

AuAg/rGO elektrode za reakciju oksidacije borhidrida

JADRANKA N. MILIKIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
ORCID: 0000-0003-2266-6738

KRISTINA N. RADINOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
ORCID: 0000-0003-3404-576

BILJANA R. ŠLJUKIĆ, Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
ORCID: 0000-0003-0203-4012

Originalni naučni rad
UDC: 546.271:544.653
544.47

DOI: 10.5937/tehnika2405515M

Nanočestice zlata i srebra u različitim atomskim odnosima deponovane na redukovanom grafenu oksidu (AuAg/rGO-1, AuAg/rGO-2 i AuAg/rGO-3) su testirane za reakciju oksidacije borhidrida u baznoj sredini. Morfologija, kristalna struktura i sastav AuAg/rGO elektroda su ispitani transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa integrisanom energijski disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS). TEM metodom pokazano je da je većina čestica zlata i srebra (više od 80%) veličine do 9 nm, dok su nešto krupnije čestice zastupljene manje od 5%. SEM-EDS analiza je pokazala sličnu morfologiju i utvrđen je sastav sve tri AuAg/rGO elektrode. AuAg/rGO-1 i AuAg/rGO-2 elektrode su pokazale sličnu, dok je AuAg/rGO-3 elektroda pokazala nešto manju elektrokatalitičku aktivnost za oksidaciju borhidrida. Takođe, pokazano je da su pomenute elektrode aktivne i za hidrolizu borhidrida što je i očekivano na osnovu literaturnih podataka. AuAg/rGO svakako predstavljaju potencijalne anodne materijale za primenu u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama.

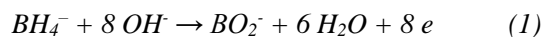
Ključne reči: oksidacija natrijum borhidrida, elektrokatalizatori, gorivne ćelije, nanočestice zlata i srebra, redukovani grafen oksid

1. UVOD

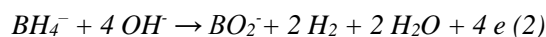
U poslednjih nekoliko decenija obnovljivi izvori energije su privukli veliku pažnju istraživača usled svetske energetske krize. Važno je naglasiti da ovi izvori energije moraju biti ekološki potpuno bezbedni i bezopasni za život čoveka. Jedan od takvih izvora energije su direktne borhidridne gorivne ćelije (DBGĆ) koje predstavljaju niskotemperaturske gorivne ćelije sa visoko baznim anodnim rastvorom u kojem se odvija reakcija oksidacije borhidrida (ROB) i katodnim rastvorom u kojem se odvija redukcija kiseonika (O₂) ili redukcija vodonik peroksida (H₂O₂) [1–6]. Natrijum borhidrid (NaBH₄) predstavlja jedino anodno gorivo koje se koristi u DBGĆ i sadrži 10,6 % vodonika,

posедуje veliki kapacitet od 5,7 Ah g⁻¹ i veliku gustinu energije od 7100 Wh kg⁻¹ [7–12].

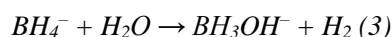
ROB se odigrava u visoko baznom rastvoru pH~14 i teorijski je predstavljena sledećom jednačinom koja označava direktan put oksidacije i tokom koje se razmenjuje 8 e⁻:



Indirektan put ROB-a je takođe moguć i predstavljen je jednačinom 2.



Jedan od velikih nedostaka korišćenja NaBH₄ kao goriva, pored spore kinetike ROB-a, jeste hidroliza borhidridnog jona (BH₄⁻) koja se dešava uporedo sa njegovom oksidacijom (jednačina 3).



Zapravo, efikasnost DBGĆ direktno zavisi od nekoliko faktora kao što su koncentracija NaBH₄, jačina alkaliteta anodnog rastvora, radna temperatura, efikasnost anode/katode, itd. [13–15].

Adresa autora: Jadranka Milikić, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Studentski trg 12-16

e-mail: jadranka@ffh.bg.ac.rs

Rad primljen: 24.09.2024.

Rad prihvaćen: 02.10.2024.

Najčešće testirani elektrokatalizatori za ROB su elektrokatalizatori na bazi zlata, platine i njenih legura, nikla, srebra i paladijuma [15,16] gde se zlato pokazalo najefikasnijim usled velikog broja razmenjenih elektrona koji je približan teorijskoj vrednosti od $8 e^-$.

U ovom radu su testirane tri elektrode nanočestica zlato-srebra na redukovanom grafen oksidu (AuAg/rGO-1, AuAg/rGO-2, i AuAg/rGO-3) [17] tokom ROB u visoko baznom rastvoru metodom ciklične voltametrije. Pre toga su materijali okarakterisani transmisivnom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa integrisanom energetski disperzivnom spektroskopijom (SEM-EDS).

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Nanočestice zlata i srebra su sintetisane u različitim Au/Ag atomskim odnosima prema proceduri prikazanoj u ref. [17]. Optička emisija spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom je pokazala sadržaj 43,0% Au i 31,8% Ag u AuAg/rGO, 46,2% Au i 31,7% Ag u AuAg/rGO-2, i 34,6% Au i 35,3% Ag u AuAg/rGO-3.

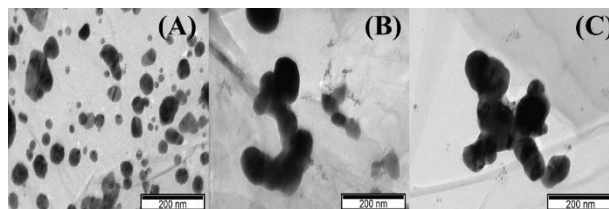
Ispitivanje sastava, kristalne strukture, morfologije i veličine čestica pomenutih AuAg/rGO materijala je rađeno transmisivnom elektronskom mikroskopijom na HITACHI H-8100 mikroskopu i skenirajućom elektronskom mikroskopijom na Phenom ProX Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) sa integrisanom energetski disperzivnom spektroskopijom (EDS). Rendgenostrukturalna analiza je urađena prethodno i rezultati prikazani u ref. [17].

Elektrohemijska merenja su rađena na Ivium VO1107 potencijostatu/galvanostatu u staklenoj ćeliji zapremine od 50 cm^3 , gde su grafitni štapić, zasićena kalomelska elektroda (ZKE) i AuAg/rGO korišćene kao kontra, referenta i radna elektroda, redom. 2 M NaOH je korišćen kao osnovni elektrolit, dok je 2 M NaOH+0,03 M NaBH_4 korišćen za testiranje AuAg/rGO elektroda za reakciju oksidacije borhidrida. Pre snimanja, rastvor 2 M NaOH je zasićen azotom tokom 10 min. Katalitičko mastilo je pripremljeno po recepturi opisanoj u ref. [17] i svi potencijali u ovom radu su prikazani u odnosu na ZKE. Korišćena je metoda ciklične voltametrije pri brzini snimanja od 50 mV s^{-1} , u opsegu potencijala od -1,1 do 0,5 V, na sobnoj temperaturi.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

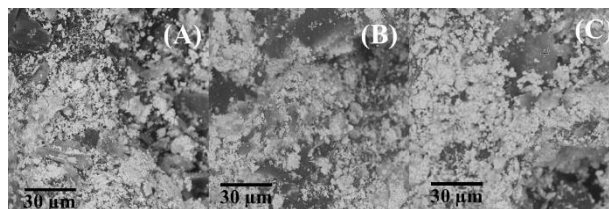
Slika 1 prikazuje TEM slike sva tri AuAg/rGO materijala gde su jasno uočljive čestice nanometarske veličine. Tamni delovi predstavljaju metalne nanočestice, dok velike sive površine potiču od rGO [18]. Delovi na slikama gde je prozirnost sive površine veća

označavaju prisutnost manjeg broja slojeva rGO, dok je u slučaju tamnijih sivih delova reč o većem broju slojeva rGO [18]. Distribucija čestica po veličinama je urađena u našem prethodnom radu [17] gde je pokazano da je većina čestica (>80%) veličine od 3 do 9 nm dok su krupnije čestice zastupljene manje od 5% od ukupnog broja uočenih čestica.



Slika 1 - TEM slike AuAg/rGO-1 (A), AuAg/rGO-2 (B), i AuAg/rGO-3 (C)

Difraktogrami [17] jasno pokazuju difrakcione pikove koji potiču od kristalnih ravni ugljenika, zlata i srebra što potvrđuje kristalnu strukturu i sastav sva tri AuAg/rGO materijala.

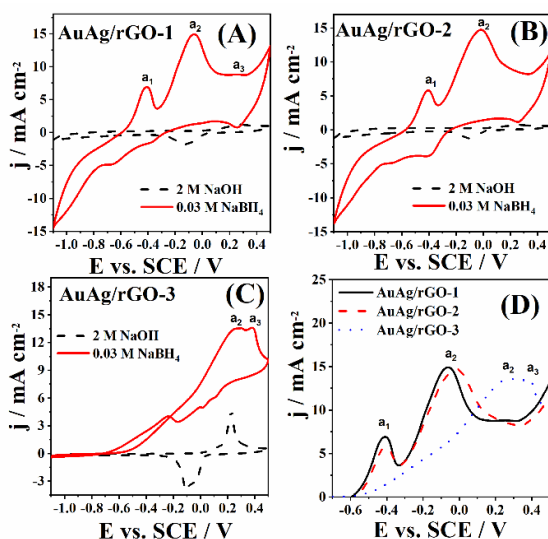


Slika 2 - SEM slike AuAg/rGO-1 (A), AuAg/rGO-2 (B), i AuAg/rGO-3 (C)

SEM slike prikazane na slici 2 pokazuju da sve tri elektrode imaju sličnu morfologiju gde su uočeni aglomerati nanočestica zlata i srebra pozicionirani na širokim sivim površinama koji potiču od rGO. EDS analiza [17] je potvrdila prisustvo Au, Ag, C, i O elemenata [17]. Sve navedene metode: TEM, rendgenostrukturalna analiza i SEM-EDS, jasno definišu ujednačenu morfologiju, kristalnu strukturu, nanovelikine čestica metala i elementarni sastav AuAg/rGO elektroda.

Potom su sve tri elektrode testirane tokom oksidacije borhidrida u visoko baznom rastvoru, prvo u čistom 2 M NaOH koji je zasićen azotom, potom u istom rastvoru uz dodatak 0,03 M NaBH_4 (slika 3). Naime, sve tri elektrode pokazuju visoku aktivnost tokom ROB. Ciklični voltamogrami AuAg/rGO elektroda snimljeni u 2 M NaOH koji je zasićen azotom pokazuju prisustvo jednog anodnog pika u opsegu potencijala od 0,22 do 0,25 V, i jednog katodnog pika na oko -0,1 V koji se javljaju usled formiranja srebro oksida (Ag_2O) i njegove redukcije tokom promene potencijala u katodnom smeru (Slika 3) [4]. Voltamogrami AuAg/rGO elektroda snimljeni u 2 M NaOH + 0,03 M NaBH_4 pokazuju jasno definisane anodne pikove koji potiču od ROB kao i od oksidacije produkata hidrolize BH_4^- (jednačina 3), tj. od

oksidacije hidriksiboratomnog jona (BH_3OH^-) i oksidacije vodonika [4, 19]. a_1 pik je uočen na $-0,4$ V na voltamogramu AuAg/rGO-1 i AuAg/rGO-2 elektroda; smatra se da ovaj pik potiče od oksidacije BH_3OH^- [4, 19]. Dobijena gustina struje a_1 pika je približna za obe elektrode i iznosi $\sim 6,5$ mA cm^{-2} . a_2 pik je primećen na voltamogramima sve tri elektrode u opsegu potencijala od $-0,07$ do $0,3$ V za koji se takođe smatra da potiče od oksidacije BH_3OH^- , kao i od direktne oksidacije BH_4^- (jednačina 3) [19]. AuAg/rGO-1 i AuAg/rGO-2 su dale približno istu gustinu struje $a_2 \sim 15$ mA cm^{-2} , dok je AuAg/rGO-3 pokazala gustinu struje pika oko 13 mA cm^{-2} . Anodni a_3 pik veoma malog inteziteta, u opsegu potencijala od $0,3$ do $0,4$ V, je uočen kod AuAg/rGO-1 i potom kod AuAg/rGO-3 elektrode. Pretpostavlja se da a_3 potiče od direktne oksidacije BH_4^- [19–21]. Kao što je već gore navedeno, malo pre direktne oksidacije BH_4^- se dešava formiranje oksida srebra za koji se takođe smatra da je aktivan za ROB [4]. Stoga se može pretpostaviti da razlika u odgovoru AuAg/rGO-3 u odnosu na druga dva uzorka, između ostalog, potiče od razlike u stepenu oksidacije površine same elektrode što se ogledava u izraženijim pikovima usled oksidacije površine same elektrode tokom snimanja voltamograma u osnovnom elektrolitu.



Slika 3 - Ciklični voltamogrami AuAg/rGO-1 (A), AuAg/rGO-2 (B), i AuAg/rGO-3 (C) elektrode snimljeni u 2 M NaOH koji je zasićen azotom i u 2 M NaOH + $0,03$ M NaBH₄ rastvoru, pri brzini od 50 mV s^{-1} , i anodni delovi cikličnih voltamograma sve tri elektrode (D) snimljeni u 2 M NaOH + $0,03$ M NaBH₄ rastvoru, pri brzini od 50 mV s^{-1}

Znatno veća gustina struje pika tokom oksidacije borhidrida (~ 15 mA cm^{-2}) je dobijena prilikom testiranja AuAg/rGO elektroda poredeći sa nanoko-mpozitima srebro-polianilin-polivinilpirolidon (Ag@PANI@PVP1–5) (~ 4 mA cm^{-2}) [4] i elektrodama platine

na mangan vanadatu ($\text{Pt/MnV}_2\text{O}_6$) (~ 6 mA cm^{-2}) [12]. Takođe, pet različitih elektroda nanočestica srebra na ugljeniku (Ag:NPs/C) su pokazale skoro pet puta nižu gustinu struje nego ovde dobijene vrednosti tokom oksidacije borhidrida [7].

Zaključuje se da su sve tri elektrode pokazale sličnu aktivnost tokom ROB gde su AuAg/rGO-1 i AuAg/rGO-2 elektrode dale nešto veće gustine struje pika od AuAg/rGO-3. Takođe, pomenute elektrode su pokazale uporedo i aktivnost za hidrolizu BH_4^- . Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturni podacima [19–21].

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu su testirane nanočestice zlata i srebra sa različitim Au/Ag atomskim odnosima na redukovanom grafenu oksidu (AuAg/rGO-1, AuAg/rGO-2 i AuAg/rGO-3) za oksidaciju ROB-hidrida u visokom baznom rastvoru. TEM analizom je utvrđeno da je većina čestica metala veličine do 9 nm, dok je SEM-EDS metodom uočena slična morfologija sva tri AuAg/rGO materijala. Utvrđeno je da su AuAg/rGO-1 i AuAg/rGO-2 elektrode pokazale sličnu aktivnost tokom ROB, dok je AuAg/rGO-3 elektroda pokazala nešto nižu aktivnost. Pomenute elektrode su takođe pokazale aktivnost i za hidrolizu ROB. Međutim, zaključeno je da su AuAg/rGO pokazale znatno veću katalitičku aktivnost tokom oksidacije borhidrida nego većina sličnih elektroda prikazanih u literaturi, što bi moglo značiti da bi ove elektrode bile dobre kao potencijalni kandidati za anodne materijale u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama.

5. ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju na finansijskoj podršci Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (ugovor br. 451-03-65/2024-03/200146 i 451-03-66/2024-03/200146).

LITERATURA

- [1] Milikić J, Stamenović U, Vodnik V, Ahrenkiel SPSP, Šljukić B. Gold nanorod-polyaniline composites: Synthesis and evaluation as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 328, pp. 135115, 2019.
- [2] Backović G, Milikić J, De Negri S, Saccone A, Šljukić B, Santos DMF. Enhanced borohydride oxidation kinetics at gold-rare earth alloys, *Journal Alloys and Compounds*, Vol. 857, pp. 158273, 2021.
- [3] Oliveira RCPP, Milikić J, Daş E, Yurtcan AB, Santos DMF, Šljukić B. Platinum/polypyrrole-carbon electrocatalysts for direct borohydride-peroxide fuel cells, *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, Vol. 238, pp. 454–464, 2018.

- [4] Milikić J, Stamenović U, Vodnik V, Otoničar M, Škapin S, Šljukić B. Combining silver, polyaniline and polyvinylpyrrolidone for efficient electrocatalysis of borohydride oxidation reaction, *Molecular Catalysis*, Vol. 547, pp. 113310, 2023.
- [5] Milikić J, Ćirić-Marjanović G, Mentus S, Santos DMF, Sequeira CAC, Šljukić B. Pd/c-PANI electro-catalysts for direct borohydride fuel cells, *Electrochimica Acta*, Vol. 213, pp. 298–305, 2016.
- [6] Martins M, Milikić J, Šljukić B, Soyly GSP, Yurtcan AB, Bozkurt G, et al. Mn₂O₃-MO (MO = ZrO₂, V₂O₅, WO₃) supported PtNi nanoparticles: Designing stable and efficient electrocatalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation, *Microporous and Meso-porous Materials*, Vol. 273, pp. 286–293, 2019.
- [7] Stoševski I, Krstić J, Milikić J, Šljukić B, Kačarević-Popović Z, Mentus S, et al. Radio-litically synthesized nano Ag/C catalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation reactions in alkaline media, for potential applications in fuel cells, *Energy*, Vol. 101, pp. 79–90, 2016.
- [8] Šljukić B, Milikić J, Santos DMF, Sequeira CAC, Maccio D, Saccone A. Electrocatalytic performance of Pt-Dy alloys for direct borohydride fuel cells, *Journal Power Sources*, Vol. 272, pp. 335–343, 2014.
- [9] Jovanović T, Milikić J, Cvjetičanin N, Stojadinović S, Šljukić B. Performance of Au/Ti and Au/TiO₂ Nanotube Array Electrodes for Borohydride Oxidation and Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, *Electroanalysis*, Vol. 32, pp. 1867–1874, 2020.
- [10] Milikić J, C. P. Oliveira R, Stoševski I, Krstić J, Hercigonja R, Miljanić S, et al. Evaluation of zeolites-incorporated silver as bifunctional electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, *New Journal of Chemistry*, Vol. 43, pp. 14270–14280, 2019.
- [11] Milikić J, Tapia A, Stamenović U, Vodnik V, Otoničar M, Škapin S, et al. High-performance metal (Au,Cu)–polypyrrole nanocomposites for electro-chemical borohydride oxidation in fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 7, pp. 36990–37001, 2022.
- [12] Milikić J, Martins M, Dobrota AS, Bozkurt G, Soyly GSP, Yurtcan AB, et al. A Pt/MnV₂O₆ nanocomposite for the borohydride oxidation reaction, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 55, pp. 428–436, 2021.
- [13] Oh T. H, Jang B, Kwon S. Electrocatalysts supported on multiwalled carbon nanotubes for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 6977–6986, 2014.
- [14] Chatenet M, Micoud F, Roche I, Chainet E. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte. Part I. BH₄⁻ electro-oxidation on Au and Ag catalysts, *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 5459–5467, 2006.
- [15] Karabiberoglu Ş, Dursun Z. Au-Pt bimetallic nanoparticles anchored on conducting polymer: An effective electrocatalyst for direct electrooxidation of sodium borohydride in alkaline solution, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 288, pp. 116158, 2023.
- [16] Molina Concha B, Chatenet M. Direct oxidation of sodium borohydride on Pt, Ag and alloyed Pt-Ag electrodes in basic media. Part II. Carbon-supported nanoparticles, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 6130–6139, 2009.
- [17] Radinović K, Mladenović D, Milikić J, Alsaiari M, Harraz F. A, Santos D. M. F, et al. Tuning Electrocatalytic Activity of Gold Silver Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 169, pp. 054501, 2022.
- [18] Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM, and electron spectroscopy methods, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. 195, pp. 145–154, 2014.
- [19] Šljukić B, Martins M, Kayhan E, Balčiūnaitė A, Šener T, Sequeira CAC, et al. SnO₂-C supported PdNi nanoparticles for oxygen reduction and borohydride oxidation, *Journal of Electro-analytical Chemistry*, Vol. 797, pp. 23–30, 2017.
- [20] Backović G, Šljukić B, Kanberoglu GS, Yurderi M, Bulut A, Zahmakiran M, et al. Ruthenium(0) nanoparticles stabilized by metal-organic framework as an efficient electrocatalyst for borohydride oxidation reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, pp. 27056–27066, 2020.
- [21] Oshchepkov A, Bonnefont A, Maranzana G, Savinova ER, Chatenet M. Direct borohydride fuel cells: A selected review of their reaction mechanisms, electrocatalysts, and influence of operating parameters on their performance, *Current Opinion in Electrochemistry*, Vol. 32, pp. 100883, 2022.

SUMMARY

AUAG/RGO ELECTRODES FOR BOROHYDRIDE OXIDATION

Gold and silver nanoparticles in different atomic ratios deposited on reduced graphene oxide (AuAg/rGO-1, AuAg/rGO-2, and AuAg/rGO-3) were tested for the borohydride oxidation reaction in an alkaline medium. The morphology, structure, and composition of AuAg/rGO electrodes were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy with integrated energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The TEM analysis showed that the most of gold and silver particles (more than 80%) are up to 9 nm in size, while slightly larger particles represent less than 5%. SEM-EDS showed a similar morphology, and the composition of three AuAg/rGO electrodes was determined. AuAg/rGO-1 and AuAg/rGO-2 electrodes showed similar, while AuAg/rGO-3 electrodes demonstrated slightly lower electrocatalytic activity for borohydride oxidation. The studied electrodes were observed to be active for the borohydride hydrolysis as well, which is expected based on literature data. AuAg/rGO certainly represent potential anode materials for application in direct borohydride fuel cells.

Key Words: *borohydride oxidation, electrocatalysts, fuel cells, gold and silver nanoparticles, reduced graphene oxide*