

# Ispitivanje reakcije redukcije kiseonika putem hibridnog katalizatora baziranog na kobalt-lantan-oksidu na grafitnoj elektrodi

MIROSLAVA M. VARNIČIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut  
od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd  
ORCID: 0009-0006-4751-924X

MILICA N. SENTIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut  
od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd  
ORCID: 0000-0002-9740-0769

MARIJA D. MIHAILOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut  
od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd  
ORCID: 0000-0003-2451-4818

Originalni naučni rad

UDC: 621.355:543.552

66.097.3

DOI: 10.5937/tehnika2504396V

*Gorivne ćelije, baterije i superkondenzatori predstavljaju najefikasnije i najperspektivnije tehnologije za elektrohemijsku konverziju i skladištenje energije. Međutim, ograničenje za njihovu proizvodnju i praktičnu primenu ogleda se pre svega u visokoj ceni materijala (65 - 75%), kao što su plemeniti metali, poput platine koja se koristi kao elektrokatalizator za reakciju redukcije kiseonika (ORR). Stoga, ispitivanje novih materijala jeste ključno u razvoju alternativnih rešenja koja mogu konkurisati postojećim tehnologijama. Glavni cilj ovog rada jeste ispitivanje elektrokatalizatora za ORR baziranih na kobalt/lantan-oksidima (Co/La materijal) kao alternativama plemenitim metalima za katodnu reakciju. Sintetisan materijal je napravljen kao elektroda na grafitnom disku površine 0,196 cm<sup>2</sup> i testiran za reakciju redukcije kiseonika sa standardnim elektrohemijskim tehnikama: ciklične i linearne voltometrije. Rezultati ukazuju na to da je hibridni materijal perspektivni elektrokatalizator za reakciju redukcije kiseonika, sa postignutom gustinom struje od -3.5 mA cm<sup>-2</sup>. Izračunati broj razmenjenih elektrona za Co/La materijal ukazuje na četvoroelektronski mehanizam redukcije kiseonika i visoku elektrokatalitičku aktivnost prema ORR-u.*

**Ključne reči:** elektrohemijska karakterizacija, redukcija kiseonika, ciklična voltometrija, kobalt oksid, elektrokatalizatori

## 1. UVOD

Tehnologije kao što su gorivne ćelije, baterije i superkondenzatori prepoznaju se kao najefikasniji sistemi za elektrohemijsku konverziju i skladištenje energije, kao i obećavajuće alternative fosilnim gorivima, doprinoseći održivosti i smanjenju emisije CO<sub>2</sub> [1, 2]. Ključni faktor koji utiče na efikasnost ovih siste-

ma jeste elektrohemijska reakcija redukcije kiseonika koja se odvija na katodnoj elektrodi i predstavlja ograničavajući korak u celokupnom procesu [3]. Ova reakcija karakteriše se visokim aktivacionim barijerama, nepovoljnim kinetičkim parametrima i izraženim naponskim gubicima, što sve zajedno negativno utiče na performanse energetske uređaja zasnovanih na ORR [4–6].

Dosadašnja istraživanja su se uglavnom fokusirala na plemenite metale, prvenstveno platinu (Pt) i njene legure, kako bi se poboljšala katalitička aktivnost i postigle optimalne brzine reakcije [7]. Ipak, visoka cena i ograničena dostupnost značajno sprečavaju široku primenu plemenitih metala kao katalizatora u praktičnim uređajima [2, 3, 8].

---

Adresa autora: Miroslava Varničić, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Beograd, Njegoševa 12

e-mail: varnicic@ihtm.bg.ac.rs

Rad primljen: 19.03.2025.

Rad prihvaćen: 07.04.2025.

Kako bi se prevazišli prethodno pomenuti problemi, istraživanje novih katalitičkih materijala za ORR privukli su značajnu pažnju. Prelazni metali predstavljaju vredne alternative plemenitim metalima kao katalitički materijali za ORR [7]. Kobalt-oksidi ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) jedan je od najistraživanijih materijala koji se smatra perspektivnim kandidatom za redukciju kiseonika u alkalnoj sredini za gorivne ćelije. Kao deo grupe prelaznih metalnih oksida, kobalt-oksidi pokazuju značajnu katalitičku aktivnost za ORR [9, 10].  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ima spinelnu strukturu sa magnetskim  $\text{Co}^{2+}$  jonima na tetraedarskim i nemagnetskim  $\text{Co}^{3+}$  jonima na oktaedarskim mestima [10], što je od suštinskog značaja za njegovu katalitičku aktivnost. Porozne  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoploče korišćene su kao ORR katalizator za Zn-vazdušne baterije u alkalnim medijumima [11], dok su nanočestice  $\text{Co}_3\text{O}_4$  primenjene kao katalizatori za Li- $\text{O}_2$  baterije [12]. Struktura kobalt-oksida omogućava prisustvo brojnih aktivnih mesta i optimizovanu dužinu puta za transport jona i elektrona, što doprinosi poboljšanju energetske efikasnosti. Nažalost, njihova ORR aktivnost u izolovanom obliku je generalno slaba. Stoga su, radi dodatnog poboljšanja, u strukturu ovih katalizatora inkorporirani drugi metalni atomi ili materijali na bazi ugljenika.

Cilj ovog istraživanja bio je sinteza i ispitivanje hibridnog materijala na bazi Co-oksida sa dodatkom primesa La-oksida dobijenih ultrazvučnom sprej-pirrolizom i deponovanih na grafitnu površinu kao elektrokatalizatorima za ORR. Ispitivana je aktivnost hibridnog materijala zasnovanog na kobalt/lantan oksidu standardnim elektrohemijским metodama voltametrije, kao i mehanizam reakcije.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Lantan (III) nitrat heksahidrat  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,9%) i kobalt (II) hlorid heksahidrat  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) korišćeni su tokom procesa sinteze i svi su nabavljeni od kompanije Alfa Aesar, SAD.

Kalijum hidroksid i Nafion 117 rastvor (5 mas.%) su kupljeni od Sigma-Aldrich-a.

Svi hemijski reagensi su bili analitičkog stepena čistoće, a svi rastvori su pripremljeni korišćenjem ultrapure vode iz Millipore sistema.

Za elektrohemijška merenja, površina grafitne elektrode modifikovana je Co/La - katalizatorom (Pine Research Instrumentation, SAD, prečnik 5 mm). Sinteza hibridnog materijala na bazi Co-La oksida izvršena je jednostepenim procesom ultrazvučne sprej-pirrolize. Rastvor za sintezu materijala pripremljen je mešanjem početnih prekursorskih rastvora  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%) kako bi se postigao željeni stehiometrijski molarni odnos  $\text{La}:\text{Co} = 3:5$ . Ovaj odnos je odabran na osnovu prethodnih

istraživanja [13,-14]. Temperatura konverzije tokom procesa podešavana je i kontrolisana pomoću termostata peći.

Elektrode su pripremljene na sledeći način: vodena suspenzija sintetisanog Co-La praha koncentracije 5 mg/mL podvrgnuta je ultrazvučnoj agitaciji tokom 30 min radi formiranja homogene disperzije. Zatim je 20  $\mu\text{L}$  suspenzije naneto mikropipetom na grafitni disk i ostavljeno da se suši na vazduhu 2 h. U narednom koraku, 10  $\mu\text{L}$  Nafion rastvora (razblaženog u odnosu 100:1 u odnosu na komercijalni Nafion rastvor) dodato je na katalizatorom prekriveni disk kao vezivno sredstvo i ostavljeno da se suši na sobnoj temperaturi.

Elektrohemijska merenja izvedena su korišćenjem BioLogic potencioštata (BioLogic SAS, SP-240, Grenoble, Francuska). Elektrokatalitička svojstva hibridnih materijala ispitana su primenom ciklične voltametrije (CV) i linearne voltametrije sa promenljivom brzinom (LSV), pri brzinama skeniranja od 50 mV/s i 2 mV/s.

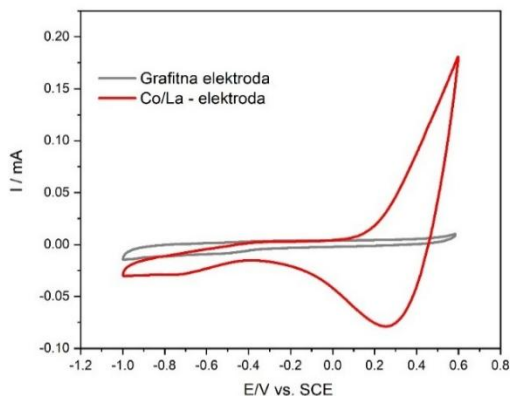
Kako bi se ispitala aktivnost materijala za reakciju redukcije kiseonika, korišćena je konfiguracija sa rotirajućom disk-elektrodom kao radnom elektrodom. Pripremljeni grafitni disk sa ispitivanim materijalom korišćen je kao radna elektroda, dok su zasićena kalomel elektroda (SCE) i platinska elektroda korišćene kao referentna i pomoćna elektroda. Kao elektrolit korišćen je vodeni rastvor 0,1 M KOH. Sva elektrohemijška merenja izvedena su na 25°C, u atmosferi azota ( $\text{N}_2$ ) ili kiseonika ( $\text{O}_2$ ). Pre svakog eksperimenta, u atmosferi  $\text{N}_2$  ili  $\text{O}_2$ , gas je proveden kroz elektrolit najmanje 20 min.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

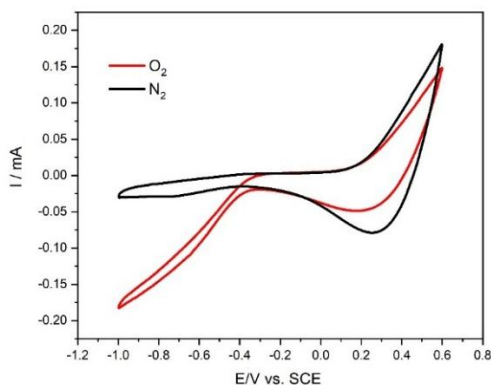
Za proučavanje elektrokatalitičkih karakteristika Co/La-hibridnog materijala u reakciji redukcije kiseonika, korišćen je sistem sa tri elektrode. Ispitivane elektrode sa katalizatorom su korišćene kao radne elektrode u sistemu sa rotirajućom disk-elektrodom radi obezbeđivanja konstantnih hidrodinamičkih uslova. Voltamogrami su snimljeni u opsegu potencijala od -1 do 0,6 V vs. SCE.

Na slici 1 prikazani su ciklični voltamogrami Co/La materijala i grafitne elektrode pre modifikacije sa sintetisanim materijalom u 0,1 M KOH rastvoru i atmosferi azota. Kao što je prikazano na slici 1, ciklični voltamogram grafitne elektrode ne pokazuje izražene redoks procese i ima tipičan odziv za ugljeničnu elektrodu. Co/La hibridni materijal ispoljava znatno veće kapacitivne struje, potpuno reverzibilne redoks prelaze sa znatno većim strujama na potencijalima pozitivnim u odnosu na -0,1 V, što se može pripisati redoks procesima kobalta kao i uspešnoj sintezi materijala. Ovakvo CV ponašanje je karakteristično za

elektrohemijski odziv kobalt(III)-oksida [15]. Zatim, kako bi se ispitala aktivnost elektrode sa Co/La materijalom, snimljeni su voltamogrami u prisustvu kiseonika pod istim uslovima. Kao što može da se vidi sa slike 2, CV kriva Co/La elektrode pokazuje značajno povećanje struje na negativnijim potencijalima u odnosu na -0,35 V u prisustvu kiseonika, što znači uspešnu aktivnost prema redukciji kiseonika.



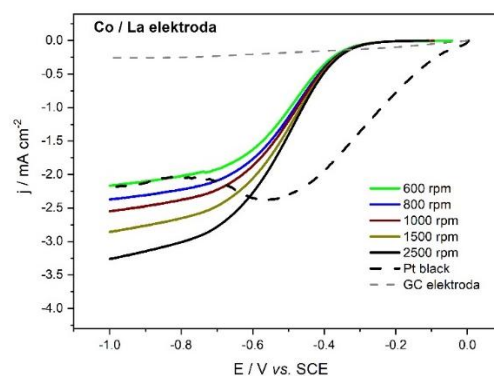
Slika 1 - CV odziv elektrode sa Co/La ispitivanim materijalom i grafitne elektrodom u atmosferi azota, Uslovi: 0,1M KOH, 0 rpm, 20mV s<sup>-1</sup>



Slika 2 - CV odziv Co/La elektrode u prisustvu i odsustvu kiseonika, Uslovi: 0,1M KOH, 0 rpm, 20 mV s<sup>-1</sup>

Kako bi se istražila aktivnost sintetisanog Co/La materijala za reakciju redukcije kiseonika, serija polarizacionih krivih u atmosferi zasićenoj kiseonikom izmerena je pri različitim brzinama rotacije elektrode u opsegu od 600 do 2500 rpm (slika 3). Radi poređenja, na istoj slici prikazane su polarizacione krive grafitne elektrode, kao i Pt- praha na grafitnoj elektrodi. Reakcija redukcije kiseonika na hibridnom materijalu započinje približno oko -0,35 V u odnosu na SCE, što je u skladu sa literaturnim podacima za nanomaterijale na bazi Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ali je i dalje značajno negativnije u poređenju sa komercijalnim 20 mas.% Pt@XC-72 katalizatorom [15], kao i testiranom Pt-elektrodom. Na slici 3 pokazano je da ORR struja raste sa povećanjem brzine rotacije, što se može pripisati poboljšanom

transportu mase. Izmerena gustina struje od približno - 3,3 mA cm<sup>-2</sup> je viša u odnosu na slične nanomaterijale, kod kojih su zabeležene vrednosti od -2,5 [15], -1,5 [16] i -1 mA cm<sup>-2</sup> [17] pri sličnim elektrodnim potencijalima za materijale bazirane na kobalt oksidu. Međutim, početni opseg redukcije (od 0 do -0,4 V) ne pokazuje značajnu zavisnost od brzine rotacije. Iz toga se može zaključiti da se odgovarajući početni procesi na elektrodi ne odnose direktno na ORR, već na delimičnu redukciju materijala izazvanu prisustvom kiseonika. Za razliku od ispitivanog materijala, Pt elektroda ima u širem opsegu redukciju kiseonika i samim tim bolje početne rezultate. Dok se na krajnjim potencijalima za brzinu rotiranja 600 rpm aktivnosti hibridnog materijala i Pt-praha podudaraju, što daje potencijal ispitivanom materijalu za dalju optimizaciju. Grafitna elektroda tokom celog opsega ispitivanih potencijala ne pokazuje značajnu aktivnost za redukciju kiseonika.



Slika 3 - Elektrohemijaska aktivnost Co/La-elektrode za redukciju kiseonika pri različitim brzinama rotiranja. Takođe radi poređenja prikazana je i ne-modifikovana grafitna elektroda bez katalizatora (svetlo-siva isprekidana linija) kao i Pt (crna isprekidana linija) sa brzinom rotiranja 600 rpm, Uslovi: 0,1M KOH, 5mV s<sup>-1</sup>, 600-2500 rpm, O<sub>2</sub>

Broj elektrona uključenih u reakciju redukcije kiseonika predstavlja ključni parametar za procenu katalitičkih performansi materijala. Stoga je ORR dodatno analizirana primenom Koutecky–Levitch (KL) jednačine (jednačina (1)). Odgovarajuća linearna aproksimacija prikazana na slici 4, korišćena je za izračunavanje broja razmenjenih elektrona tokom redukcije kiseonika sa sintetisanim materijalom. U datoj jednačini:

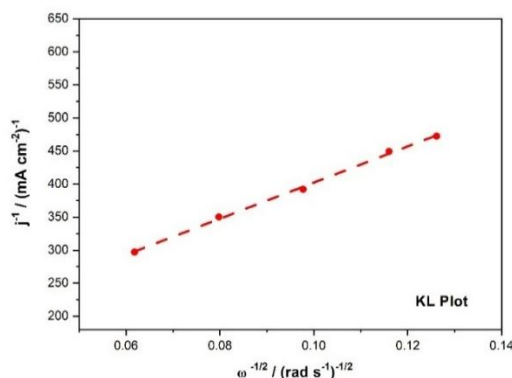
$$1/j = 1/j_L + 1/j_k = 1/Bw^{0.5} + 1/j_k \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0D^{2/3}u^{-1/6} \quad (2)$$

gde  $j$  - predstavlja izmerenu gustinu struje,  $n$  je ukupan broj prenesenih elektrona,  $F$  označava Faradejevu konstantu ( $F = 96486 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $C_0$  je koncentracija

kiseonika u 0,1 M KOH rastvoru (tipično  $C_0 = 1,2 \times 10^{-6}$  mol  $\text{cm}^{-3}$ ),  $D$  je koeficijent difuzije kiseonika (tipično  $D = 1,9 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), dok  $\nu$  označava kinematičku viskoznost rastvora ( $\nu = 0,01$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ). Površina elektrode korišćene za proračun gustine struje iznosi  $A = 0,196$   $\text{cm}^2$ .

Broj razmenjenih elektrona, izračunat na osnovu KL jednačine, iznosi 3.7 što ukazuje na dominantan direktni četvoro-elektronski mehanizam redukcije kiseonika. Ova vrednost je uporediva sa savremenim elektrodnim materijalima na bazi platine (20 mas.% Pt@XC-72), kod kojih se broj razmenjenih elektrona kreće između 3,8 i 4,03 [15].



Slika 4 - KL kriva za analizu Co/La katode, 0.1 M KOH, O<sub>2</sub> atmosfera, E -0.1V

#### 4. ZAKLJUČAK

Elektrokatalizator baziran na hibridom materijalu Co/La oksid, ispitivan je kao materijal za redukciju kiseonika kao jedne od ključnih reakcija za poboljšanje performansi gorivnih ćelija. Co/La elektroda sintetisana je putem pomoću ultrazvučne sprej-pirolize i pripremljena na grafitnoj elektrodi kao katalizator za ORR. Rezultati pokazuju dobru elektrohemijsku aktivnost prema redukciji kiseonika, koja ima početni potencija -0,35V vs. SCE. Gustina struje se povećava sa povećanjem broja obrtaja, odnosno brzinom rotacije i dostiže vrednost od 3,5 mA  $\text{cm}^{-2}$  za 2500 rpm koja je uporediva sa ostalim elektrodama iz literature baziranim na sličnim kobalt-oksidi materijalima. Pokazano je da se reakcija odvija putem četvoro-elektronskog mehanizama.

Morfološke karakteristike materijala, kao i optimalni stehiometrijski odnosi ispitivanih oksida, imaju ključnu ulogu u postizanju visoke katalitičke aktivnosti, te će biti predmet daljeg istraživanja.

#### 5. ZAHVALNICA

Autori žele da se zahvale na finansijskoj podršci Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije Ugovor br. 451-03-136/2025-03/200026.

#### LITERATURA

- [1] Wang Y, Diaz D. F. R, Chen K. S, Wang Z, Adroher X. C. Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells. *Mater. Today*, 32, 178–203, 2020.
- [2] Wang X Li Z, Qu Y, Yuan T, Wang W, Wu Y, Li Y. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. *Chem*, 5, 1486–1511, 2019.
- [3] Ren X, Lv Q, Liu L, Liu B, Wang Y, Liu A, Wu G. Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustain. Energy Fuels*, 4, 15–30, 2020.
- [4] Xiong Y, Xiao L, Yang Y, DiSalvo F. J, Abruña H. D. High-Loading Intermetallic Pt<sub>3</sub>Co/C Core-Shell Nanoparticles as Enhanced Activity Electrocatalysts toward the Oxygen Reduction Reaction (ORR). *Chem. Mater*, 30, 1532–1539, . 2018.
- [5] Shi W, Wang Y. C, Chen C, Yang X. D, Zhou Z. Y, Sun S. G. A mesoporous Fe/N/C ORR catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Chin. J. Catal*, 37, 1103–1108, 2016.
- [6] Yamada I, Takamatsu A, Asai K, Shirakawa T, Ohzuku H, Seno A, Uchimura T, Fujii H, Kawaguchi S, Wada K. et al. Systematic Study of Descriptors for Oxygen Evolution Reaction Catalysis in Perovskite Oxides. *J. Phys. Chem. C*, 122, 27885–27892, 2018.
- [7] Kodama K, Nagai T, Kuwaki A, Jinnouchi R, Morimoto Y. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles. *Nat. Nanotechnol.*, 16, 140–147, 2021.
- [8] Poux T, Bonnefont A, Kéranguéven G, Tsirlina G. A, Savinova E. R. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Perovskite Oxides: Series versus Direct Pathway. *ChemPhysChem*, 15, 2108–2120, 2014.
- [9] Shahid M. M, Rameshkumar P, Basirun W. J, Juan J. C, Huang N. M. Cobalt oxide nanocubes interleaved reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline medium. *Electrochim. Acta*, 237, 61–68, 2017.
- [10] Shahid M. M, Zhan Y, Alizadeh M, Sagadevan S, Paiman S, Oh W. C. A glassy carbon electrode modified with tailored nanostructures of cobalt oxide for oxygen reduction reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 45, 18850–18858, 2020.
- [11] Tan P, Wu Z, Chen B, Xu H, Cai W, Ni M. Exploring oxygen electrocatalytic activity and pseudocapacitive behavior of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoplates in alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 310, 86–95, 2019.
- [12] Lu J, Dey S, Temprano I, Jin Y, Xu C, Shao Y, Grey C.P. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Catalyzed LiOH Chemistry in Li–O<sub>2</sub> Batteries. *ACS Energy Lett.*, 5, 3681–3691, 2020.

- [13] Erakovic S, Pavlovic M. M, Stopic S, Stevanovic J, Mitric M, Friedrich B, Panic V. Interactive promotion of supercapacitance of rare earth/CoO<sub>3</sub>-based spray pyrolytic perovskite microspheres hosting the hydrothermal ruthenium oxide. *Electrochim. Acta*, 321, 134721, 2019.
- [14] Pavlovic M. M, Pantovic Pavlovic M. R, Erakovic Pantovic S. G, Stevanovic J. S, Stopic S. R, Friedrich B, Panic V. V, The Roles of Constituting Oxides in Rare-Earth Cobaltite-Based Perovskites on their Pseudocapacitive Behavior. *J. Electroanal. Chem.*, 897, 115556, 2021.
- [15] Fink M, Eckhardt J, Khadke P, Gerdes T, Roth C, Bifunctional MnO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalyst for Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Solution. *ChemElectroChem*, 7, 4822–4836, 2020.
- [16] Du G, Liu X, Zong Y, Hor T. S. A, Yu A, Liu Z. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-modified MnO<sub>2</sub> nanotube bifunctional oxygen cathode catalysts for rechargeable zinc–air batteries. *Nanoscale*, 5, 4657–4661, 2013.
- [17] Paulraj A. R, Kiros Y, La<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for oxygen reduction and evolution reactions (ORER) in alkaline electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, 22, 1697–1710, 2018.

## SUMMARY

### INVESTIGATION OF THE OXYGEN REDUCTION REACTION VIA A HYBRID CATALYST BASED ON COBALT-LANTHANUM OXIDE ON A GRAPHITE ELECTRODE

*Fuel cells, batteries, and supercapacitors represent the most efficient and promising technologies for electrochemical energy conversion and storage. However, their production and practical application are primarily constrained by the high cost of materials (65% – 75%), such as noble metals, including platinum, which is commonly used as an electrocatalyst for the oxygen reduction reaction (ORR). Therefore, the investigation of novel materials is crucial for the development of alternative solutions that can compete with existing technologies. The main objective of this study is to investigate ORR electrocatalysts based on cobalt/lanthanum oxides (Co/La material) as alternatives to noble metals for the cathodic reaction. The synthesized material was fabricated as an electrode on a graphite disk with a surface area of 0.196 cm<sup>2</sup> and tested for the oxygen reduction reaction using standard electrochemical techniques, namely cyclic and linear sweep voltammetry. The results indicate that the hybrid material is a promising electrocatalyst for ORR, achieving a current density of -3.5 mA cm<sup>-2</sup>. The calculated number of exchanged electrons for the Co/La material suggests a four-electron oxygen reduction mechanism and high electrocatalytic activity towards ORR.*

**Key Words:** *electrochemical characterization, oxygen reduction, cyclic voltammetry (CV), cobalt oxide, electrocatalysts*