem., B* **110** (2006) 3030–3042.
- [17] S.J. Tauster, S.C. Fung, Strong Metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB, *J. Catal.* **55** (1978) 29–35.
- [18] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, A strong-interactions in supported-metal catalysts, *Science* **211** (1981) 1121–1125.
- [19] S.A. Stevenson, Metal-Support Interaction in Catalysis, Sintering and Redispersion, Van Nostrand, New York, 1987.
- [20] G.L. Haller, D.E. Resasco, Metal–support interaction: Group VIII metals and reducible oxides, in: *Advances in Catalysis*, Vol. 36, D.D. Eley, H. Pires, P.B. Weisz, Eds., Academic Press, San Diego, CA, 1989, pp. 173–235.
- [21] A. Vittadini, A. Selloni, F.P. Rotzinger, M. Gratzel, Structure and energetics of water adsorbed at TiO_2 anatase (101) and (001) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 2954–2957.
- [22] A. Valdes, G.J. Kroes, First principles study of the photo-oxidation of water on tungsten trioxide (WO_3), *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 114701–114709.
- [23] A. Tilocca, A. Selloni, Reaction pathway and free energy barrier for defect-induced water dissociation on the (101) surface of TiO_2 -anatase, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 7445–7451.

- [24] A.D. Lueking, R.T. Yang, Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage – Study of the effect of carbon physicochemical properties, *Appl. Catal., A* **265** (2004) 259–268.
- [25] J.-G. Kim, J. R. Regalbuto, The effect of calcination on H₂ spillover in Pt/MoO₃, II. Kinetics, *J. Catal.* **139** (1993) 175–190.
- [26] R.K. Agarwal, J.S. Noh, J.A. Schwarz, Effect of surface acidity of activated carbon on hydrogen storage, *Carbon* **25** (1987) 219–226.
- [27] H. Takagi, H. Hatori, Y. Yamada, Reversible adsorption/desorption property of hydrogen on carbon surface, *Carbon* **43** (2005) 3037–3039.
- [28] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Norskov, Making gold less noble, *Catal. Lett.* **64** (2000) 101–106.
- [29] A.C.C. Tseung, P.K. Shen, K.-Y. Chen, Precious metal/hydrogen bronze anode catalysts for the oxidation of small organic molecules and impure hydrogen, *J. Power Sources* **61** (1996) 223–225.
- [30] A.C.C. Tseung, K.-Y. Chen, Hydrogen spillover effect on Pt/WO₃ anode catalyst, *Catal. Today* **38** (1997) 439–443.
- [31] P. K. Shen, K.-Y. Chen, A.C.C. Tseung, Performance of CO-electrodeposited Pt-Ru/WO₃ electrodes for the electrooxidation of formic acid at room temperature, *J. Electroanal. Chem.* **389** (1995) 223–225.
- [32] O. Glemser, K. Naumann, Kristallisierte Wolframblauverbindungen; Wasserstoffanaloga der Wolframbronzen H_xWO₃, *Z. Anor. Allgem. Chem.* **265** (1951) 288–302.
- [33] H. Angerstein-Kozlowska, B.E. Conway, W.B.A. Sharp, The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes, *J. Electroanal. Chem.* **43** (1973) 9–36.
- [34] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 1051–1061.
- [35] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane, *J. Electroanal. Chem.* **228** (1987) 429–453.
- [36] H. Angerstein-Kozlowska, B. E. Conway, K. Tellefsen, B. Barnett, Stochasticallygated surface processes involving anions in oxidation of Au: time-resolution of processes down to 0.25% coverages and 50 μs time-scales, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 1045–1056.
- [37] B.E. Conway, B. Barnett, H. Angerstein-Kozlowska, B.V. Tilak, A surface-electrochemical basis for the direct logarithmic growth law for initial stages of extension of anodic oxide films formed at noble metals, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8361–8374.
- [38] B.E. Conway, Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process, *Prog. Surf. Sci.* **49** (1995) 331–452.
- [39] M.M. Jaksic, Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the brewer-engel valence-bond theory, *J. Mol. Catal.* **38** (1986) 161–202.
- [40] L. Brewer, Bonding and structures of transition metals, *Science* **161** (1968) 115–122.
- [41] J. Friedel, C.M. Sayers, On the role of d-d-electron correlations in the cohesion and ferromagnetism of transition metals, *J. Physique* **38** (1977) 697–705.
- [42] S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G.D. Papkonstantinou, J.M. Jaksic, F.E. Paloukis, M.M. Jaksic, Extended brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory, I. Theoretical considerations and examples for its experimental confirmation, *Int. J. Hydrogen Energ.* **30** (2005) 131–147.
- [43] S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G.D. Papkonstantinou, J.M. Jaksic, F.E. Paloukis, M.M. Jaksic, Extended brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory, II. Strong metal-support interaction grafting of composite electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energ.* **30** (2005) 393–410.
- [44] M.M. Jaksic, Volcano plots along the Periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **3** (2000) 153–168.
- [45] J.M. Jaksic, V.R. Radmilovic, N.V. Krstajic, C.M. Lacnjevac, M.M. Jaksic, Volcanic periodicity plots along transition series, hypo-hyper-d-d-interelectronic correlations and electrocatalysis for hydrogen electrode reactions, *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.* **30** (2010) 3–18.
- [46] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 2354–2358.
- [47] N.M. Ristic, M. Kotorcevic, C.M. Lacnjevac, A.M. Jokic, M.M. Jaksic, Some specific potentiodynamic behaviour of certain aldehydes and monosaccharides. 1. Some simple and some specific aldehydes, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2973–2989.
- [48] X. Zhang, K.-Y. Chan, A.C.C. Tseung, Electrochemical oxidation of glucose by Pt/WO₃ electrode, *J. Electroanal. Chem.* **386** (1995) 241–243.
- [49] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *J. Electroanal. Chem.* **60** (1975) 267–273.
- [50] J.C. Davies, B.E. Hayden, D.J. Pegg, M.E. Rendall, The Electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111), *Surf. Sci.* **496** (2002) 110–120.
- [51] M. Peuckert, F.P. Coenen, H.P. Bonzel, XPS study of the electrochemical surface oxidation of platinum in N H₂SO₄ acid electrolyte, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1305–1314.
- [52] J.E. Drawdy, G.B. Hoflund, S.D. Gardner, E. Yongvadotir, D.R. Schtyrer, Effect of pretreatment on a platinized tin oxide catalyst used for low-temperature co oxidation, *Surf. Interface Anal.* **16** (1990) 369–374.
- [53] T. Akita, K. Tanaka, S. Tsubota, M. Haruta, Analytical high-resolution TEM study of supported gold catalysts: Orientation relationship between Au particles and TiO₂ supports, *J. Electron Microsc.* **49** (2000) 657–662; M. Date, M. Haruta, Moisture effect on CO oxidation over Au/TiO₂ catalyst, *J. Catal.* **201** (2001) 221–224.

- [54] M. Date, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, Vital role of moisture in the catalysis of supported gold nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2129–2132.
- [55] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today* **36** (1997) 153–166.
- [56] T. Ishida, M. Haruta, Gold Catalysts: Towards sustainable chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 7154–7156.
- [57] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, Au/TiO₂ nanosized samples: A Catalytic, TEM, and FTIR study of the effect of calcination temperature on the CO oxidation, *J. Catal.* **202** (2001) 256–267.
- [58] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures, *Surf. Interface Anal.* **31** (2001) 73–78.
- [59] M. Haruta, When gold is not Noble: Catalysis by nanoparticles, *The Chemical Record* **3** (2003) 75–87.
- [60] M.M. Jaksic, Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 4085–4099.
- [61] S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, M.M. Jaksic, S.G. Neophytides, The effect of Mo oxides and TiO₂ support on the chemisorption features of the linearly adsorbed CO on Pt crystallites: An infrared and photoelectron spectroscopy Study, *J. Catal.* **232** (2005) 127–136.
- [62] J.M. Jaksic, Lj. Vracar, S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, N.V. Krstajic, M.M. Jaksic, Structural effects on kinetic properties for hydrogen electrode reactions and CO tolerance along Mo–Pt phase diagram, *Surf. Sci.* **598** (2005) 156–173.
- [63] A. Siokou, S. Ntais, Towards the preparation of realistic model Ziegler-Natta catalysts: XPS study of the MgCl₂/TiCl₄ interaction with flat SiO₂/Si(100), *Surf. Sci.* **540** (2003) 379–388.
- [64] R.E. Fuentes, B.L. Garcia, J.W. Weidner, A Nb-doped TiO₂ electrocatalyst for use in direct methanol fuel cells, *ECS Transactions* **12** (2008) 239–248.
- [65] A. Bockhimi Morales, O. Novaro, T. Lopez, E. Sanchez, R. Gomes, Effect of hydrolysis catalyst on the ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 2788–2796.
- [66] J. Arbiol, J. Cerdá, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiro, A. Cornet, J.R. Morante, Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 853–861.
- [67] Practical Surface Analysis, Vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, D. Briggs, M.P. Seah, Eds., 2nd ed., Wiley, Chichester. New York, 1990, pp. 201–233.
- [68] J.A.M. Simões, J.L. Beauchamp, Transition metal-hydrogen and metal-carbon bond strengths: The keys to catalysis, *Chem. Rev.* **90** (1990) 629–688.
- [69] L.C. Anderson, C.E. Mooney, J.H. Lunsford, Hydroxyl radical desorption from polycrystalline palladium: evidence for a surface phase transition, *Chem. Phys. Lett.* **196** (1992) 445–448.
- [70] S. Hashimoto, H. Matsuoka, Prolonged lifetime of electrochromism of amorphous WO₃-TiO₂ thin films, *Surf. Interface Anal.* **19** (1992) 464–468.
- [71] S. Hashimoto, H. Matsuoka, Lifetime of electrochromism of amorphous WO₃-TiO₂ thin films, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 2403–2408.
- [72] P. Panagiotopoulos, D.I. Kondarides, Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water-gas shift Reaction, *Catal. Today* **112** (2006) 49–52.
- [73] P. Panagiotopoulos, D.I. Kondarides, A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers, *Catal. Today* **127** (2007) 319–329.
- [74] C. Kokkofitis, G. Karagiannakis, M. Stoukides, Study of the water gas shift reaction on fe in a high temperature proton conducting cell, *Catal. Today* **127** (2007) 330–336.

SUMMARY

PHENOMENA AND SIGNIFICANCE OF INTERMEDIATE SPILLOVER IN ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN AND HYDROGEN ELECTRODE REACTIONS

Jelena M. Jakšić, Diamantoula Labou, Georgos D. Papakonstantinou

Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, FORTH, Patras, Greece

(Review paper)

Altervalent hypo-d-oxides of transition metal series impose spontaneous dissociative adsorption of water molecules and pronounced membrane spillover transferring properties instantaneously resulting with corresponding bronze type ($\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$) under cathodic, and/or its hydrated state ($\text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$) responsible for the primary oxide (Pt-OH) effusion, under anodic polarization, this way establishing instantaneous reversibly alterpolar bronze features ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{Pt}/\text{W}(\text{OH})_6$), and substantially advanced electrocatalytic properties of these composite interactive electrocatalysts. As the consequence, the new striking and unpredictable prospects both in low and medium temperature proton exchange membrane fuel cell (L&MT PEMFC) and water electrolysis (WE) have been opened by the interactive supported individual (Pt, Pd and Ni) or prevailing hyper-d-electronic nanostructured intermetallic phase clusters (WPt_3 , NbPt_3 , HfPd_3 and ZrNi_3), grafted upon and within high altervalent capacity hypo-d-oxides (WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and TiO_2) and their proper mixed valence compounds, to create a novel type of alterpolar interchangeable composite electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions. Whereas in aqueous media Pt (Pt/C) features either chemisorbed catalytic surface properties of H-adatoms (Pt-H), or surface oxide (Pt=O), missing any effusion of other interacting species, new generation and selection of composite and interactive strong metal-support interaction (SMSI) electrocatalysts in condensed wet state primarily characterizes interchangeable extremely fast reversible spillover of either H-adatoms, or the primary oxides (Pt-OH or Au-OH), or the invertible bronze type behavior of these significant interactive electrocatalytic ingredients. Such nanostructured type electrocatalysts, even of mixed hypo-d-oxide structure ($\text{Pt}/\text{H}_{0.35}\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$, $\text{Pt}/\text{H}_x\text{NbO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$), have for the first time been synthesized by the sol-gel methods and shown rather high stability, electron conductivity and non-exchanged initial pure mono-bronze spillover and catalytic properties. The underpotential spillover double layer (DL) charging and discharging properties of the primary oxide (M-OH), interrelated with the interactive self-catalytic effect of dipole-oriented water molecules, has also been proved and pointed out as the phenomenological appearance and aspect of the interactive spillover featuring intermediates. In fact, phenomenological aspects of spillover for the main reacting intermediate species in oxygen and hydrogen electrode reactions along with earned and withdrawn theoretical knowledge represent the basic concepts and aims of the present study.

Keywords: Spillover • Effusion • Primary oxide • Nanostructured tungsten (or niobium, tantalum) bronze • Hypo-hyper-d-d-interelectronic bonding • Alterpolar electrocatalyst • Alterpolar reversible cell • Strong metal-support interaction • UPD double layer charging • Self-catalytic H_2O effect