

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Ivana M. Perović

Uticaj primene jonskih aktivatora na bazi  
*d*-metala Zn, Co, Cu, Ni, Mo i laserskog  
zračenja na energetska efikasnost procesa  
dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom

Doktorska disertacija

Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Ivana M. Perović

**Influence of the application of ionic  
activators based on d-metals Zn, Co,  
Cu, Ni, Mo and laser radiation on the  
energy efficiency of hydrogen  
generation from alkaline electrolysis**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

## Mentori

- Prof. dr Igor Pašti,  
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
- dr Vladimir Nikolić,  
viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča"

## Članovi komisije

1. Prof. dr Igor Pašti,  
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu  

---
2. dr Vladimir Nikolić,  
viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča"  

---
3. dr Ivana Stojković Simatović,  
docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu  

---
4. dr Dubravka Milovanović,  
naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke "Vinča"  

---
5. dr Nemanja Gavrilov,  
docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu  

---

Datum odbrane:

*Ova disertacija je urađena u okviru nacionalnog projekta "Vodonična energija-razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije", br. 172045, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, 2011.-2018., čijoj se finansijskoj podršci zahvaljujem.*

*Najveći deo eksperimenata je urađen u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, u Beogradu. Ovom prilikom zahvaljujem se svim zaposlenima u ovoj laboratoriji na podršci i razumevanju. Deo eksperimenata i karakterizacije je urađen u Laboratoriji za materijale, Instituta za Nuklearne Nauke Vinča, Rudarsko-geološkom Fakultetu, Univerziteta u Beogradu i Institutu za multidisciplinarna istraživanja. Zahvalnost dugujem svim kolegama koji su doprineli efikasnom radu.*

*Svom mentoru, dr Vladimiru Nikoliću, kao i svojim kolegama dr Milici Marčeti Kaninski, dr Dubravki Milovanović i dr Gvozdeni Tasiću se zahvaljujem na dugogodišnjoj podršci i podsticanju mog naučnog rada, kao i na savetima i pomoći u eksperimentalnom radu i sugestijama tokom pisanja, izrade i pripreme ove disertacije.*

*Svom mentoru dr Igoru Paštiju se zahvaljujem na stručnom usmeravanju, kao i na iskrenom poverenju, podršci i pomoći koje mi je pružio tokom rada.*

*Za pomoć u izvođenju pojedinih eksperimenata i analizi rezultata se zahvaljujem dr Slađani Maslovari, dr Milošu Momčiloviću, dr Maji Kokunešoski i dr Aleksandri Šaponjić. Posebnu zahvalnost dugujem svojim kolegama iz Laboratorije za fizičku hemiju u Institutu „Vinča“, dr Bojanu Radaku, dr Jeleni Savović, Petru Lauševiću, Dragani Žugić, Snežani Brković, dr Dragani Vasić Anićijević, Jovanu Ciganoviću i Sanji Živković.*

*Neizmernu zahvalnosti dugujem onima koje najviše volim, članovima moje porodice, sinu Milošu i supruhu Slobodanu. Njihova pažnja, razumevanje i bezrezervna podrška su deo ovog rada, a biće i deo budućih uspeha.*

*...za Miloša*

## Uticaj primene jonskih aktivatora na bazi d-metala Zn, Co, Cu, Ni, Mo i laserskog zračenja na energetske efikasnost procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom

### Rezime

Rast životnog standarda sve brže rastuće svetske populacije zahteva veliki napredak u snabdevanju energijom i povećanom energetske efikasnošću kako bi se zadovoljile sve veće potrebe modernog društva. Već decenijama odgovori na ove zahteve pronalaze se u obnovljivim izvorima energije čiji je cilj da budu održivi i ekonomski konkurentni sa tehnologijama zasnovanim na korišćenju fosilnih goriva. Kako bi obnovljivi izvori u budućnosti bili u potpunosti osnov održivog razvoja i snabdevanja energijom neophodno je pronaći najpogodniji način za skladištenje i transport energije dobijene iz ovih izvora, sve u cilju kontinuiranog snabdevanja energijom čak i u slučajevima kada obnovljivi izvori nisu dostupni. Vodonik je trenutno najbolji kandidat, kao medijuma koji zadovoljava sve uslove za ovakvu manipulaciju energijom i koji se uklapa u buduće energetske koncepte.

Da bi ekonomija zasnovana na vodoniku imala realnu i održivu perspektivu u budućnosti, u velikoj meri zavisi od njegove efikasne i ekonomski održive proizvodnje koja bi zadovoljila potrebe tržišta. Najbolji put ka ostvarivanju ovih ciljeva je povećanje energetske efikasnosti procesa dobijanja vodonika koji je ekološki prihvatljiv i zadovoljava sve predušlove održivog razvoja, a to je proces alkalne elektrolize vode.

Alkalna elektroliza koja se danas ima industrijsku primenu relativno je skupa i energetske neefikasna metoda za proizvodnju vodonika. Kroz razvoj i primenu novih elektrokatalitičkih materijala i uvođenjem novih metoda u smislu primene dodatnih svetlosnih izvora u toku elektrolitičkog procesa, moguće je prevazići ove nedostatke i učiniti alkalnu elektrolizu jednom od vodećih tehnologija za proizvodnju vodonika.

Primarni cilj ove doktorske teze je ispitivanje mogućnosti povećanja energetske efikasnosti procesa alkalne elektrolize kroz tehnološki pojednostavljen proces *in situ* aktivacije, tj. rastvaranjem određene kombinacije kompleksa *d*-metala direktno u elektrolit tokom elektrolitičkog procesa. Kao polazna tačka u ispitivanjima uzeta je Brojerova teorija intermetalnih veza koja predviđa poboljšanu katalitičku aktivnost kombinacije *d*-metala, a u nekim

slučajevima i veću od aktivnosti plemenitih metala za reakciju izdvajanja vodonika. U ovoj tezi ispitivane su katalitičke aktivnosti *in situ* dodatih trokomponentnih sistema Zn-Co-Mo, Ni-Cu-Mo i Ni-Zn-Mo, proučavan je mehanizam vodonične elektrodne reakcije pri različitim eksperimentalnim uslovima i ispitivan uticaj koncentracije jonskih aktivatora, radne temperature i gustine struje na potrošnju energije.

Posebna pažnja u ovoj tezi posvećena je uticaju laserskog zračenja na mogućnost poboljšanja aktivnosti elektroda za reakciju izdvajanja vodonika, kao i na povećanje količine izdvojenog vodonika pri direktnom ozračivanju elektrolitičke ćelije laserskim snopom tokom samog procesa elektrolize. Primenom TEA CO<sub>2</sub> lasera modifikovane su elektrodne prevlake na bazi Co i Mo i ispitivana njihova morfologija, sastav i elektrokatalitička aktivnost. U odvojenom eksperimentu elektrolitička ćelija sa niklenim elektrodama i standardnim rastvorom elektrolita ozračivana je snopom zelenog lasera i pri tom merena količina izdvojenog vodonika i naponski odgovor sistema.

Nakon izvršenih eksperimenata utvrđeno je da se primenom odgovarajuće kombinacije d-metala kao jonskih aktivatora može značajno uticati na smanjenje potrošnje energije u procesu alkalne elektrolize, čak i do 20% u pojedinim slučajevima. Depoziti nastali na elektrodama nakon *in situ* aktivacije ovim jonskim aktivatorima pokazuju aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika koja je dosta veća u poređenju sa elektrodama načinjenim od čistog nikla, što zavisi kako od koncentracije elektroaktivnih vrsta tako i od gustine struje taloženja i temperature. Utvrđeno je da laserska modifikacija Co-Mo prevlaka nije znatno uticala na elektrokatalitičku aktivnost katode, kao ni na morfologiju i sastav istih. Stoga je zaključeno da modifikacija ovog tipa pri ispitivanim uslovima nije od značaja za poboljšanje energetske efikasnosti procesa alkalne elektrolize. Nasuprot tome, direktno ozračivanje elektrolita zelenim laserom talasne dužine 532 nm tokom elektrolitičkog procesa u značajnoj meri utiče na povećanje količine proizvedenog vodonika i na smanjenje napona elektrolitičkog procesa.

**Ključne reči:** vodonik, energetska efikasnost, alkalna elektroliza, *in situ* aktivacija, lasersko zračenje, zeleni laser.

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Elektrohemija

**UDK broj:** 544.354-128

## **Influence of the application of ionic activators based on d-metals Zn, Co, Cu, Ni, Mo and laser radiation on the energy efficiency of hydrogen generation from alkaline electrolysis**

### **Abstract**

The growing standard of living and rising of world population requires increasing demands for energy supply and its efficiency to meet the needs of modern society. For decades, answers to these requirements are found in renewable energy sources that aim to be sustainable and economically competitive with fossil-fueled technologies. In order to make renewable sources in the future the basis of sustainable development and energy supply, it is necessary to find the most suitable way for storing and transporting energy from these sources, with the aim of continuously supplying energy even in cases where renewable sources are not available. Hydrogen is currently the best candidate as an energy medium, which meets all the requirements for such energy manipulation and fits into future energy concepts.

In order for the hydrogen-based economy to have a realistic and sustainable perspective in the future, hydrogen production has to be cheap, efficient and sufficiently rapid to meet the needs of growing market. The best way to achieve these goals is to increase the energy efficiency of the hydrogen generation process from alkaline water electrolysis, which is environmentally friendly and satisfies all the prerequisites for sustainable development.

Alkaline electrolysis in industrial applications nowadays, is a relatively expensive and low efficiency method for hydrogen production. Through the development and application of new electro-catalytic materials and the introduction of new methods regarding the additional light sources during an electrolytic process, it is possible to overcome these deficiencies and make alkaline electrolysis one of the leading hydrogen production technologies.

The primary goal of this thesis is to investigate the possibility of increasing energy efficiency of the alkaline electrolysis process through a technologically simplified process of *in situ* activation, i.e. by dissolving a combination of the d-metal complexes directly into the electrolyte during an electrolytic process. Brewer's theory of inter-metallic bonds, which envisages the increased catalytic activity of the *d*-metal combination, even greater than the activity of precious metals for the hydrogen separation reaction, was taken as

the starting point in the tests. The catalytic activities of *in situ* added Zn-Co-Mo, Ni-Cu-Mo and Ni-Zn-Mo systems were investigated, the mechanism of the hydrogen electrode reaction under different experimental conditions was studied, as well as the influence of the concentration of ionic activators, operating temperature and current density on energy consumption.

Special attention in this thesis is devoted to the influence of laser radiation on the possibility of improving the activity of electrodes for the hydrogen separation reaction, as well as the increase in the amount of separated hydrogen in the direct irradiation of the electrolytic cell by the laser beam during the electrolytic process. Using TEA CO<sub>2</sub> lasers, Co and Mo based electrode coatings were modified and their morphology, composition and electrocatalytic activity were examined. In a separate experiment, the electrolytic cell with nickel electrodes and the standard electrolyte solution was irradiated with a beam of green laser, and the amount of separated hydrogen and the voltage response of the system was measured.

Experimental results have shown that the use of an appropriate combination of d-metal as ionic activators can significantly affect the reduction of energy consumption in the alkaline electrolysis process, even up to 20% in individual cases. Deposits generated on electrodes after *in-situ* activation by these ionic activators show much higher activity for the hydrogen evolution reaction than pure nickel electrodes, which depends both on the concentration of ionic activators and on the current density and temperature. It was found that the laser modification of Co-Mo coating did not significantly affect the cathodic activity, nor the morphology and composition of the same. It was therefore concluded that this type of modification under the test conditions does not significantly improve the energy efficiency of the alkaline electrolysis process. On the other hand, the direct irradiation of the electrolyte by a green laser of 532 nm wavelength during the electrolytic process greatly influences the increase in the amount of hydrogen produced and the reduction in the voltage of the electrolytic process.

**Key words:** hydrogen, energy efficiency, alkaline electrolysis, *in situ* activation, laser radiation, green laser.

**Scientific field:** Physical chemistry

**Specific scientific field:** Electrochemistry

**UDC number:** 544.354-128



**SADRŽAJ**

1. OPŠTI DEO.....	1
1.1. Vodonik – osobine i primena.....	3
1.2. Dobijanje vodonika .....	6
1.3. Elektroliza vode.....	8
1.3.1. PEM elektrolizeri.....	11
1.3.2. SOEC elektrolizeri .....	12
1.3.3. Alkalni elektrolizeri.....	13
1.3.4. Monopolarni alkalni elektrolizeri .....	15
1.3.5. Bipolarni alkalni elektrolizeri .....	16
1.4. Teorijske osnove elektrolize.....	17
1.5. Elektroodni materijali za alkalnu elektrolizu .....	24
1.6. Elektrokataliza .....	25
1.7. <i>In situ</i> aktivacija .....	29
1.8. Tafelova analiza.....	31
1.9. Mehanizam i kinetika vodonične reakcije .....	33
1.10. Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) .....	36
1.11. Lasersko zračenje.....	38
1.11.1. Interakcija laserskog zračenja sa površinom čvrstog tela.....	39
1.11.2. Primena laserskog zračenja u elektrolizi.....	41
2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA.....	44
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	46
3.1. Elektrohemijske ćelije.....	47
3.1.1. Elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja .....	47
3.1.2. Elektrolitička ćelija za merenje potrošnje energije.....	49
3.1.3. Elektrohemijska merenja .....	51
3.2. Jonski aktivatori.....	53
3.3. Laserska modifikacija.....	55
3.3.1. Elektrohemijsko taloženje Co-Mo prevlaka.....	55
3.3.2. Modifikacija TEA CO <sub>2</sub> laserom.....	57
3.4. Zeleni laser .....	58
3.5. Morfološke karakteristike i elementarni sastav .....	59

---

4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	62
4.1. Preliminarna ispitivanja u elektrolitičkoj ćeliji sa <i>in situ</i> dodatim jonskim aktivatorima .....	62
4.2. Analiza potrošnje energije u elektrolitičkom procesu izdvajanja vodonika sa <i>in situ</i> dodatim jonskim aktivatorima.....	66
4.3. Uticaj <i>in situ</i> aktivacije na brzinu i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika 70	
4.4. Morfološke karakteristike i elementarni sastav niklenih elektroda i elektrolita nakon elektrolitičkog procesa sa <i>in situ</i> dodatim jonskim aktivatorima .....	81
4.5. Uticaj laserske modifikacije Co-Mo prevlaka na brzinu i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika.....	88
4.6. Morfološke karakteristike i elementarni sastav Co-Mo prevlaka nakon laserske modifikacije.....	93
4.7. Izdvajanje vodonika laserski potpomognutom alkalnom elektrolizom.....	102
5. ZAKLJUČAK .....	105
6. LITERATURA.....	108

"Energija, to je ključni problem budućnosti – pitanje života ili smrti. Sadašnji izvori energije su nepouzdana i truju naš planet. Možda preživimo to trovanje, ali doći će dan kada će ti izvori energije presušiti."

*Nikola Tesla*

## 1. OPŠTI DEO

Rast životnog standarda i sve veća svetska populacija zahteva veliki napredak u snabdevanju energijom i povećanom energetsom efikasnošću kako bi se zadovoljile sve veće potrebe modernog društva. Odgovor na ove izazove, uz smanjivanje rizika od klimatskih promena, predstavlja još veći poduhvat koji zahteva značajan pomak u istorijskom obrascu korišćenja fosilnih goriva i veliku transformaciju globalnog energetskeg sistema. Decenijama se intenzivno radi na unapređivanju tehnologija zasnovanih na obnovljivim izvorima energije čiji je cilj da budu održive i ekonomski konkurentne sa tehnologijama zasnovanim na korišćenju fosilnih goriva. Iako se čini da su vetar, solarna energija i biogoriva među najperspektivnijima, potrebna su velika ulaganja u istraživanje i unapređivanje ovih tehnologija kako bi u budućnosti one mogle u potpunosti biti osnov održivog razvoja i snabdevanja energijom.

Jedan od najvažnijih aspekata unapređenja tehnologija zasnovanih na obnovljivim izvorima energije je svakako skladištenje energije dobijene kada su obnovljivi izvori dostupni. Skladištenjem viška energije u trenucima kada proizvodnja dostiže svoj maksimum obezbedilo bi se njeno kontinuirano snabdevanje u slučajevima kada je nemoguće dobiti energiju iz obnovljivih izvora (noću ili u periodima bez vetra). Poslednjih godina jedna od najperspektivnijih solucija za ovaj problem je *vodonična ekonomija* čiju okosnicu čine *vodonik* i *vodonična energija*. Koncept vodonične ekonomije je nastao kao alternativa ekonomiji zasnovanoj na upotrebi fosilnih goriva još 1975. godine [1], ali se tek poslednje dve decenije intenzivnije radi na istraživanjima u cilju unapređivanja tehnologija vezanih za ovaj koncept.

Pojam *vodonična energija* se, u užem smislu, može interpretirati kao hemijska energija sadržana u samom vodoniku. Međutim, šire značenje ovog pojma označava korišćenje vodonika kao medijuma za manipulaciju energijom.

Prednost tehnologije zasnovane na vodoniku je taj što daje mogućnost čuvanja i kasnijeg korišćenja viška energije u električnim sistemima zasnovanim na obnovljivim izvorima energije u različitim industrijskim sektorima (slika 1.1).

Ekonomija zasnovana na vodoniku svoju budućnost temelji na ceni vodonika na svetskom tržištu, tj. na zadovoljavanju tržišta vodonikom koji je proizveden dovoljno efikasno i po povoljnoj ceni. U tom smislu, neophodno je raditi na pronalaženju rešenja kako da se na što efikasniji način transformiše električna energija u hemijsku energiju vodonika, a zatim ponovo u električnu. Najbolji put ka tome je povećanje energetske efikasnosti procesa dobijanja vodonika kroz smanjenje energijskih gubitaka samog procesa.



Slika 1.1. - Koncept ekonomije zasnovane na vodoniku (preuzeto i modifikovano sa <http://arise.tamu.edu/>)

## 1.1. Vodonik – osobine i primena

Vodonik je najrasprostranjeniji od svih elemenata u svemiru, i smatra se da su teži elementi bili, i još uvek bivaju, izgrađeni od vodonika i helijuma. Procenjeno je da vodonik čini više oko 90% svih atoma ili tri četvrtine mase univerzuma. Sastavni je deo Sunca i većine zvezda, a po rasprostranjenosti na Zemlji zauzima treće mesto, posle kiseonika i silicijuma. Na Zemlji se vodonik uglavnom javlja u kombinaciji sa kiseonikom sa kojim gradi vodu, ali je prisutan i u velikom broju organskih jedinjenja, koja ulaze u sastav živih bića, te stoga pripada grupi biogenih elemenata. Prisutan je kao slobodni element u atmosferi, ali samo u koncentraciji od 1 ppm po zapremini [2].

Naziv vodonik potiče od latinske reči *hydrogenium*, što znači graditelj vode. Otuda je i simbol vodonika H. Otkrio ga je britanski naučnik Henri Kevendiš 1766. godine. Vodonik je gas bez boje i mirisa, najlakši je od svih poznatih elemenata. Ima specifičnu poziciju u periodnom sistemu elemenata, jer se zbog svojih osobina može svrstati i u prvu i u sedamnaestu grupu periodnog sistema. U prvu grupu se može svrstati jer ima jedan elektron u s orbitali i stoga gradi katjon  $H^+$ , ali s druge strane nije metal i ne reaguje sa vodom pa ga svrstavamo i u sedamnaestu grupu. Vodonik ima i specifičnu elektronegativnost, koja je veća od elektronegativnosti alkalnih metala, ali i manja od njene vrednosti kod halogenih elemenata [3].

Redni broj vodonika je jedan, što znači da se u jezgru vodonikovog atoma nalazi jedan proton, a u energetskom omotaču jedan elektron, koji se nalazi u 1s podnivou. U prirodi se može naći u obliku 3 izotopa – protijum, deuterijum i tricijum. Protijum (H) je najrasprostranjeniji vodonikov izotop – „običan vodonik“. On ne sadrži neutron u jezgru. Deuterijum (D) sadrži jedan neutron, njegova relativna atomska masa je 2 i drugi je po rasprostranjenosti. Njegov sadržaj u ukupnom vodoniku je 0.015%. Tricijum sadrži dva neutrona, radioaktivan je i nalazi se u tragovima [4]. Vodonik je na normalnom pritisku i

temperaturi dvoatomni gas  $H_2$ . Njegovi fizičko-hemijski parametri su dati u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Osnovna fizičko-hemijska svojstva vodonika [2]

<b>Atom vodonika</b>
Atomski broj: 1 Atomska masa: 1,00782519 CAS registarski broj: 12385-13-6
<b>Molekul vodonika</b>
Formula: $H_2$ Hemijska struktura: $H-H$ Molekulska masa: 2,0159 CAS registarski broj: 1333-74-0 Izgled: Gas bez boje i mirisa (na sobnoj temperaturi) Gustina (na $0^\circ C$ i 1atm): $0,08988 \text{ gdm}^{-3}$ Gustina (na $-253^\circ C$ ): $70,8 \text{ gdm}^{-3}$ Tačka topljenja: $-259,35^\circ C$ Tačka ključanja (na 1atm): $-252,88^\circ C$ Rastvorljivost u vodi (na $0^\circ C$ i 1 atm): $0,0214 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ Energetski sadržaj 1kg vodonika (za reakciju stvaranja vode): - Viša vrednost: 141900 kJ; 33900 kcal; 39,4 kWh - Niža vrednost: 120000 kJ; 28680 kcal; 32,9 kWh Tačka samozapaljivanja: $500-571^\circ C$ Granica zapaljivosti u vazduhu: 4-76%

Vodonik nije naročito reaktivan, zbog jake kovalentne H - H veze u molekulu  $H_2$ , čija energija iznosi 436 kJ/mol. Ova veza je druga po jačini

uzimajući u obzir sve veze koje gradi vodonik. Jedina jača veza je O - H u vodi čija je energija 464 kJ/mol [4]. Vodonik možemo posmatrati kao idealni gas, zahvaljujući malom prečniku molekula i jako maloj masi. Zbog te činjenice podleže Bojl - Mariotovom, Gej - Lisakovom i Šarlovom zakonu pa se njegovo ponašanje kao gasa može opisati jednačinom stanja idealnog gasa,  $pV = nRT$ , gde su: p - pritisak, V - zapremina, n - količina, R - gasna konstanta i T - temperatura.

Vodonik je kao industrijska sirovina veoma važan i ima veliki praktični značaj. Njegova primena je zastupljena u mnogim industrijskim granama, od hemijske industrije i proizvodnje amonijaka i metanola, preko naftne industrije gde se koristi u procesima proizvodnje goriva za motorna vozila, pa sve do prehrambene industrije i procesa hidrogenizacije ulja i masti.

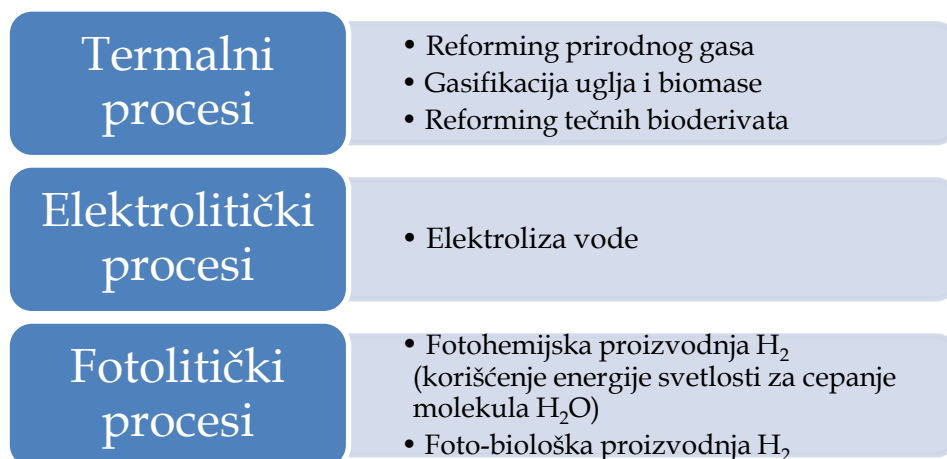
Primena vodonika kao energetskog medijuma je najbolja u kombinaciji sa obnovljivim izvorima energije, gde ispunjava sve zahteve za efikasno skladištenje, transport i efikasnu upotrebu kako na mestima proizvodnje, tako i na mestima značajno udaljenim od primarnih, obnovljivih izvora energije. Lako ga je proizvesti procesom elektrolize vode, bez ikakve emisije štetnih gasova u okolinu. Skladišti se na različite načine, a najčešće u bocama pod pritiskom, čime je njegov transport do mesta upotrebe dosta olakšan. Kao energent vodonik se može direktno sagorevati, ali daleko veći potencijal ima kao gorivo za vodonične gorivne ćelije u kojima se njegova hemijska energija transformiše u električnu. Upotreba vodonika kao nosioca energije bi omogućila da se centralizovano snabdevanje energijom iz tradicionalnih elektrocentrala preko kompleksne elektrodistribucione mreže u budućnosti zameni decentralizovanim snabdevanjem iz manjih uređaja koji se nalaze na ili blizu mesta potrošnje. Tako bi investicioni troškovi po postrojenju bili manji, kao što bi bile manje i potrebe za transmisionu i distribucionu infrastrukturu. Koncept zasnovan na vodoniku kao energetskom medijumu bi omogućio kontinuirano



snabdevanje energijom dobijenom iz obnovljivih izvora i njeno efikasno skladištenje u periodima velike proizvodnje.

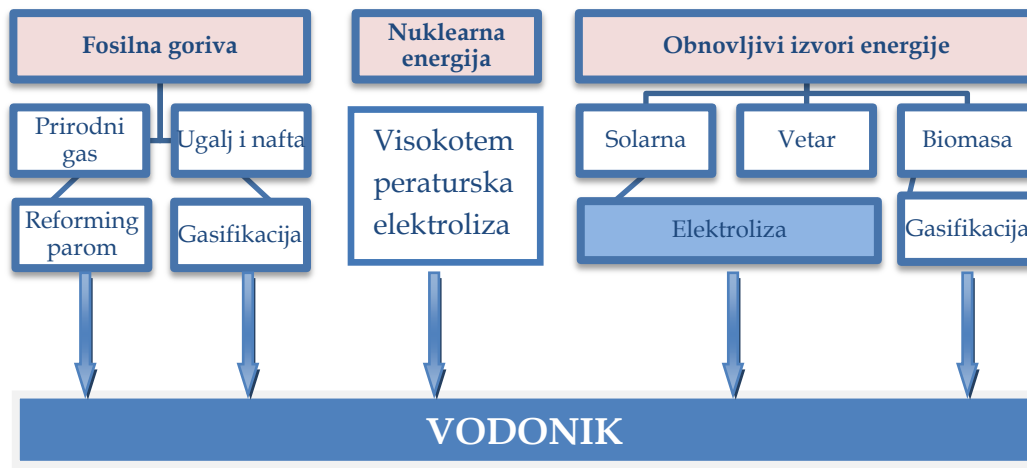
## 1.2. Dobijanje vodonika

Kako se vodonik u prirodi retko nalazi kao slobodan gas, i to na mestima koja su teško dostupna i neekonomična za eksploataciju (u gornjim slojevima atmosfere i u vulkanskim gasovima) mora se proizvesti iz jedinjenja u kojima je zastupljen [3]. Tehnološki procesi za dobijanje vodonika iz njegovih jedinjenja se mogu svrstati u tri glavne kategorije [5], koje su predstavljene na slici 1.2.



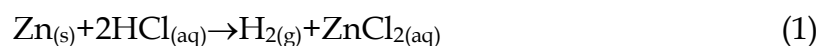
Slika 1.2. Osnovne kategorije tehnoloških procesa za dobijanje vodonika

Bolja klasifikacija metoda za dobijanje vodonika može se izvršiti na osnovu polaznih sirovina za njegovu proizvodnju i primenjenih primarnih izvora energije. Na slici 1.3 je šematski prikazano dobijanje vodonika iz različitih izvora.

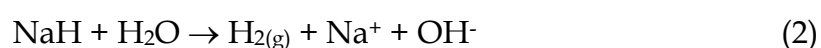


Slika 1.3. Šematski prikaz proizvodnje vodonika iz različitih primarnih izvora energije (preuzeto i modificirano sa [6])

Dobijanje vodonika u laboratorijskim uslovima se najčešće bazira na hemijskoj reakciji kiselina sa metalima i jedna od najzastupljenijih reakcija je reakcija između elementarnog cinka i razblažene hlorovodonične kiseline koja se izvodi u Kipovom aparatu:



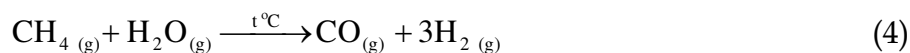
Drugi načini za laboratorijsko dobijanje vodonika se odnose na reakcije vode sa čvrstim hidridima alkalnih i zemnoalkalnih metala, gde dolazi do oksidacije jona  $\text{H}^-$  i redukcije vodonika iz vode:



Za proizvodnju vodonika u velikim količinama, koje zadovoljavaju industrijske potrebe, najviše se koriste termalni procesi koji kao glavnu sirovinu

koriste fosilna goriva. Najzastupljeniji proces je reforming zemnog gasa vodenom parom (*eng. steam methane reforming – SMR*) [7], [8].

Proces reforminga zemnog gasa vodenom parom podrazumeva endotermnu reakciju pri kojoj u prvom stupnju dolazi do konverzije metana i vode u vodonik i ugljen-monoksid na temperaturi od 800°C. U narednom stupnju se dobijeni CO oksiduje dodatnom količinom vodene pare na nešto nižim temperaturama, pri čemu se dobija dodatna količina vodonika i ugljen-dioksid:



Nastali ugljendioksid se lako uklanja iz smeše ispiranjem vodom pod pritiskom [9].

Upotreba fosilnih goriva se, kao što je već objašnjeno, ne uklapa u koncept održivog razvoja, a težnja za prelazak na obnovljive izvore energije zahteva pronalaženje ekološki prihvatljive alternative ovom procesu. Jedna od najznačajnijih alternativa je proces elektrolitičkog razlaganja vode [10], a poslednjih godina se kao alternativa dosta proučavaju i unapređuju fotolitički i procesi koji koriste energiju laserskog zračenja za razaranje molekula vode [11],[12].

### 1.3. Elektroliza vode

Pojave provođenja električne struje kroz vodene rastvore soli otkrivene su početkom XIX veka. Za to su posebno zaslužni engleski hemičari Dejvi, Faradej i Bercelijus. Faraday je pretpostavio da se tek za vreme provođenja električne struje rastvoreno jedinjenje razlaže na naelektrisane čestice, koje

putuju prema elektrodama. Zbog toga ih je nazvao jonima, što na grčkom znači "oni koji putuju". Negativno naelektrisane jone, koji putuju prema pozitivnom polu - anodi, nazvao je anjonima, a pozitivno naelektrisane jone, koji putuju prema negativno naelektrisanjoj elektrodi - katodi, nazvao je katjonima. Kako se pri propuštanju električne struje kroz rastvore supstancija razlaže, to je taj proces nazvan elektrolizom.

Prolaskom jednosmerne struje kroz vodeni rastvor elektrolita u koji su uronjene dve elektrode molekul vode se razlaže na svoje konstituente. Pri tome se u katodnom delu izdvaja vodonik, a u anodnom kiseonik.

Elektroliza vode je veoma važna metoda jer se njome može dobiti izuzetno čist vodonik, koji se kasnije može direktno, bez prečišćavanja, koristiti u sistemima koji zahtevaju upotrebu vodonika visoke čistoće, kao što su gorivne ćelije. Takođe značajno je redukovanje ili potpuno eliminisanje zagađenja životne sredine ako se za sam proces elektrolize koristi solarna energija, energija vetra ili vode, tj. energija takozvanih obnovljivih izvora.

Postoji više načina kojima se može povećati efikasnost procesa razdvajanja molekula vode na svoje konstituente. Oni su vezani za unapređenje tehničkih karakteristika elektrolizera (geometrije elektrolitičke ćelije, razvoj novih membranskih, elektrodnih i elektrokatalitičkih materijala) i primenu svetlosnih izvora zračenja, kao nove metode koja je još uvek razvoju. Jedan od najboljih načina za poboljšanje efikasnosti elektrolitičkog procesa razvijanja vodonika je prisustvo kompleksa d-metala u elektrolitu. Ovi kompleksi egzistiraju u jonskom obliku u rastvoru i zbog toga su nazvani jonskim aktivatorima. Njihova uloga se može objasniti time što deponovanje metala na površini katode dovodi do smanjenja nadnapona za izdvajanje vodonika, a takođe se omogućava energetski povoljniji prenos protona iz elektrolita do površine katode.

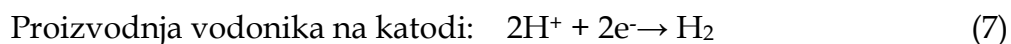
Elektrolizeri koji se danas primenjuju u procesu dobijanja vodonika se mogu podeliti na osnovu nosioca naelektrisanja, tj. elektrolita koji koriste. Tako imamo elektrolizere sa proton-izmenjivačkom membranom (PEM), elektrolizere sa čvrstim oksidom kao elektrolitom (*eng. solid oxide electrolyzer cell, SOEC*) i alkalne elektrolizere (AE). Pored ova tri osnovna tipa elektrolizera postoje još i kiseli elektrolizeri koji kao elektrolit koriste sumpornu kiselinu ili rastvor natrijum sulfata, ali oni zbog svog korozivnog dejstva i relativno male provodljivosti nisu našli značajniju primenu.

Nezavisno od tehnologije, ukupna elektrolitička reakcija izgleda ovako:

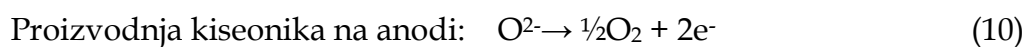
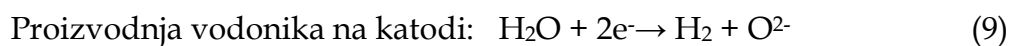


Međutim, pojedinačne reakcije na elektrodama se razlikuju od sistema do sistema

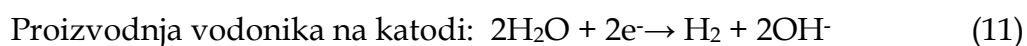
U PEM sistemu reakcije na elektrodama su sledeće:



U SOEC sistemu reakcije na elektrodama su sledeće:

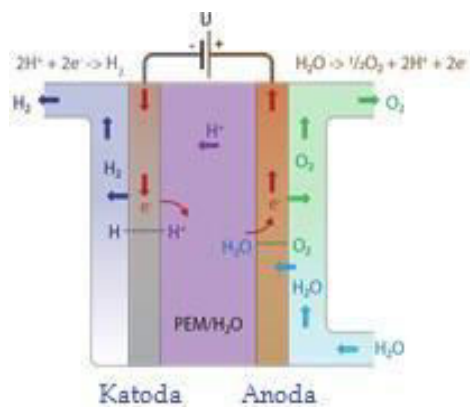


U alkalnom sistemu reakcije na elektrodama su sledeće:



### 1.3.1. PEM elektrolizeri

PEM elektrolizeri predstavljaju elektrolitičku ćeliju sastavljenu od čvrste polimerne membrane koja ima funkciju elektrolita provodnog za protone i dva



elektrodna sloja koji sadrže katalizatore za katodnu i anodnu reakciju (slika 1.4) [13].

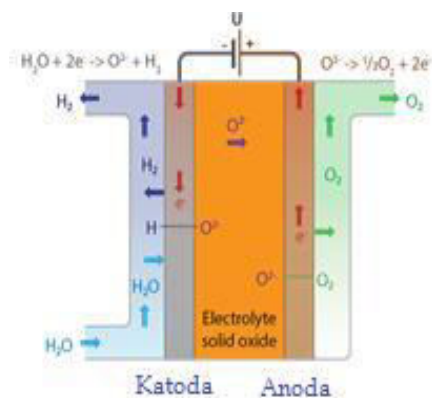
Slika 1.4. Proces elektrolize u PEM elektrolizeru (preuzeto i modificirano iz [14])

Kao elektrode kod ovog tipa elektrolizera se uglavnom koriste ugljeni nosači sa nanetim elektrokatalizatorom. Membrana je obično na bazi politetrafluoroetilena (PTFE), delimično hemijski modificiranog tako da sadrži sulfonske grupe,  $-SO_3H$ , koje lako disosuju i oslobađaju pozitivno naelektrisani jon vodonika ili proton,  $H^+$ .

Uloga membrane je upravo prenos  $H^+$  jona od anode do katode gde nastaje gasoviti vodonik. Najčešće korišćeni materijal za pravljenje membrana proizvodi firma DuPont pod komercijalnim nazivom Nafion® [13]. Ovakva čvrsta faza elektrolita kod ovog tipa elektrolizera daje mu prednost jer nema curenja i gubitka elektrolita, kao što se može desiti u slučaju korišćenja elektrolita u tečnoj fazi [15]. Toplim presovanjem slojeva ugljenična elektroda – membrana – ugljenična elektroda nastaje spoj koji se naziva membransko elektrodni sklop (MEA) [16].

### 1.3.2. SOEC elektrolizeri

Ovaj tip elektrolizera kao elektrolit koristi čvrste okside ili keramiku i za razliku od PEM elektrolizera za njegovo funkcionisanje neophodne su izuzetno visoke temperature (od 500 do 800°C), jer se za ubrzavanje kinetike elektrodne reakcije ne koriste katalizatori, kao kod prethodnog tipa. U skladu sa tim, materijali od kojih su napravljeni moraju da zadovolje kako uslove izdržljivosti



na visokim temperaturama, tako i uslove za tačno određenom gustinom i poroznošću [17]. Princip funkcionisanja ovog elektrolizera je predstavljen na slici 1.5.

Slika 1.5. Proces elektrolize u SOEC elektrolizeru (preuzeto i modificovano iz [14])

Da bi se obezbedilo pravilno i sigurno funkcionisanje ovih elektrolizera, elektrode su napravljene od poroznih materijala, čime je obezbeđen nesmetan tok reaktanata i nastalih gasova, dok je elektrolit dovoljno velike gustine kako bi sprečio difuziju nastalog vodonikovog atoma i time omogućio njegovu rekombinaciju sa kiseonikom [18].

Najčešće korišćeni materijali kod ovog tipa elektrolizera su  $ZrO_2$  dopovan  $Y_2O_3$ , poznatiji kao YSZ (*eng. yttrium stabilized zirconium*), za elektrolit [19], dok su za elektrode najpogodniji plemeniti metali. Uzimajući u obzir visoku cenu plemenitih metala i samim tim neekonomičnost procesa u slučaju njihovog korišćenja, u novije vreme razvijeni su materijali koji podjednako dobro zadovoljavaju potrebne uslove. Zato se kao katodni materijal najčešće koristi LSCMS (lantan stroncijum mangan hromat dopovan skandijumom), a kao anodni lantan stroncijum manganat [20].

### 1.3.3. Alkalni elektrolizeri

Jednostavnost tehnološkog procesa dobijanja vodonika u alkalnom elektrolizeru zaslužna je za činjenicu da je najveći broj komercijalno dostupnih elektrolizera upravo ovog tipa, tabela 1.2. Upravo oni, trenutno predstavljaju standard za stacionarne sisteme u kojima se vodonik proizvodi u velikim količinama [21], [22]. Komercijalni sistemi ovog tipa dostupni su u širokom opsegu snaga, od 1,8 do 5300kW, a količina proizvedenog vodonika u njima je od 0,25 do 760Nm<sup>3</sup>/h [23]. Po jedinici mase izdvojenog vodonika u ovom procesu troši se velika količina energije, što ovu metodu čini relativno skupom. Zato su istraživanja vezana za poboljšanje energetske efikasnosti ovog procesa od velike važnosti i sa naučnog i sa ekonomskog aspekta.

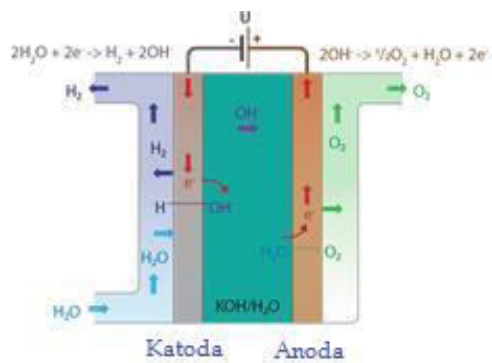
Tabela 1.2. Pregled komercijalno dostupnih modela alkalnih elektrolizera [23]

Kompanija	Zemlja porekla	Kapacitet Nm <sup>3</sup> /h	Energetska potrošnja (kWh/kg)	Efikasnost (%)
Erredue s.r.l	Italija	170	59,5	56
H2 Nitidor	Italija	200	52,3	64
Idroenergy	Italija	80	52,4	64
McPhy	Nemačka	60	57,8	58
Wasserelektrolyse Hydrotechnik	Nemačka	225	58,7	57

Šematski prikaz osnovnog tipa alkalnog elektrolizera i princip rada je prikazan na slici 1.6.



Elektrolitička ćelija u alkalnom elektrolizeru se sastoji od odgovarajućeg rezervoara sa elektrolitom u koji su uronjene dve elektrode, međusobno razdvojene polupropusnom membranom. Kroz ćeliju se propušta jednosmerna struja pri čemu se na katodi izdvaja vodonik, a na anodi kiseonik.



Slika 1.6. Princip rada alkalnog elektrolizera. (preuzeto i modificirano iz [14])

Da bi se obezbedila dobra jonska provodljivost *elektrolita*, uz uslov da on ne podleže hemijskom i elektrohemijskom razlaganju na radnom naponu elektrolizera i time omogućilo da se pri datom procesu razlaže samo voda, kao radni elektrolit u ovom tipu elektrolizera koristi se kalijum hidroksid. Najčešće se koristi 20-30% vodeni rastvor ove soli. On zadovoljava uslove za malom isparljivošću, što smanjuje mogućnost njegovog odnošenja proizvedenim gasom. Takođe, veoma je otporan na promenu pH vrednosti, što je bitna činjenica, obzirom da se koncentracija vodoničnih jona drastično menja u prielektrodnom sloju u toku elektrolize [24]. Temperaturski opseg pri kome rade alkalni elektrolizeri se kreće od 60-80°C, jer se s porastom temperature povećava i provodljivost elektrolita [25].

*Elektrode* moraju da budu elektronski provodnici, da obezbede što veću dodirnu površinu između katalizatora i elektrolita, da im je površina katalitički pogodna za reakciju razelektrisanja jona vodonika ili hidroksilnih jona, da obezbede odgovarajuće centre nukleacije za formiranje mehurova izdvojenog gasa i da obezbede njihovo efikasno odvajanje od površine pri radnom naponu elektrolizera i da budu otporne na koroziju. Zato se najčešće koriste čelične ili elektrode od niklovanog čelika.

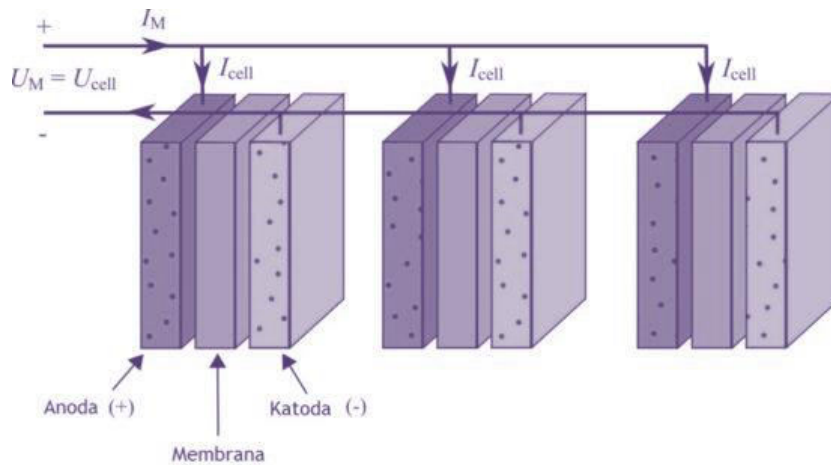
*Polupropusna membrana* ima ulogu da spreči direktan kontakt elektroda, tj. nastajanje kratkog spoja u sistemu, i mešanje gasova u elektrolizeru. Zbog toga, neophodno je da bude napravljena od poroznog materijala kroz koji elektrolit može da prođe, čime je obezbeđena jonska provodnost, a istovremeno i nepropusnost za gasove usled ispunjenosti pora elektrolitom. Materijal separatora ne sme da podleže koroziji pri izloženosti elektrolitu i izdvojenim gasovima i mora da zadrži stabilnu strukturu tokom čitavog radnog veka elektrolizera. Najčešće se koristi azbest.

Postoje dva osnovna tipa alkalnih elektrolizera koji su danas u upotrebi. To su monopolarni i bipolarni alkalni elektrolizeri [26].

#### **1.3.4. Monopolarni alkalni elektrolizeri**

Ovaj tip elektrolizera se sastoji od rezervoara sa paralelno postavljenim elektrodama. Sve elektrode, poređane u naizmeničan niz katoda i anoda, su uronjene u kanister, delimično popunjen elektrolitom. Između katode i anode pričvršćena je membrana koja razdvaja gasoviti vodonik i kiseonik, ali omogućava transfer jona i elektrolita. Sve elektrode istog polariteta su vezane u paralelnu električnu vezu, pri čemu je ukupna struja jednaka sumi struja pojedinačnih ćelija (anoda-membrana-katoda), dok ukupan napon ostaje isti, slika 1.7.

Monopolarni elektrolizer ima visoku efikasnost, jer se reakcija odigrava na čitavoj površini electrode. Ćelije su kompaktne, a elektrode imaju male dimenzije, svaka pojedinačna ćelija može se izolovati direktnim električnim povezivanjem dve susedne [27].

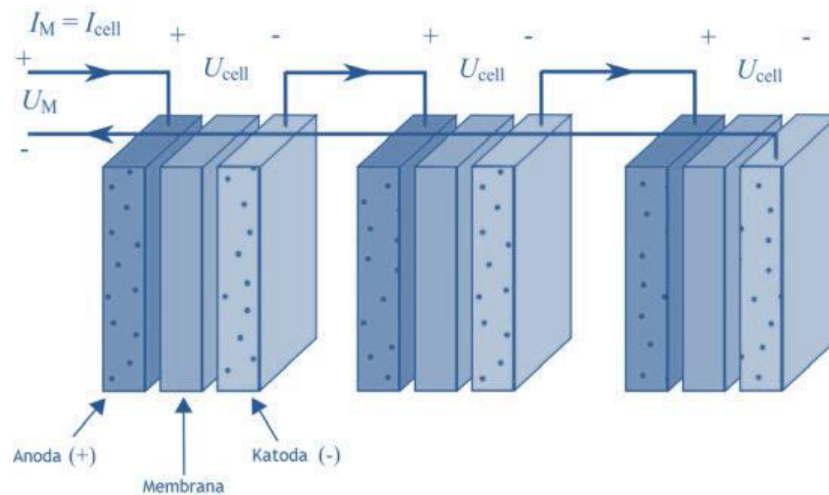


Slika 1.7. Šematski prikaz paralelne veze kod monopolarnog tipa elektrolizera.

Ovaj tip elektrolizera ima određene prednosti u odnosu na prethodna dva opisana tipa. Glavne prednosti su njegova jednostavnost i ekonomičnost. Dozvoljava korišćenje relativno jeftinih materijala i ne zahteva preveliko održavanje. Međutim, zbog nemogućnosti rada na visokim temperaturama i pritiscima, ovaj tip elektrolizera nije našao široku primenu u industriji.

### 1.3.5. Bipolarni alkalni elektrolizeri

Bipolarni elektrolizeri čini veliki broj elektroda koje sa jedne svoje strane služe kao katode, a sa druge strane kao anode, zajedno grupisanih u jedan masivni blok. Između elektroda nalazi se separatorska membrana, a sve ploče su međusobno povezane serijskom vezom, suprotno od monopolarnog tipa elektrolizera, slika 1.8. Ukupan napon bipolarnog elektrolizera jednak sumi napona pojedinačnih ćelija.



Slika 1.8. Šematski prikaz serijske veze kod bipolarnog tipa elektrolizera

Prednosti koje ovaj tip elektrolizera ima u odnosu na monopolarne se oslikavaju kroz njihovu kompaktnost, manje omske gubitke i veću efikasnost. Složenost njegove konstrukcije koja utiče na povišenu cenu izrade i nemogućnost eliminisanja brze korozije nastale usled parazitskih struja predstavljaju njegove glavne nedostatke. Međutim, bez obzira na ove nedostatke, najveći broj komercijalno dostupnih elektrolizera je upravo ovog tipa.

## 1.4. Teorijske osnove elektrolize

### - Zakoni elektrolize

Ispitujući pojavu elektrolize, engleski fizičar i hemičar, Majkl Faradej (eng. Michael Faraday) je pojavu prolaženja električne struje kroz elektrolit pripisao kretanju pozitivno i negativno naelektrisanih čestica koje se nalaze u njemu. Prema grčkoj reči *ión* (putnik), ove naelektrisane čestice su dobile naziv joni. Joni koji putuju u pravcu električnog polja dobili su naziv katjoni, a joni

koji putuju u suprotnom pravcu dobili su naziv anjoni. Negativno naelektrisana metalna ploča ka kojoj se kreću katjoni dobila je naziv katoda, dok je nasuprot njoj, pozitivno naelektrisana anoda ka kojoj putuju anjoni. Katoda i anoda su zajedničkim imenom nazvane elektrode. Faradej je detaljno ispitaio pojavu elektrolize, a rezultati do kojih je došao omogućili su mu da iskaže dva zakona.

Prvi Faradejev zakon: Masa ( $m$ ) produkta nastalog elektrolizom, izdvojenog na elektrodi, srazmerna je vremenu elektrolize ( $t$ ), odnosno protekloj količini elektriciteta ( $q = It$ ), kroz elektrolitičku ćeliju:

$$m = konst. \cdot q \quad (13)$$

Drugi Faradejev zakon: Mase različitih supstancija nastalih sa istim količinama elektriciteta srazmerne su hemijskim ekvivalentima ( $M_e$ ) tih supstancija. Mase elemenata koje se jedine sa jedinicom mase vodonika nazvane su hemijskim ekvivalentima.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{e,1}}{M_{e,2}} \quad (14)$$

Količina elektriciteta od 96500 C, koja je potrebna da se dobije jedan ekvivalent bilo kojeg produkta elektrolize nazvana je *faradej*, odnosno *Faradejeva konstanta* i obeležava se sa  $F$ .

Faradejevi zakoni ne važe za mešovite elektrolite (supstance koje provode struju delom jonski, a delom elektronski) [19].

Za proveru Faradejevih zakona koriste se elektrolitičke ćelije poznate pod nazivom *kulonometri* u kojima se vrši elektroliza izabranih sistema i koji imaju stoprocentno iskorišćenje struje. Na osnovu Faradejevih zakona zasnovana je elektrohemijska metoda određivanja malih količina supstanci, nazvana *kulonometrija*.

Utvrdivši proporcionalnost između količine elektriciteta i količine hemijske supstancije, Faradejevi zakoni elektrolize su ukazivali na činjenicu da je elektricitet, kao i hemijske supstancije, diskretnog (atomskeg) karaktera.

Posle radova Arenijusa (1887.) o elektrolitičkoj disocijaciji, postala je jasna i priroda nosilaca struje kroz elektrolit, pa su se time stekli svi uslovi za egzaktnija tumačenja odnosa mase i elektriciteta ustanovljenih Faradejevim eksperimentima.

Ako se umesto mase hemijskog ekvivalenta  $M_e$  upotrebi odnos molekulske mase i valencije jona,  $M/z$ , i ako se sa  $F$  označi Faradejeva konstanta, na osnovu (13), može se pisati:

$$\frac{M}{z} = kF \quad (15)$$

gde je  $k$  konstanta srazmernosti jednaka masi koju izdvoji jedinična količina naelektrisanja. Kombinacija jednačine (15), sa prvim zakonom elektrolize (13), daje:

$$m = \frac{Mq}{zF} = \frac{Mit}{zF} \quad (16)$$

gde je  $I$  jačina struje, a  $t$  vreme elektrolize. Ako se umesto mase izrazi broj molova  $n$ :

$$\frac{m}{M} = n = \frac{It}{zF} \quad (17)$$

pa se dobijena jednačina podeli sa vremenom, dobija se izraz za brzinu hemijske reakcije u elektrohemijskoj ćeliji:

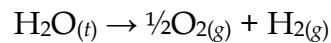
$$v = \frac{n}{t} = \frac{I}{zF} \quad (18)$$

koji pokazuje da se merenjem jačine struje može meriti brzina elektrodnih reakcija [19].

## - Termodinamika procesa alkalne elektrolize

U cilju boljeg razumevanja, proces alkaline elektrolize će u ovom poglavlju biti sagledan sa termodinamičkog aspekta u smislu analize konverzije električne energije u hemijsku.

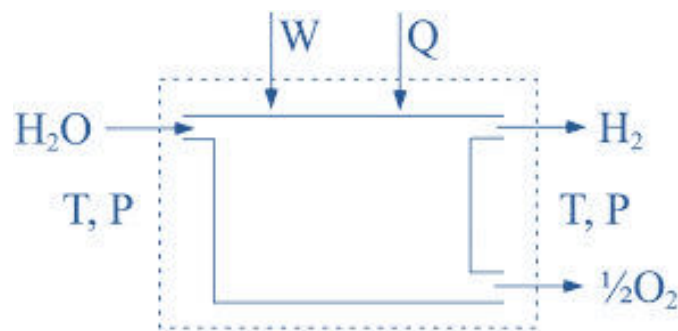
Kako je već pomenuto u prethodnim poglavljima, ukupna reakcija razlaganja vode elektrolizom, nezavisno od tehnologije, može se predstaviti kao (6):



Ova reakcija nije spontana, već je za njeno odigravanje neophodno uložiti energiju.

Ukoliko proces elektrolize posmatramo u kontrolisanoj zapremini i pri izotermalnim uslovima (slika 1.9) ukupan energijski bilans reakcije, koji je izražen promenom entalpije  $\Delta H$ , jednak je energiji koja prolazi kroz granice sistema kao toplota ( $Q$ ) i rad ( $W$ ). Prvi zakon termodinamike za ovaj slučaj glasi:

$$\Delta H = Q - W \quad (19)$$



Slika 1.9. Termodinamička šema alkalnog elektrolizera

U slučaju reverzibilnog procesa, posmatrana reakcija se odvija beskonačno sporo, a posmatrani sistem je u stalnoj ravnoteži sa okružujućom okolinom:

$$Q_{\text{rev}} = T\Delta S_{\text{rev}} \quad (20)$$

$$-W_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{rev}} - T\Delta S_{\text{rev}} = \Delta G_{\text{rev}} \quad (21)$$

gde su  $\Delta S$  i  $\Delta G$  promene entropije i Gibsove slobodne energije, respektivno.  $W_{\text{rev}}$  predstavlja maksimalni mogući korisni rad u sistemu i po definiciji je jednak promeni Gibsove slobodne energije [28].

Uz pretpostavku da se ponašanje vodonika i kiseonika približava ponašanju idealnih gasova, kao i da je voda potpuno nestišljiva, te da su gasna i tečna faza razdvojene, moguće je izračunati promene standardnih vrednosti entalpije  $\Delta H^0$ , entropije  $\Delta S^0$  i Gibsove slobodne energije  $\Delta G^0$  na standardnoj temperaturi i pritisku (25° C, 1 bar) [29]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (22)$$

gde je  $\Delta G^0$  promena standardne Gibsove slobodne energije,  $\Delta H^0$  i  $\Delta S^0$  promena entalpije i promena entropije, respektivno.

Za posmatranu reakciju je  $\Delta G^0 = 237,2 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta H^0 = 285,8 \text{ kJmol}^{-1}$  i  $\Delta S^0 = 163,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Kako je već pomenuto da reakcija razlaganja vode nije spontana, energija koja se dovodi sistemu da bi elektroliza otpočela je električna energija. Vrednost maksimalnog korisnog rada je tada data jednačinom:

$$W_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}nF \quad (23)$$

gde je  $U_{\text{rev}}$  - reverzibilni napon elektrolizera, tj. napon otvorenog kola,  $n$  broj razmenjenih elektrona u reakciji razlaganja vode ( $n = 1,5$ ), a  $F$  - Faradejeva konstanta ( $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$ ).



Kombinacijom jednačina (21) i (23), dobija se izraz za minimalnu vrednost napona elektrolizera na kojoj otpočinje reakcija razlaganja vode pri standardnim uslovima:

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (24)$$

Ukupna količina energije koja je neophodna da bi se odvijala elektroliza vode jednaka je promeni entalpije. Zato je pri ovoj vrednosti napona, potrebno dovesti dodatnu energiju u vidu toplote (jednačina 20). Promena standardne entalpije elektrolize vode je povezana sa vrednošću **termoneutralnog napona** po jednačini:

$$U_{\text{tn}} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (25)$$

Na ovoj vrednosti napona, sistemu nije potrebna dodatna toplota, dok se na većim vrednostima napona višak dovedene električne energije odaje u vidu toplote.

Pri standardnim uslovima temperature i pritiska,  $U_{\text{rev}} = 1,229 \text{ V}$ , a  $U_{\text{tn}} = 1,482 \text{ V}$ . Sa promenom temperature i pritiska ove vrednosti se menjaju.  $U_{\text{rev}}$  opada neznatno sa povećanjem temperature elektrolizera ( $U_{\text{rev}} = 1,184 \text{ V}$ , na  $80^\circ\text{C}$  i  $1 \text{ bar}$ ), dok  $U_{\text{tn}}$  ostaje skoro isto ( $U_{\text{tn}} = 1,473 \text{ V}$ , na  $80^\circ\text{C}$  i  $1 \text{ bar}$ ). Povećanje pritiska, sa druge strane, neznatno povećava  $U_{\text{rev}}$  ( $U_{\text{rev}} = 1,295 \text{ V}$ , na  $25^\circ\text{C}$  i  $30 \text{ bar}$ ), dok  $U_{\text{tn}}$  ostaje konstantno.

#### - Efikasnost procesa elektrolize

Energetska efikasnost elektrolitičkog procesa ( $\eta_e$ ) predstavlja količnik teorijske vrednosti energije neophodne za reakciju razlaganja vode ( $\Delta H^0 = 285,8$

$\text{kJmol}^{-1}$ , što je ekvivalent dovedenoj električnoj energiji od  $39 \text{ kWh kg}_{\text{H}_2}^{-1}$ ) i stvarne vrednosti energije utrošene za dobijanje vodonika u procesu elektrolize:

$$\eta_e = \frac{\Delta H^0}{nFU} = \frac{U_{\text{tn}}}{U_{\text{rev}} + I \cdot R + \sum \eta} = \frac{HHV}{U \cdot I \cdot t} \quad (26)$$

U gornjoj jednačini  $U$  predstavlja radni napon elektrolizera izražen u V,  $R$  ukupni omski otpor u ćeliji koji obuhvata otpor elektrolita, elektroda i membranskog materijala izražen u  $\Omega$ .  $\sum \eta$  je suma aktivacionih nadnapona na elektrodama.  $HHV$  je druga oznaka za  $\Delta H^0$  koja se često koristi u praksi (*eng. higher heating value*) i označava gornju toplotnu vrednost vode, čime se pravi razlika u odnosu na toplotni bilans reakcije razlaganja vode kada je ona u gasovitom stanju (*eng. lower heating value, LHV = 241,8 kJ mol<sup>-1</sup>*).  $I$  je struja koja prolazi kroz elektrolizer izražena u A, a  $t$  vreme za koje se proizvede jedan mol gasovitog vodonika, izraženo u s.

Efikasnost elektrolitičkog procesa je obrnuto srazmerna naponu elektrolize, što dovodi do zaključka da niži napon elektrolize znači veću efikasnost elektrolizera i manje gubitke energije. Krajnji cilj optimizacije elektrolitičkog procesa je postizanje pogodnog odabira vrednosti napona pri kojoj je brzina proizvodnje vodonika dovoljno velika, a gubici energije prihvatljivi.

Današnji alkalni elektrolizeri rade na naponu od 1,7 – 1,9 V i gustinama struja od nekoliko stotina  $\text{mAcm}^{-2}$ , a energetska efikasnost im se kreće u opsegu od 56 do 85% [22], [23]. Glavni cilj u budućem razvoju elektrolizera je svakako povećanje brzine proizvodnje vodonika, što se postiže povećanjem gustine struje uz smanjenje omskih i aktivacionih gubitaka.

Do omskih gubitaka u alkalnom elektrolizeru može doći iz mnogo razloga. U velikoj meri oni zavise od karakteristika korišćenog elektrolita i geometrije elektrolitičke ćelije (veliçine, oblika i rastojanja između elektroda), od

materijala od kog je napravljen, kao i od radne temperature i pritiska [30]. U svetu se intenzivno radi na novim konstrukcionim rešenjima i pronalaženju novih materijala za pojedine komponente elektrolizera.

Aktivacioni nadnapon elektroda se povećava povećanjem gustine struje, a stepen ovog povećanja zavisi od elektrokatalitičkih osobina odabranog elektrodnog materijala. Upravo iz tog razloga, najveći broj istraživanja u oblasti alkalne elektrolize okrenut je ka pronalaženju novih materijala koji imaju katalitičke osobine za reakciju izdvajanja vodonika, jednake ili bolje od trenutno dostupnih. O ovome će biti više reči u narednim poglavljima.

### **1.5. Elektrodni materijali za alkalnu elektrolizu**

Pri odabiru materijala za elektrode kod alkalnih elektrolizera, treba voditi računa da budu dobri elektronski provodnici i da obezbede što veću dodirnu površinu između elektrolita i katalizatora. Tradicionalni katodni materijali za industrijsku primenu su već duži niz godina, gvožđe i meki čelik. Nikl se najčešće koristi kao zamena za navedene katodne materijale jer se njegovom upotrebom povećava dugotrajnost i stabilnost rada alkalnih elektrolizera pri visokim gustinama struja i visokim temperaturama [31].

Polarizacija elektrode za vreme katodnog izdvajanja vodonika veoma zavisi od prirode i stanja elektrodne površine. Na izdvajanje vodonika u velikoj meri utiče morfologija, kao i čistoća elektrodne površine. Problem pri radu alkalnog elektrolizera može da nastane tokom formiranja intermedijernih vrsta kao i pri adsorpciji nečistoća iz elektrolita na same elektrode. Sve ovo menja karakteristike elektrode i utiče na efikasnost ukupnog procesa elektrolize.

Pogodna elektroda mora posedovati nepromenjenu aktivnost tokom trajanja alkalne elektrolize pri uslovima jako bazne sredine i pri visokim

temperaturama. U praksi se izbor materijala zasniva na kompromisu između aktivnosti, ukupne efikasnosti i stabilnosti. Najveći uzrok nestabilnosti u radu elektroda je pojava korozije pri potencijalu otvorenog kola. U tim slučajevima nastanak oksida na površini elektroda može da prouzrokuje smanjenje aktivnosti čak i nakon naknadne katodne polarizacije. Pored korozije na aktivnost elektrodnog materijala utiču i različite promene koje se dešavaju na elektrodi tokom elektrolize kao posledica prodiranja vodonika u metalnu rešetku, kao što je slučaj sa formiranjem hidrida [32].

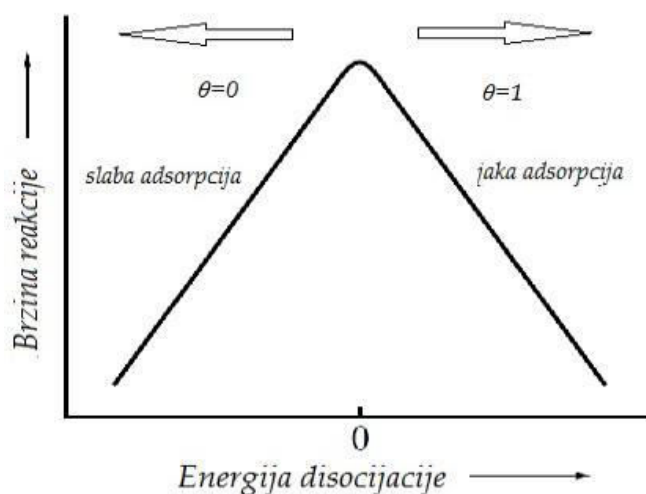
U cilju poboljšanja efikasnosti procesa alkaline elektrolize, a ujedno i poboljšanju zaštite elektrodnog materijala od korozije koriste različite kombinacije prelaznih metala, tzv. elektrokatalizatori. Ovim problemom se bavi čitava grana elektrohemije, elektrokataliza, koja proučava vezu između osobina elektrodnih materijala i brzine elektrodne reakcije.

## 1.6. Elektrokataliza

Kao što je već pomenuto, ova grana elektrohemije se bavi proučavanjem uticaja prirode elektrodnog materijala na brzinu elektrohemijske reakcije. Posledica ovog uticaja je drastična razlika u gustinama struje jedne iste elektrodne reakcije koja se odvija pri istim nadnaponima i ostalim relevantnim uslovima, ali na različitim elektrodnim materijalima [19]. Kinetiku elektrohemijskih reakcija u najvećoj meri određuju osobine granice faza elektroda/elektrolit i koncentracija reaktanta na ovoj granici faza. Elektrohemijske reakcije podrazumevaju i jaku interakciju reaktanata ili intermedijera reakcije sa elektrodnom površinom.

Pokazano je da postoji korelacija između brzine reakcije (katalitičke aktivnosti) i energije adsorpcije ili jačine adsorpcione veze reaktanata ili

intermedijera, koja prati zavisnost tipa vulkanskih krivih kao što je pokazano na slici 1.10 [33].



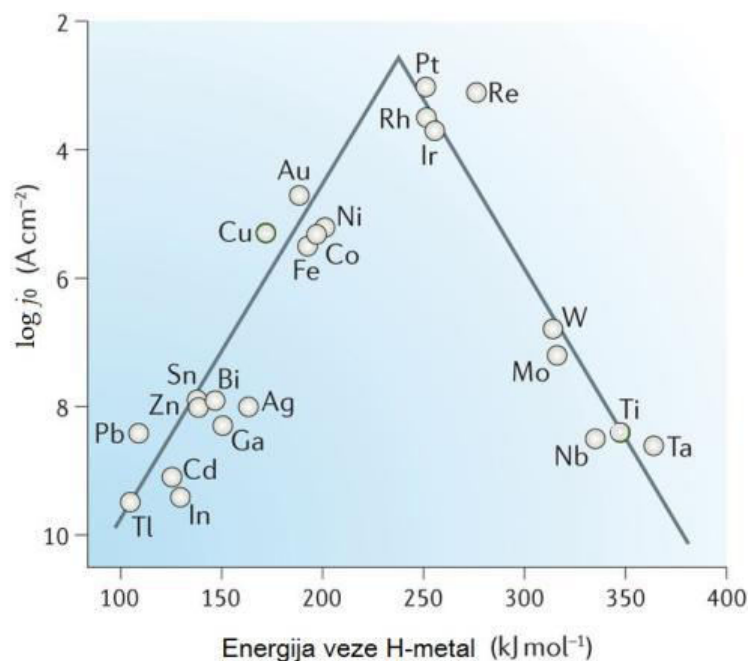
Slika 1.10. Tipičan izgled vulkanske krive u katalizi [34]

Katalitička aktivnost elektrodnog materijala je u direktnoj vezi sa sposobnošću da adsorbuje reaktante i reakcione intermedijere, što je u skladu sa dobro poznatim Sabatijeovim principom [35], [36] u heterogenoj katalizi. U prvom delu krive, brzina reakcije raste usled povećanja pokrivenosti aktivnih površinskih centara adsobovanim česticama. Maksimum krive se postiže pri optimalnoj pokrivenosti, i tada brzinu reakcije određuje brzina formiranja produkta. Do smanjenja ukupne brzine reakcije sa daljim povećanjem toplote adsorpcije dolazi zbog povećanja ukupne aktivacione energije usled snažnog vezivanja reaktanata i produkata reakcije koji se sporo uklanjaju sa površine desorpcijom [34].

Reakcija izdvajanja vodonika odigrava se na granici faza elektroda/elektrolit. Ovaj elektrodni proces uključuje više različitih stupnjeva, od kojih najsporiji među njima određuje ukupnu brzinu elektrohemijske reakcije. Prema Sabatijeovom principu adsorpciona veza između reaktanata, kvantitativno opisana entalpijom adsorpcije, mora imati optimalnu vrednost, tj.

ne sme biti ni prejaka ni preslaba, kako bi brzina formiranja produkata bila što veća [37].

Nakon postuliranja Sabatijeovog principa intezivirana su istraživanja vulkanskih krivih za različite elektrohemijske reakcije i katalitičke materijale. Za reakciju koja je od značaja za ovaj rad, tj. elektrohemijsku reakciju izdvajanja vodonika, vulkanska kriva predstavlja zavisnost logaritma gustine struje izmene ( $\log j_0$ ), koja je mera brzine elektrodne reakcije, od entalpije adsorpcije  $H_{ad}$  atoma (slika 1.11). Na ovoj vulkanskoj krivoj, najaktivniji prelazni metali se nalaze na njenom vrhu [38].



Slika 1.11. Gustina struje izmene u funkciji energije veze vodonik-metal na različitim metalima (Vulkanska kriva) [39]

Katalitička aktivnost različitih metala za reakciju izdvajanja vodonika je periodična funkcija atomskog broja u okviru tri periode prelaznih elemenata, gde je promena gustine struje mera date katalitičke aktivnosti. Na taj način je

kvalitativno uočeno, iz elektronskih konfiguracija spoljnjih ljuski različitih elemenata, da katalitička aktivnost prvo raste sa povećanjem broja d-elektrona i dostiže maksimum pri skoro popunjenoj d-orbitali. Pošto se popuni d-orbitala, katalitička aktivnost ima oštar pad prilikom popunjavanja s-orbitale sa jednim ili dva elektrona, a potom ponovo raste sukcesivnim dodavanjem elektrona u p-orbitalu. Elektronska raspodela d-metala na površine je ravnomernija i prilično homogena [40].

Kao što se može uočiti, na vrhu vulkanske krive se nalaze plemeniti metali. Zbog njihove skupe eksploatacije i primene nisu se pokazali kao dovoljno ekonomični za razvoj katalizatora baziranih na njima. Iz tog razloga istraživanja su okrenuta ka pronalaženju novih materijala koji će imati približnu ili jednaku katalitičku aktivnost kao i plemeniti, a u isto vreme će njihova primena biti znatno ekonomičnija i dostupnija. Najbolja rešenja do sada postignuta su kombinacijom dva ili više prelazna metala sa polupopunjenim *d*-orbitalama [41]–[48]. Osnovu za ovakva ispitivanja pružila je Brojerova teorija intermetalnih veza [49].

Brojerova teorija predviđa sinergijski efekat *d* elemenata sa hipo i hiper elektronskom konfiguracijom. Za elemente sa nesparenim elektronima različitih spinova u *d* orbitalama kažemo da imaju *hipo*-elektronsku konfiguraciju, dok *hiper*-elektronsku konfiguraciju imaju metali sa sparenim elektronima u *d* orbitalama. Sparivanjem ovih elemenata nastaje nova faza koja zauzima neku srednju elektronsku konfiguraciju i koja je uporediva sa konfiguracijom individualnih prelaznih metala. Uzimajući ovo u obzir, kao i to da *d* orbitale učestvuju u procesu adsorpcije reakcionog intermedijera (za HER to je  $H_{ads}$ ), očekivano je da legure dva ili više elemenata sa suprotnih stana vulkanske krive (slika 1.11) pokažu veću aktivnost nego što bi je pokazali pojedinačno. U pojedinim slučajevima moguće je da aktivnost ovakvih legura prevaziđe aktivnost plemenitih metala.

Realna primena ovog sinergijskog efekta u elektrolizi bazira se na modifikaciji površina elektroda od nikla ili nerđajućeg čelika legurama prelaznih metala. Metoda kojom se ove modifikacije postižu je najčešće elektrohemijsko taloženje prelaznih metala iz odgovarajućih kupatila za elektrodepoziciju [44], [45], [50]–[56]. U novije vreme u upotrebi je nova metoda koja podrazumeva direktno dodavanje metala (tzv. jonskih aktivatora, *j.a.*) u elektrolit, tokom samog procesa elektrolize [46], [57]. Ova metoda je nazvana *in situ* jonska aktivacija, i o njoj će biti više reči u daljem tekstu ovog rada.

### 1.7. *In situ* aktivacija

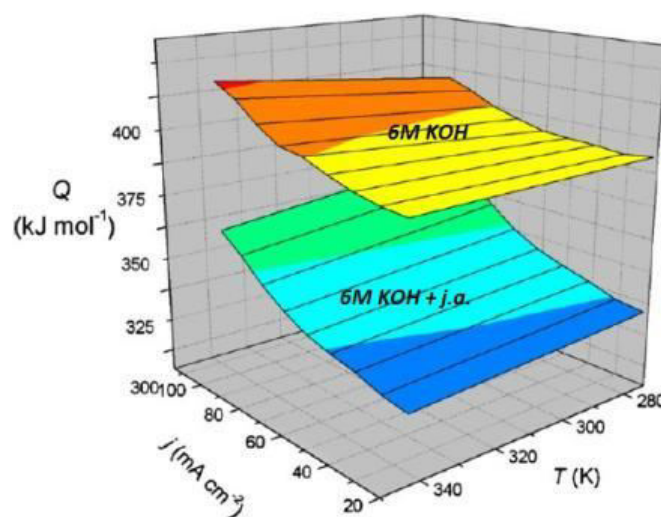
Metoda *in situ* aktivacije jedan od načina kojim je moguće poboljšati efikasnost elektrolitičkog procesa i značajno umanjiti probleme vezane za stabilnost i aktivnost elektroda u alkalnim elektrolizerima. Ogleda se u direktnom dodavanju u elektrolit željene kombinacije soli i kompleksa prelaznih metala. Ovako dodati kompleksi i soli *d*-metala u rastvoru disosuju na jone koji ispoljavaju katalitičke efekte, pa su stoga i dobili naziv jonski aktivatori (*j.a.*).

Kao što je i predviđeno Brojerovom teorijom i u praksi se pokazalo da kombinacija dva ili tri *d*-metala sa suprotnih strana vulkanske krive (slika 1.11) daje najbolje rezultate i stoga su najčešće korišćeni i ispitivani. Najviše ispitivane su kombinacije kompleksa molibdata, volframata, kobalta i amino kompleksi nikla [41], [46], [57], [58]. Upotreba ovih metala za katalitičke svrhe u alkalnoj elektrolizi, jedino je moguća u formi kompleksa i anjona, jer bi u slučaju upotrebe ovih metala u katjonskom obliku došlo do blokiranja elektrode usled taloženja njihovih hidroksida.

Prednost metode *in situ* aktivacije se ogleda u njenoj jednostavnosti. Nema potrebe za dodatnim aktiviranjem elektroda, kao što je to slučaj kod

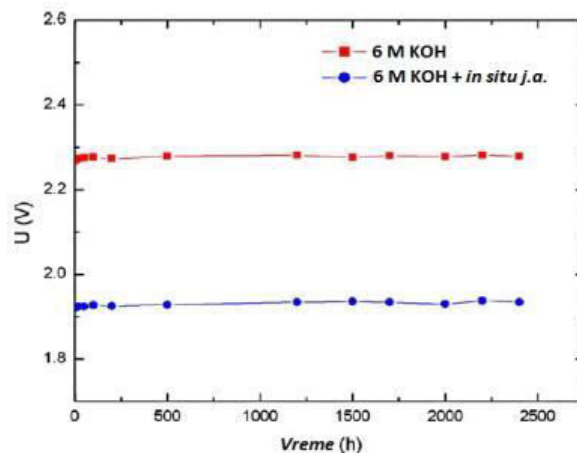


elektrodepozicije, pa je samim tim dosta ekonomičnija. Razvijenost elektroaktivne elektrodne površine sa velikim brojem aktivnih centara nastalih primenom ove metode znatno povećava efikasnost ukupnog procesa dobijanja vodonika, jer je prenos protona iz elektrolita do elektrodne površine moguć na dosta manjem nadnaponu, pa je i utrošak energije manji [59], [60]. U isto vreme, depozit nastao na elektrodama tokom *in situ* aktivacije prekriva eventualne nečistoće na samoj elektrodi i time dodatno pozitivno utiče na reakciju izdvajanja vodonika. Na slici 1.12 prikazan je dijagram potrošnje energije u reakciji izdvajanja vodonika sa i bez *in situ* dodatih dvokomponentnih jonskih aktivatora na bazi nikla i volframa, sa koga se jasno vidi značajno smanjenje utrošene energije za sistem koji sadrži jonske aktivatore [61].



Slika 1.12. Uporedni dijagram potrošnje energije za sisteme sa i bez *in situ* dodatih jonskih aktivatora (preuzeto i modifikovano sa [61])

Na slici 1.13 je prikazana dugoročna stabilnost elektrolizera sa prisutnim *in situ* dodatim jonskim aktivatorima uz vidno niži napon elektrolize.



Slika 1.13. Prikaz smanjenja napona elektrolize i dugoročna stabilnost elektrolizera sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima (preuzeto i modifikovano sa [61])

Na proučavanju mehanizma kojim jonski aktivatori utiču na poboljšanje katalitičke aktivnosti još uvek se intenzivno radi. Iako je ovaj mehanizam dosta složen, neophodno je detaljno ga ispitati i na taj način utvrditi kako dodatno poboljšati proces dobijanja vodonika u učiniti ga energijski još povoljnijim.

## 1.8. Tafelova analiza

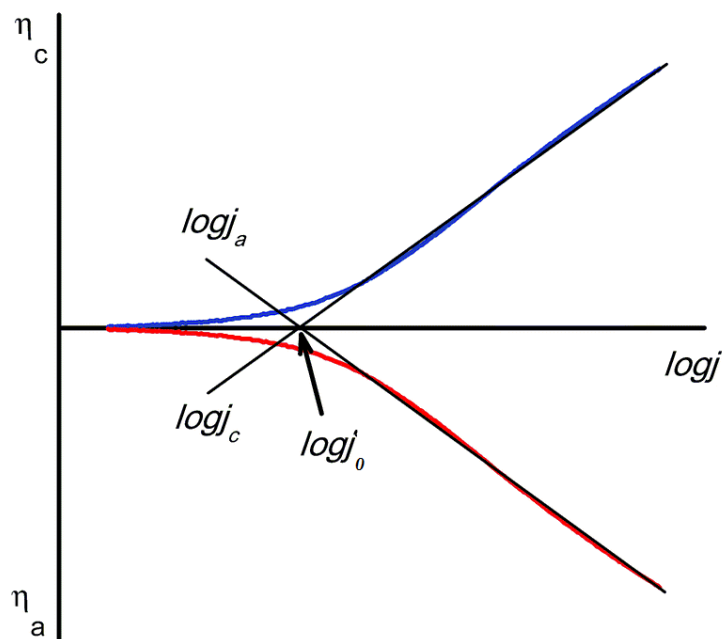
Odabir najpogodnijeg materijala za korišćenje kao katalizatora znatno je olakšan ukoliko su poznate njegove katalitičke osobine. Međutim, problem nastaje u trenutku kada je potrebno odabrati parametar na osnovu kog će se upoređivati različiti materijali. Najčešće korišćeni poredbeni parametri su gustina struje izmene,  $j_0$ , uz navođenje da je materijal na kome je  $j_0$  veće katalitički aktivniji, i nagib,  $b$ , Tafelove prave  $\eta = f(\log j)$  (poizšle iz zavisnosti  $\eta = a + b \cdot \log j$ ), koji je na identičnim nadnaponima obrnuto proporcionalan katalitičkoj aktivnosti.

Pomenuta zavisnost predstavlja Tafelovu jednačinu za ireverzibilni redoks proces (jednačina 27):

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (27)$$

U gornjoj jednačini Tafelov odsečak na ordinati je  $a = (2,303RT/\beta zF) \cdot \log j_0$ , gde je  $j_0$  – gustina struje izmene, a nagib Tafelove prave  $b = 2,303RT/\beta zF$ . Pomoću ovih izraza lako se dolazi do vrednosti gustine struje izmene i faktora simetrije  $\beta$  [19].

Na Slici 1.14 predstavljena je međuzavisnost struje i nadanapona ireverzibilnog redoks procesa izražena u tafelovskim koordinatama. Crvena i plava linija predstavljaju eksperimentalno dobijene krive, a tačka na osi  $\log j$  u kojoj se seku prave ekstrapolisane iz vrednosti visokih nadnapona predstavlja gustinu struje izmene, što znači da katodna i anodna komponenta struje postaju identične [19].



Slika 1.14. Tafelove prave jednostavnih elektrodnih reakcija (preuzeto i modifikovano iz [62])

Kao što je već pomenuto, parametri koji najčešće opisuju katalitičku aktivnost su  $j_0$  i  $\beta$ . Međutim vrlo je čest slučaj da ista elektrodna reakcija na dva različita materijala ima dve različite Tafelove prave, sa pomenutim parametrima koji međusobno mogu doći u koliziju. Iz tog razloga nekada je pogodno da se za opisivanje katalitičke aktivnosti nekog materijala Tafelov odsečak,  $a$ , tj. logaritam gustine struje izmene, uz pretpostavku da je primenjena gustina struje jednaka  $1 \text{ Acm}^{-2}$  ( $\log j = 0$ ).

## 1.9. Mehanizam i kinetika vodonične reakcije

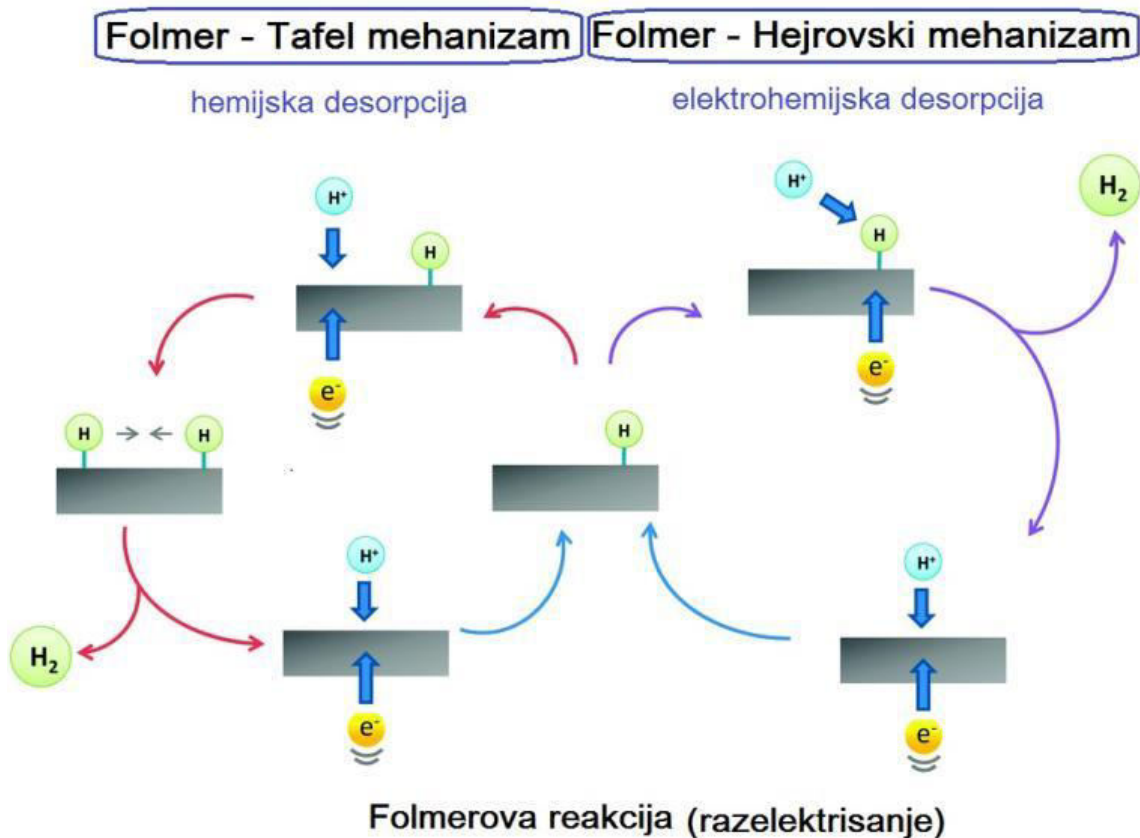
Reakcije na vodoničnoj i kiseoničnoj elektrodi su veoma značajne sa fundamentalnog i praktičnog – industrijskog stanovišta.

Elektroliza vodenih rastvora u cilju dobijanja vodonika je jedna od najzastupljenijih industrijskih procesa. Kinetika i mehanizam elektrodnog procesa vodonične elektrode, kao dela ovog procesa, detaljno su proučavani, prvenstveno sa ciljem uštede energije u industrijskoj elektrolizi.

Polarizacija elektrode za vreme katodnog razvijanja vodonika veoma zavisi od prirode i stanja elektrodne površine. Na izdvajanje vodonika u velikoj meri utiče morfologija, kao i čistoća elektrodne površine.

### *Stupnjevi u reakciji izdvajanja vodonika*

Razlozi zavisnosti potencijala izdvajanja vodonika od materijala elektrode postaju očigledni razmatranjem stupnjeva pri oslobađanju vodoničnih jona i stvaranju molekula vodonika, slika 1.15.



Slika 1.15. Šematski prikaz reakcije izdvojanja vodonika (preuzeto i modificirano iz [63])

Pre nego što hidratizovani vodonikov jon iz nekog vodenog rastvora elektrolita bude oslobođen i dehidratizovan, on mora da dođe u neposrednu blizinu katodne površine kombinacijom jonske migracije, difuzije i konvekcije. Konačni stupanj u procesu razvijanja molekula vodonika je rekombinacija adsorbovanih vodoničnih atoma u parove koji čine molekule. Alternativni završni stupanj je onaj u kome se jon oslobađa na površini elektrode skoro potpuno pokrivenoj adsorbovanim vodonikovim atomima [19].

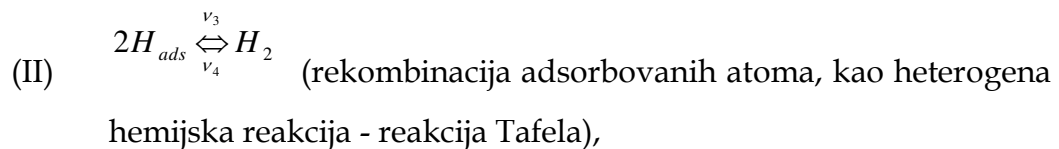
Sumarna elektrodna reakcija redukcije vodonika je:



Oba elektrona ne učestvuju istovremeno u reakciji. Prema dosadašnjim saznanjima, polazni stupanj je reakcija elektrosorpcije atoma vodonika uz razelektrisanje protona u alkalnim rastvorima:



Adsorbovani atomi vodonika se uklanjaju uz nastanak molekula gasa po jednom od sledećih reakcionih stupnjeva:



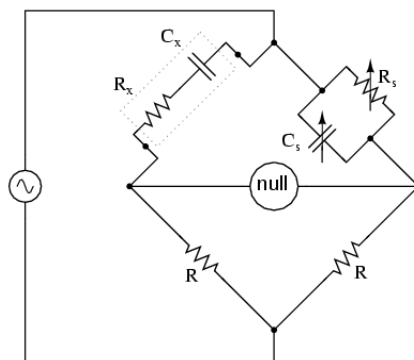
Stupanj II predstavlja čisto hemijsku reakciju rekombinacije adsorbovanih atoma, dok stupanj III uključuje drugi stupanj prenosa elektrona [19]. Sa  $\nu$  su obeležene različite brzine reakcija.

U odnosu na razložene stupnjeve elementarnih reakcionih puteva, ukupnu elektrodnu reakciju katodnog izdvajanja vodonika daje bruto stehiometrijska relacija data jednačinom (28). Katodno izdvajanje vodonika se, dakle, odvija posredstvom dva uzastopna stupnja preko jednog od dva reakciona mehanizma: Volmer-Hejrovskog ili Volmer-Tafelovog. Ako je neka od gornjih reakcija u datim uslovima spori stupanj, preostale reakcije su u stanju kvazi ravnoteže [64], [65].

## 1.10. Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS)

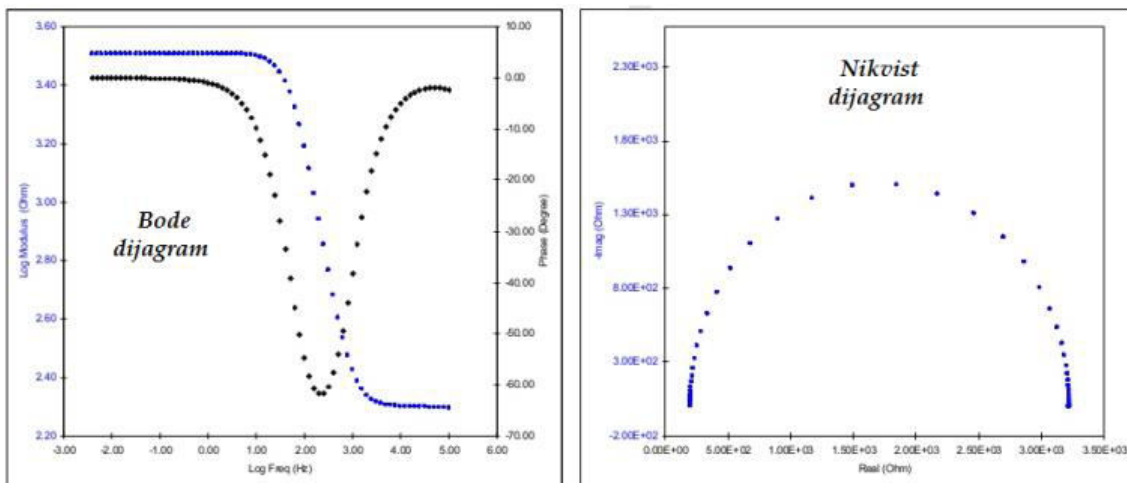
Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) je elektroanalitička tehnika koja se koristi za proučavanje različitih elektrohemijskih procesa, a najčešće za ispitivanje elektrodne kinetike [66]. Zasniva se na merenju impedanse elektrode pomoću sinusoidne naizmenične struje male amplitude (do 10 mV) različitih frekvencija. Zatim se na osnovu eksperimentalno određene zavisnosti impedanse od frekvencije određuju elementi ekvivalentnog kola elektrode [19]. Drugim rečima, ovom tehnikom se pomoću potencioštata kroz ćeliju propušta pobudni signal naizmenične struje poznate amplitude i frekvencije, a potom se meri rezultujući signal koji je fazno pomeren u odnosu na pobudni [66].

Impedansa je kompleksan broj:  $Z = Z_{re} + iZ_{im}$  i predstavlja otpor protoku elektrona ili struje, odnosno to je mera sposobnosti sistema da spreči protok struje, i može se izraziti preko ovako definisanog kompleksnog broja koji uključuje realnu ( $Z_{re}$ ) i imaginarnu komponentu ( $Z_{im}$ ) [67]. Na slici 1.16 je prikazano uobičajeno kolo koje se koristi za EIS test [68].



Slika 1.16. Izgled kola za merenje impedanse elektrohemijskom impedansnom spektroskopijom (EIS) [68]

Izmereni podaci se obično prikazuju u dijagramima dva tipa: Nikvist/Argand (od engleskog *Nyquist/Argand*) dijagramima i Bode dijagramima. Nikvist dijagram predstavlja grafički prikaz kompleksnih brojeva u Argandovoj ravni, kod koga se na  $x$ -osi prikazuje realni, a na  $y$ -osi imaginarni deo kompleksnog broja (impedanse), slika 1.19. Na Bode dijagramima se simultano prikazuju dve vrste zavisnosti: fazne razlike ( $\phi$ ) stujnog odziva sistema u odnosu na pobudni naponski signal od logaritma frekvencije ( $\phi = f(\log\omega)$ ) i logaritma amplitude impedanse od logaritma frekvencije ( $\log |Z(\omega)| = f(\log\omega)$ ), slika 1.17 [69].



Slika 1.17. Tipičan izgled EIS dijagrama (preuzeto i modifikovano sa [www.gamry.com](http://www.gamry.com))

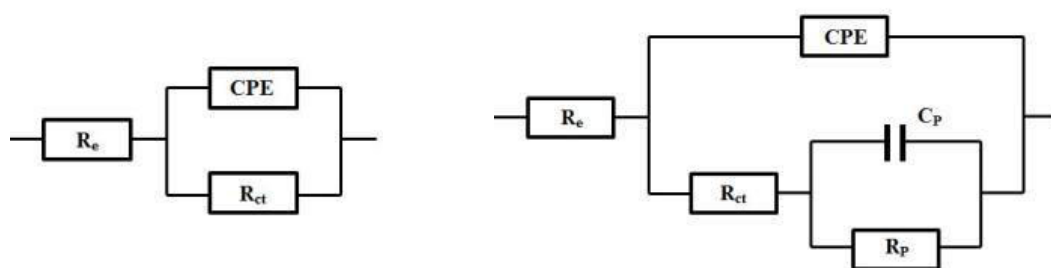
Eksperimentalni podaci o impedansi mogu biti simulirani fitovanjem metodom nelinearnog najmanjeg kvadrata, a interpretiraju se upotrebom elemenata ekvivalentnih kola (tzv. modelovanje ekvivalentnog kola) [68], [70], [71].

Ekvivalentna kola se tradicionalno upotrebljavaju u modelovanju podataka AC impedanse [72]. Ekvivalentno kolo je električno kolo sa istim impedansnim spektrom kao što je eksperimentalno dobijeni. Vrednosti i pozicija elementa kola u idealnom slučaju bi trebalo da predstavljaju fizičke



osobine ispitivanog sistema ili pojave. Promene u vrednostima elemenata ovakvog kola doprinose razumevanju odgovora ispitivanog sistema [66].

Za ispitivanje kinetike elektrodne reakcije izdvajanja vodonika najčešće se koriste dva tipa ekvivalentnog električnog kola, Randlesovo i Armstrongovo ekvivalentno kola (slika 1.18) sa stalnim faznim elementom (CPE - Constant Phase Element) [73], [74]. Tako da su i u ovom radu podaci dobijeni primenom EIS tehnike interpretirani pomoću ova dva kola.



Slika 1.18. Randlesovo (levo) i Armstrongovo (desno) ekvivalentno električno kolo (preuzeto iz [69])

### 1.11. Lasersko zračenje

**LASER** (eng. *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) - pojačanje svetlosti pomoću stimulisane emisije zračenja.

Laseri su sistemi u kojima se pojava stimulisane emisije ostvaruje putem inverzne naseljenosti energetske nivoa. Osnovna prednost laserskog zračenja u odnosu na druge izvore svetlosti je njegova jedinstvenost u pogledu karakteristika samog zračenja: *monohromatičnost* (ista talasna dužina tj. laserski snop ima tačno određenu frekvenciju), *prostorna usmerenost* (niska divergencija, malo širenje laserskog snopa, izuzetno paralelan snop), *intenzivnost / intenzitet*

(ogromna snaga po jedinici) i *koherentnost* (svi fotoni laserskog snopa su u fazi, odnosno amplituda oscilacija i talasna dužina oscilacija su identične i uvek u fazi) [75].

Teorijska istraživanja interakcije laserskog zračenja sa materijom započela su neposredno posle pojave prvih lasera (sredinom XX veka), a posebno su intezivirana u poslednjih 20-ak godina. U cilju provere teorijskih modela urađen je veliki broj eksperimenata koji su omogućili da laseri nađu svoj put do konkretne tehnološke primene. Prvu primenu laseri su našli u mašinskoj industriji dok je danas njihova primena brojna i raznovrsna, primenjuju se u optičkoj industriji, elektronici, hirurgiji, vojnom kompleksu kao i u mnogim drugim oblastima [76]. U okviru ove teze posebna pažnja će biti posvećena primeni lasera u proizvodnji vodonika putem elektrolize vodenog rastvora.

Različiti fizičko-hemijski procesi karakterišu interakciju laserskog zračenja sa materijom u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju. Posledice ove interakcije zavise od uslova pri kojima se procesi odvijaju i od osobina samog materijala na koje lasersko zračenje deluje. Variranjem uslova i parametara lasera moguće je postići željenu modifikaciju materije kroz izmenu hemijske površine materijala, njegove morfologije i kristalne strukture [77].

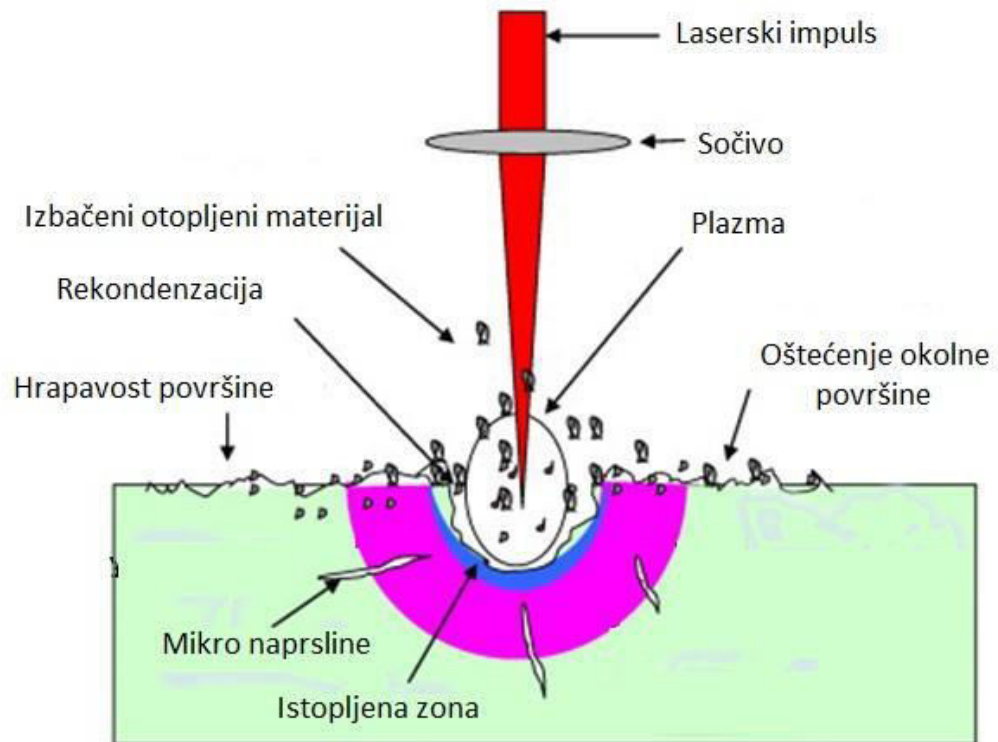
#### **1.11.1. Interakcija laserskog zračenja sa površinom čvrstog tela**

Kao što je već pomenuto interakcija energetskog snopa laserskog zračenja sa površinom čvrstog tela praćena je specifičnim promenama koje zavise od vrste i karakteristika upadnog snopa, kao i od osobina čvrstog tela.

Najvažniji parametri laserskog snopa koji određuju nastale promene u čvrstom telu su: energija upadnog snopa ( $E_0$ ), upadni ugao između snopa i

normale na meti ( $\theta$ ) i vreme ozračivanja ( $\tau$ ). Vrste i veličine promena u čvrstom telu (meti) izazvanih laserskom interakcijom zavise od mase atoma mete ( $m$ ), energije veze atoma u kristalnoj rešetki ( $U_0$ ), temperature mete ( $T$ ) i specifičnih uslova na površini mete [78]. Tokom interakcije elektromagnetnog zračenja sa čvrstom metom mogu nastati radijaciona oštećenja u kristalnoj rešetki koja obuhvataju stvaranje vakancija i intersticija, strukturne promene koje čine amorfizaciju mete i rekristalizaciju u zoni sudara, promene hemijskog sastava mete usled različite brzine rasprašivanja komponenti mete, promene topografije na površini mete izazvane erozijom i redepozicijom [79], [80].

Interakcija laserskog zračenja sa čvrstom metom zavisi i od talasne dužine, da li je u pitanju kontinualno ili impulsno zračenje, vremenskog oblika laserskog impulsa i vrste ozračene mete [79]. Fizički fenomeni koji prate interakciju laserskog zračenja sa čvrstom metom su prilično složeni i još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni. Mogu se podeliti na apsorpciju zračenja, desorpciju čestica sa površine, zagrevanje, topljenje, razvijeno isparavanje i obrazovanje plazme [80]. Apsorbovano zračenje izaziva zagrevanje, topljenje i isparavanje materijala. Nakon dostizanja temperature topljenja,  $T_M$ , entalpiju topljenja mora obezbediti laserski snop. Kretanje istopljenog materijala je značajan fizički proces koji je prisutan prilikom različitih procesa laserske obrade materijala. Prilikom laserskog legiranja, kretanje istopljenog materijala je izazvano gradijentom površinskog napona. Tokom ablacije (odstranjivanja materijala sa površine), istopljeni materijal se uklanja iz sistema pomoću gasnog mlaza (*gas jet*), odnosno pritiska plazme [80]. Na slici 1.19 je dat šematski prikaz interakcije nanosekundnog laserskog zračenja sa površinom čvrstog tela.



Slika 1.19. Šematski prikaz interakcije nanosekundnog lasera sa čvrstom metom (preuzeto i modificovano sa [81])

U okviru ove teze ispitivani su uticaji interakcije impulsnog nanosekundnog ugljendioksidnog lasera sa Co-Mo depozitom na niklenoj elektrodi u cilju istraživanja mogućnosti primene laserske modifikacije elektrode za korišćenje u alkalnim elektrolizerima.

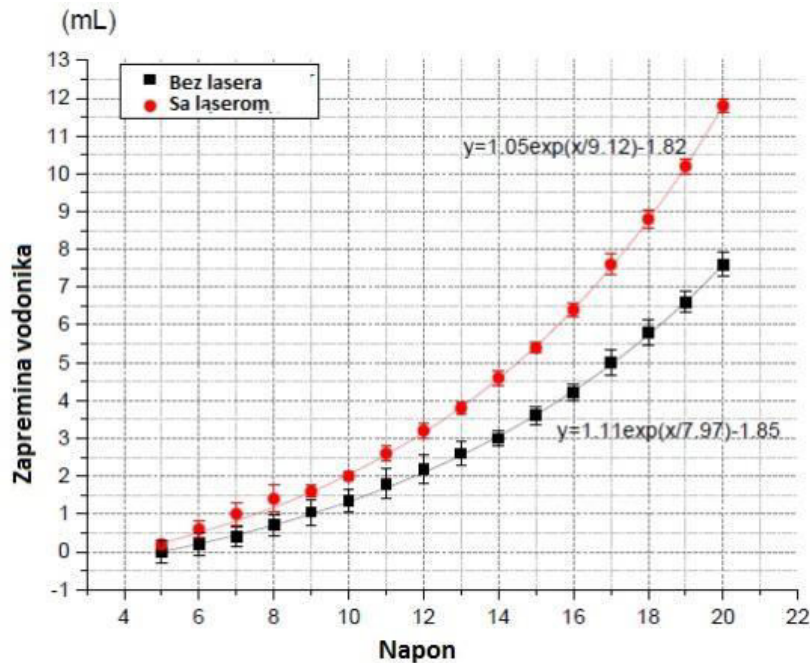
### 1.11.2. Primena laserskog zračenja u elektrolizi

Interakcija laserskog zračenja sa materijom u tečnom stanju, naročito sa vodom i vodenim rastvorima, od velikog je značaja za primenu u mnogim naučnim i industrijskim granama.

Efekti dejstva laserskog zračenja na vodu u velikoj meri zavise od intenziteta upotrebljenog zračenja. Kada je intenzitet zračenja niži od praga za proboj glavni efekti su koherentno (elastično) rasejanje, auto-fokusiranje, zagrevanje i stvaranje kvazi slobodnih elektrona putem fotolize. Pri dovoljno visokoj energiji, interakcija laserskog zračenja može izazvati seriju procesa (multi-fotonska ekscitacija, inverzno zakočno zračenje, elektron sudarna ekscitacija) koji dovode do proboja u tečnosti i stvaranja plazme [82].

Kao što je već ranije pomenuto konvencionalne metode za proizvodnju vodonika, koje ispunjavaju standarde održivog razvoja u industrijskoj primeni, uključuju hemijske i elektrohemijske procese. Poslednjih godina veliki broj istraživanja je fokusiran na unapređivanje ovih procesa sa ciljem što brže i energijski manje zahtevne proizvodnje. Jedan od pravaca kojim se krenulo je ispitivanje mogućnosti postizanja efikasnije proizvodnje vodonika putem ozračivanja rastvora elektrolita spoljašnjim izvorom svetlosnog zračenja tokom procesa elektrolize. U dosadašnjim istraživanjima korišćeni su različiti izvori svetlosti uključujući infracrvenu svetlost [83]–[85], vidljivu svetlost [86], [12] i UV zračenje [87]. Rezultati su pokazali da je primenom svetlosnog zračenja znatno ubrzana proizvodnja vodonika, što se može objasniti olakšanom disocijacijom molekula vode zahvaljujući istezanju O-H veze. Detaljnija razmatranja ovih efekata mogu se pronaći u radovima Rozenkvasa [85] i Krima [88].

Direktnom ozračivanju rastvora elektrolita vidljivim izvorima svetlosti se tek prethodnih par godina posvetilo više pažnje. U radovima Bidina i saradnika [12], [89], [90] ispitivan je uticaj direktnog laserskog zračenja, talasnih dužina iz vidljive oblasti spektra, na ubrzavanje prenosa naelektrisanja i proizvodnju vodonika. Na slici 1.20 je prikazan pozitivan efekat ozračivanja rastvora elektrolita infracrvenim laserskim zračenjem.



Slika 1.20. Dijagram prosečne zapremine izdvojenog vodonika pri primeni različitih vrednosti napona bez i sa laserskim ozračivanjem (preuzeto i modifikovano sa [91])

Dosadašnja istraživanja su obuhvatala ozračivanje elektrolita na bazi soli, najčešće NaCl i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gde su dobijeni pozitivni rezultati po pitanju proizvedene količine vodonika u prisustvu laserskog zračenja. Međutim, ispitivanja vezana za direktno ozračivanje rastvora elektrolita u sistemima koji imitiraju industrijske uslove, tj. alkalni elektrolit visoke koncentracije i elektrode napravljene od čistog nikla nisu do sada sprovedena.

U cilju ispitivanja mogućnosti primene laserskog zračenja u industrijskim uslovima alkalne elektrolize u okviru ove teze merena je količina izdvojenog vodonika tokom direktnog ozračivanja rastvora elektrolita laserskim snopom talasne dužine 532nm pri različitim gustinama struje. Kao elektrolit korišćen je 6M KOH, a za katodu i anodu su korišćene elektrode od čistog nikla (industrijski standard). Rezultati dobijeni u ovim eksperimentima prikazani su u narednim poglavljima.

## 2. PREDMET I CILJ ISTRAŽIVANJA

Iako je vodonik najrasprostranjeniji element u svemiru, on se na Zemlji ne može naći u čistom stanju. Za njegovu proizvodnju neophodna je primena tzv. primarnog izvora energije. U cilju očuvanja životne sredine, tehnologija dobijanja vodonika primenom obnovljivih izvora energije i vode kao neograničenog resursa nalazi se u fokusu istraživanja i razvoja već duži period. Proces dobijanja vodonika koji je ekološki prihvatljiv i zadovoljava sve predušlove održivog razvoja je svakako elektroliza vode. Elektrolitički proces razlaganja vode je tehnološki veoma jednostavan i vodonik dobijen ovim putem je vrlo visoke čistoće, oko 99,99%, što je bitan predušlov za njegovo dalje korišćenje u procesu konverzije njegove hemijske energije u električnu [22]. Višedecenijsko potiskivanje ove metode na račun drugih, povezano je sa velikim utroškom energije potrebne za proizvodnju vodonika (oko 4,5 do 5 kWh/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> u industrijskim elektrolizerima). Poslednjih godina razvoj u oblasti elektrolize vodi ka povećanju efikasnosti procesa kroz smanjenje inicijalnih troškova proizvodnje i smanjenje utroška i gubitka energije [2,3]. Svako poboljšanje u smislu povećanja efikasnosti elektrolitičkog procesa veoma je važno i sa naučnog i sa praktičnog gledišta.

Primarni cilj ove doktorske disertacije je analiza katalitičke aktivnosti *in situ* dodatih trokomponentnih sistema Zn-Co-Mo, Ni-Cu-Mo i Ni-Zn-Mo za reakciju izdvajanja vodonika u procesu alkalne elektrolize. U posmatranim sistemima proučavan je mehanizam reakcije izdvajanja vodonika (HER, *eng. hydrogen evolution reaction*) pri različitim eksperimentalnim uslovima: širokom temperaturskom opsegu i različitim primenjenim gustinama struje. Ispitivana je zavisnost potrošnje energije pri *in situ* aktivaciji u odnosu na koncentraciju jonskih aktivatora, radne temperature i gustine.

Rezultat istraživanja treba da pokaže bolju aktivnost ispitivanih katalitičkih materijala za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na komercijalno dostupne.

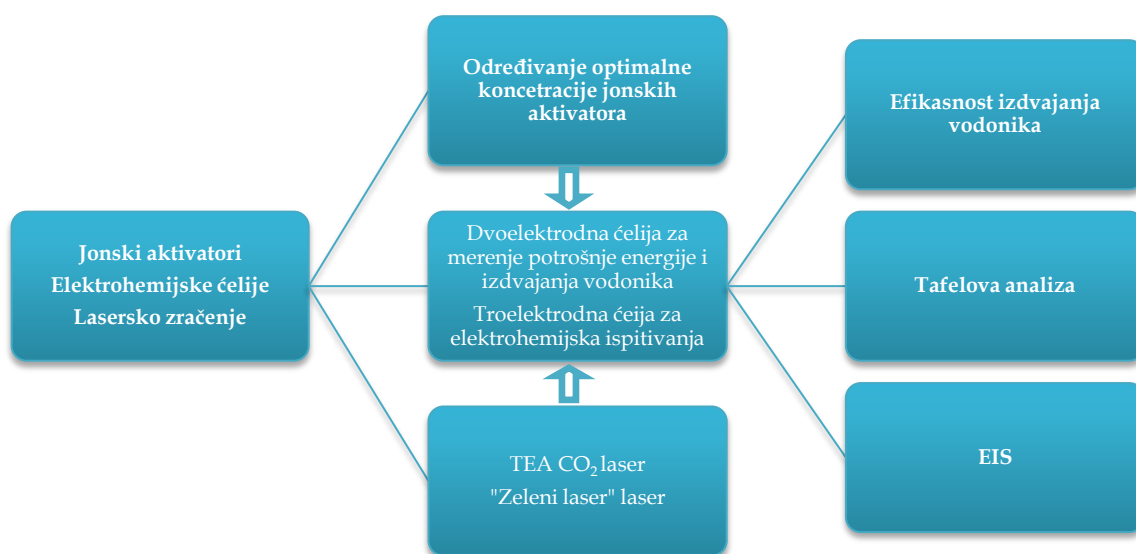
Elektrohemijski su kataložene legure na bazi Co i Mo pri različitim eksperimentalnim uslovima i laserski su modifikovane primenom TEA CO<sub>2</sub> lasera. Ispitivan je efekat koji lasersko zračenje ima na morfologiju i sastav elektrohemijski nataloženih elektroda, kao i aktivnost laserski modifikovanih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika.

Ispitivan je i uticaj interakcije standardnog elektrolita i laserskog zračenja talasne dužine 532 nm (tzv. zelenog lasera), tokom samog procesa elektrolize, na količinu izdvojenog vodonika pri različitim eksperimentalnim uslovima.



### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Radi postizanja zadatih ciljeva istraživanja u okviru ove teze korišćeno je nekoliko eksperimentalnih i analitičkih tehnika. U nastavku ovog poglavlja biće opisane eksperimentalne postavke, aparatura i analitičke metode korišćene u istraživanju. Metodologija rada je sumirana i prikazna na slici 3.1 .



Slika 3.1 Metodologija istraživanja

### 3.1. Elektrohemijske ćelije

Ispitivanje uticaja jonskih aktivatora i laserskog zračenja na proces alkalne elektrolize vode u vidu merenja potrošnje energije i efikasnosti elektrolitičkog procesa vršena su u elektrohemijskim ćelijama posebno dzajniranim da zadovolje potrebe eksperimenata. Eksperimenti i ćelije koje su korišćene za potrebe ovog rada mogu se podeliti u četiri grupe:

- elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja uticaja jonskih aktivatora (NiZnMo, NiCuMo, ZnCoMo) na ponašanje strujno naponske krive.
- elektrolitička ćelija za ispitivanje potrošnje energije u osnovnom elektrolitu (6M KOH) i pri dodatku jonskih aktivatora.
- klasična troelektrodna ćelija za elektrohemijska ispitivanja u različitim temperaturnim opsezima.
- elektrolitička ćelija za direktno lasersko ozračivanje elektrolita.

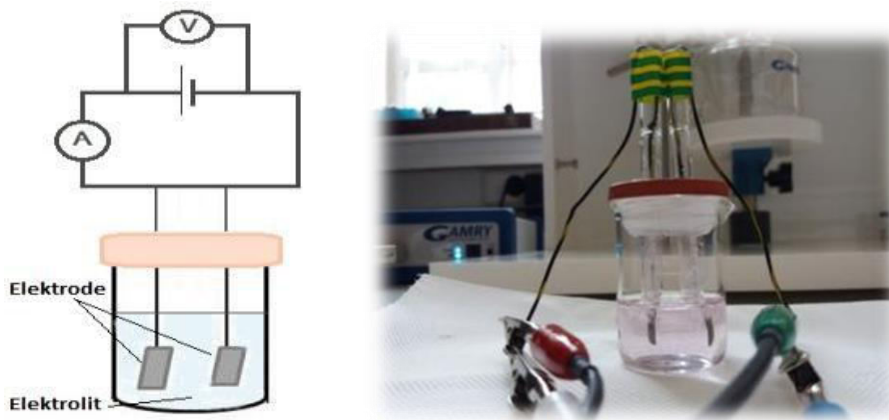
Sve korišćene ćelije su konstruisane i napravljene u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

#### 3.1.1. Elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja

Uticaj jonskih aktivatora na ponašanje polarizacionih krivih (zavisnost gustine struje od potencijala elektrode) ispitivan je u dvoelektrodnoj staklenoj ćeliji, cilindričnog oblika i zapremine 15 cm<sup>3</sup>. Kao elektrode korišćene su pločice površine 0,5 cm<sup>2</sup>, napravljene od nikla visoke čistoće (99,9%). Po jedna strana na svakoj elektrodi izolovana je pomoću lepka velike izdržljivosti kako bi bilo omogućeno da samo naspramne strane elektroda budu aktivne za izdvajanje vodonika i kiseonika. Aktivne površine elektroda su pre svakog seta merenja čišćene i pripremane. Postupak pripreme je najpre podrazumevao poliranje

polir papirom granulacije 800 i 2000, nakon čega je sledio hemijski tretman uranjanjem elektroda u vodeni rastvor  $\text{HNO}_3$ , molskog odnosa 2:1, tokom 2 minuta i potom ispranje dejonizovanom vodom i etanolom.

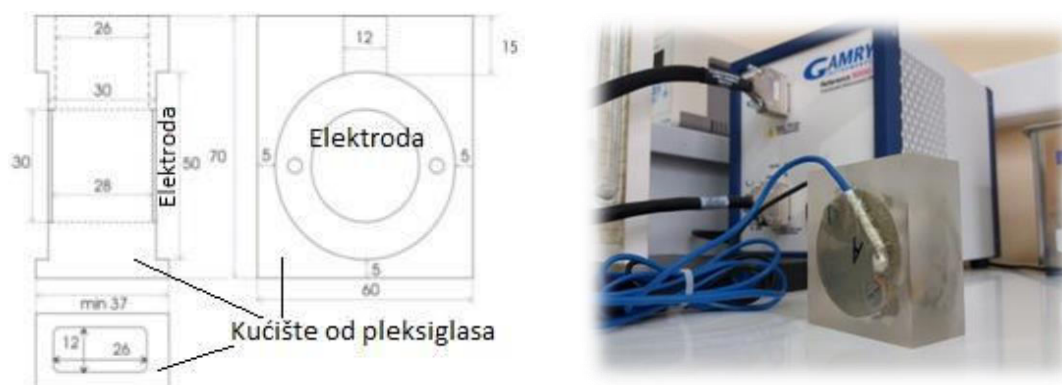
Snimanje polarizacionih krivih za standardni rastvor elektrolita (6M KOH) i elektrolita pri dodatku različitih koncentracija jonskih aktivatora vršena su pomoću potencioštata/galvanostata Gamry 750G i 1000E (*Gamry Instruments*). Polarizacione krive su snimane na sobnoj temperaturi (298K) galvanostatskom tehnikom, pri čemu je za zadate gustine struje (10, 50 i 100  $\text{mAcm}^{-2}$ ) meren uspostavljeni napon između elektroda. Sva preliminarna merenja vršena su sa ciljem određivanja optimalnog odnosa koncentracija jonskih aktivatora za *in situ* aktivaciju. Na slici 3.2. je predstavljena šema i fotografija dvoelektrodne elektrolitičke ćelije korišćene za preliminarna ispitivanja.



Slika 3.2. Šematski prikaz i fotografija elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja

### 3.1.2. Elektrolitička ćelija za merenje potrošnje energije

Merenja ukupne potrošnje energije prilikom elektrolitičkog dobijanja vodonika vršena su u elektrolitičkoj ćeliji specijalno konstruisanoj da zadovolji potrebe eksperimenta. Ova ćelija se sastoji od elektroda u obliku diska naspramno postavljenih u kućištu od pleksiglasa i dobro zadihtovanih, kako elektrolit ne bi isticurio tokom eksperimenta (slika 3.3). Elektrode su tačno definisanih površina ( $6,81 \text{ cm}^2$ ) i napravljene od nikla visoke čistoće (99,9%). Pre svakog merenja one su tretirane mehaničkim i hemijskim putem, što je detaljno opisano u prethodnom odeljku.



Slika 3.3. Šematski prikaz (gore levo - pogled sa strane, gore desno – pogled spreda i dole levo – pogled odozgo) i fotografija elektrolitičke ćelije za merenje potrošnje energije pri elektrolitičkom procesu (preuzeto i modifikovano sa [69] i [92])

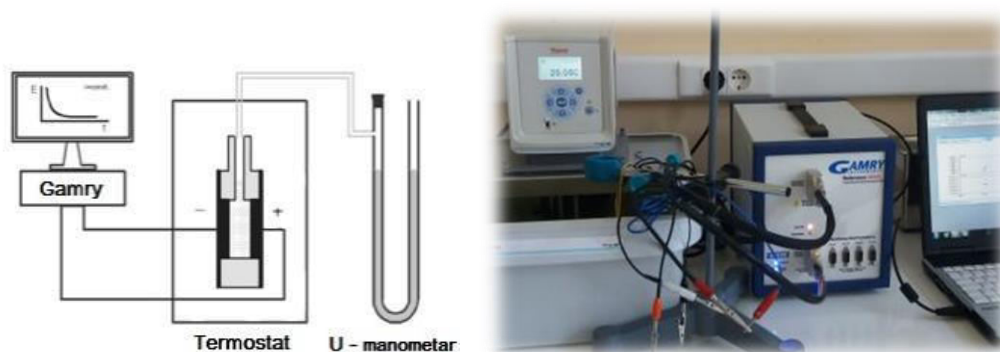
Eksperimenti merenja potrošnje izvođeni su uz pomoć Potencijostata/galvanostata Reference 3000 i 750G (Gamry Instruments). U galvanostatskom režimu zadavana je gustina struje u opsegu od 10 do  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  i meren uspostavljeni napon, kao i vreme koje je potrebno da gasna smeša izdvojenih vodonika i kiseonika ispuni određenu zapreminu vodenog U-manometra koja je preračunata da odgovara 1 mol vodonika.

Utrošenu energiju u elektrolitičkom procesu možemo izračunati na osnovu poznatih vrednosti napona na elektrodama, ukupne struje koja prolazi kroz elektrolit i vremena potrebnog za izdvajanje vodonika:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (29)$$

gde je  $Q$  potrošnja energije u  $\text{J mol}^{-1}$ ,  $U$  ukupan napon elektrolize u V, odnosno razlika potencijala katodne i anodne reakcije i pada napona kroz elektrolit,  $I$  ukupna struja u A,  $t$  vreme u sekundama za koje se razvije 1 mol vodonika.

Sva merenja su rađena pri industrijskim uslovima (visoke temperature i gustine struje). Čelije su termostatirane primenom ultratermostata (Thermo Scientific Haake). U ovom eksperimentu korišćene su koncentracije jonskih aktivatora (Ni-Cu-Mo i Ni-Zn-Mo) koje su dale najbolje rezultate u prethodnim, preliminarnim, ispitivanjima. Kao poredbena mera za određivanje efikasnosti procesa korišćeni su rezultati merenja potrošnje energije standardnog 6M rastvora KOH. Šematski prikaz i fotografija eksperimentalne opreme dati su na slici 3.4.

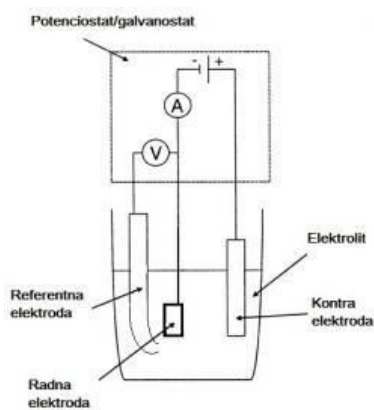


Slika 3.4. Šema i fotografija eksperimenta za merenje potrošnje energije [69]

### 3.1.3. Elektrohemijska merenja

Za elektrohemijska ispitivanja korišćena je klasična troelektrodna ćelija napravljena od vatrostalnog stakla sa dvostrukim zidom pogodnim za termostatiranje, posebnim odeljcima za referentnu i kontra elektrodu i dodatnom cevčicom za uvođenje gasa u elektrolit, slika 3.5. Kao referentna elektroda u merenjima korišćena je Hg/HgO elektroda u 6M KOH. Pt mrežica znatno veće površine u odnosu na ispitivane radne elektrode korišćena je kao kontra elektroda. Radne elektrode su pravljene od Ni visoke čistoće, 99,9%, i pre svakog eksperimenta njihova površina je tretirana mehaničkim i hemijskim putem (detaljno opisano u poglavlju 3.1.1.), kako bi se obezbedio neophodan stepen čistoće.

Ćelija je termostatirana sa tačnošću temperature  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  primenom ultratermostata (Thermo Scientific Haake).



Slika 3.5. Šema troelektrodne ćelije i uređaja za snimanje I-E krivih (levo) i fotografija troelektrodne ćelije korišćene u ovom radu (desno)

Kako bi se smanjio omski otpor elektrolita i time smanjio progresivan rast Tafelove prave u oblasti graničnih struja pri merenju nadnapona, referentna elektroda je preko Luginove kapilare spojena sa delom u kome se nalazi radna elektroda [19]. Pre svakog elektrohemijškog merenja, u cilju uklanjanja prisutnog rastvorenog kiseonika, elektrolit u ćeliji je 30 minuta kontinuirano prodivavan čistim azotom. Čist azot je u toku merenja propušan iznad površine elektrolita kako bi se sprečilo rastvaranje kiseonika iz vazduha.

Uticaj jonskih aktivatora i njihovih koncentracija na elektrokatalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika, ispitivan je praćenjem Tafelovog nagiba ( $b_c$ ), gustine struje izmene ( $j_0$ ), nadnapona neophodog za uspostavljanje konstantne brzine proizvodnje vodonika.

Sva elektrohemijška merenja (kvazi-potenciostatska i galvanostatska) izvršena su instrumentima *Gamry G 750 potentiostat/galvanostat/ZRA* i *Gamry Reference 3000 Potentiostat/galvanostat/ZRA*.

Polarizacione krive za ispitivanje uticaja aktivatora na bazi Zn-Co-Mo i Ni-Zn-Mo na kinetiku vodonične reakcije snimane su promenom elektrodnog potencijala u opsegu od -1,40 V do -0,8 V i od -1,15 V do -0,75 V, respektivno, u odnosu na Hg/HgO referentnu elektrodu brzinom od  $1\text{mVs}^{-1}$ . Korišćena je „current interrupt“ metoda za korekciju pada vrednosti potencijala kroz elektrolit. Snimanje impedansnih spektara vršeno je u opsegu frekvencija od 0,1 Hz do 100 kHz, uz upotrebu naizmeničnog signala amplitude 10 mV superponiranog na konstantnu vrednost nadnapona u opsegu od -20 mV do -250 mV. Pre svakog merenja radna elektroda je kondicionirana 15 s na konstantnom potencijalu. Temperatura rastvora u elektrohemijškoj ćeliji je varirana između 298K i 343K.

Za ispitivanje uticaja laserske modifikacije prevlaka Co-Mo na kinetiku vodonične reakcije na svim testiranim elektrodama se najpre na konstantnoj gustini struje od  $j = -300\text{ mA cm}^{-2}$  odvijala reakcija izdvajanja vodonika u

trajanju od 1200 s (1. korak), zatim je elektrodi zadana konstantna vrednost potencijala na kome je gustina struje za izdvajanje vodonika bila negativnija od  $-300\text{mAcm}^{-2}$  u trajanju od 800 s (2. korak), a tek onda su snimane polarizacione krive, brzinom promene potencijala od  $1\text{ mVs}^{-1}$  počev od potencijala primenjenog u 2. koraku do vrednosti od približno  $-1,10\text{ V}$  (3. korak). Polarizacione krive su snimane uz korekciju za pad napona kroz elektrolit ("current interrupt" tehnikom) [69].

Impedansni spektri su snimljeni u opsegu frekvencija od  $0,1\text{ Hz}$  do  $100\text{ kHz}$ , na nadnaponima od  $-20\text{ mV}$  do  $-200\text{ mV}$ . Amplituda naizmeničnog signala je bila  $10\text{ mV}$ . Rastvor u elektrohemijskoj ćeliji se nalazio na sobnoj temperaturi,  $298\text{K}$ .

### 3.2. Jonski aktivatori

U okviru ove teze rađeni su eksperimenti sa kombinacijama kompleksa i soli prelaznih metala, kao jonskih aktivatora, rastvorenih u osnovni rastvor elektrolita. Korišćene su različite koncentracije *tris*-(etilendiamin)-nikl(II) hlorid dihidrata ( $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), *tris*-(etilendiamin)-kobalt(III) hlorida ( $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ ), kalijum bakar(II)-oksalata ( $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})]$ ), cink hlorida ( $\text{ZnCl}_2$ ) i natrijum molibdata ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Kao osnovni elektrolit u svim eksperimentima korišćen je **6M KOH**, uvek sveže napravljen rastvaranjem čistog KOH u dejonizovanoj vodi.

Sastavi elektrolita korišćenih u eksperimentima kojima je detaljno ispitan uticaj jonskih aktivatora prikazani su u Tabelama 3.1 i 3.2.



Tabela 3.1. Koncentracije jonskog aktivatora kompleksa nikla ( $[Ni(en)_3]Cl_2$ ), bakra ( $K_2[Cu(ox)]$ ) i soli molibdena ( $Na_2MoO_4$ ) dalje u tekstu označavano kao **Ni-Cu-Mo**, rastvorenih u 6M KOH.

br. rastvora	$c(KOH)/M$	$c([Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O)/M$	$c(K_2[Cu(ox)])/M$	$c(Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O)/M$
1	6	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
2	6	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
3	6	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
4	6	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$

Tabela 3.2. Koncentracije jonskog aktivatora kompleksa nikla ( $[Ni(en)_3]Cl_2$ ) i soli cinka ( $ZnCl_2$ ) i molibdena ( $Na_2MoO_4$ ) dalje u tekstu označavano kao **Ni-Zn-Mo**, rastvorenih u 6M KOH.

br. rastvora	$c(KOH)/M$	$c([Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O)/M$	$c(ZnCl_2)/M$	$c(Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O)/M$
1	6	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
2	6	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
3	6	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
4	6	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
5	6	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
6	6	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

### 3.3. Laserska modifikacija

U cilju ispitivanja uticaja laserskog zračenja na efikasnost procesa dobijanja vodonika putem alkalne elektrolize, u okviru ove teze urađena su dva tipa eksperimenata. Jedan pristup je podrazumevao ispitivanje kinetike elektrodne reakcije izdvajanja vodonika, korišćenjem laserski modifikovanih katodnih prevlaka na bazi kobalta i molibdena. Drugim tipom eksperimenta je ispitivan uticaj laserskog zračenja na količinu izdvojenog vodonika direktnim ozračivanjem rastvora elektrolita tokom procesa elektrolize.

#### 3.3.1. Elektrohemijsko taloženje Co-Mo prevlaka

Za potrebe ispitivanja uticaja laserski modifikovanih katodnih prevlaka na proces alkalne elektrolize, u ovom radu su testirane prevlake na bazi Co i Mo, elektrohemijski nataložene na niklenim pločicama čistoće 99,9% uz korišćenje citratnog – taložnog kupatila.

Taloženje Co i Mo je rađeno je u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa Ni pločicom, aktivne površine 0,7 cm<sup>2</sup> kao katodom i platinskom mrežicom, znatno veće aktivne površine, kao anodom. Elektrotaložno kupatilo je sačinjavao rastvor soli kobalta i molibdena (CoSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) u dejonizovanoj vodi, uz dodatak tri natrijum citrat dihidrata kao kompleksirajućeg sredstva. pH vrednost kupatila je bila 6,6 i nije podešavana tokom taloženja [93]. Za sastav primenjenog kupatila uzet je optimalan odnos činioca, koji je na osnovu ranijih istraživanja *Pellicer et al.* [94], [95] dao najbolje karakteristike u pogledu uniformnosti i izdržljivosti prevlaka. Sastav kupatila je dat u tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Sastav citratnog kupatila za elektrohemijsko taloženje Co i Mo

$c(\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/$ $\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/$ $\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/$ $\text{mol dm}^{-3}$	pH
0,1	0,012	0,2	6,6

Taloženje je rađeno pri gustini struje od -5, -10 i -25 mAcm<sup>-2</sup> u trajanju od 5, 2,5 i 1 h respektivno sa ciljem da se sva taloženja rade sa istim protokom naelektrisanja kroz ćeliju. Taložene su po dve elektrode pri istim uslovima (gustina struje i vreme), tj. ukupno šest elektroda za potrebe eksperimenta. Struja taloženja je održavana konstantno uz pomoć potenciostata/galvanostata *Interface 1000E (Gamry Instruments Inc.)*. Sva taloženja su urađena bez dodatnog mešanja elektrolita, na sobnoj temperaturi.

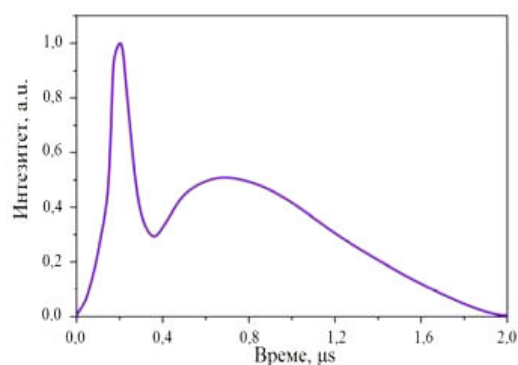
Pre svakog taloženja, niklene pločice su pored mehaničkog čišćenja dodatno ispirane etanolom zbog uklanjanja organskih nečistoća i uranjane na 2 minuta u vodeni rastvor azotne kiseline radi odstranjivanja oksida i neorganskih nečistoća. Na kraju su temeljno ispiranje destilovanom vodom, neposredno pre taloženja.

Po jedna elektroda iz svakog seta taloženja (iste gustine struje i vreme) testirane u rastvoru KOH koncentracije 6 mol dm<sup>-3</sup> u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, snimanjem polarizacionih krivih (Tafelova analiza) i EIS spektara. U ovim ispitivanjima, kao radne elektrode korišćene su dobijene Co-Mo elektrode, kao kontra elektroda služila je Pt mrežica, a kao referentna Hg/HgO elektroda. Pre svakog eksperimenta, elektrolit je 30 min produvavan vodonikom. Merenja su vršena na sobnoj temperaturi, 298K. Uslovi pri kojima su snimane polarizacione krive i EIS spektri opisani su u poglavlju 3.1.3.

### 3.3.2. Modifikacija TEA CO<sub>2</sub> laserom

Preostale tri elektrode sa deponovanom Co-Mo prevlakom (opisano u prethodnom poglavlju) ozračivane su primenom TEA CO<sub>2</sub> lasera pri različitim radnim parametarima. Nakon toga testirane su u troelektrodnoj elektrohemiskoj ćeliji na isti nači i pri istim uslovima kao nemodifikovane prevlake (opisano u poglavlju 3.3.1.).

Za dobijanje laserski indukovane plazme za modifikaciju prevlaka, u ovom radu, korišćen je TEA CO<sub>2</sub> laser, koji je razvijeni konstruisan u Laboratoriji za fizičku hemiju Instituta „Vinča“. Ovaj kompaktni, ultraljubičasto predjonizovani gasni sistem je izvor zračenja koji emituje svetlost talasne dužine od 10,6  $\mu\text{m}$  u vidu kratkih impulsa, visoke izlazne snage i visoke impulsne energije (Slika 3.6).



Slika 3.6. Levo: Fotografija TEA CO<sub>2</sub> lasera; desno: vremenska evolucija intenziteta TEA CO<sub>2</sub> laserskog impulsa

Laser se sastoji od laserske komore povezane sa gasnim i energetsko-električnim sistemom. U ovoj komori se konstantno održava gasna smeša CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/He sastava (1 : 1 : 4,6). Izlazna energija primenjenog laserskog impulsa bila je 150 mJ, širina na polovini maksimuma visine početnog „pika“ je oko 100 ns, dok je trajanje samog impulsa (pik + rep) znatno duže, preko 2  $\mu\text{s}$  (Slika 3.6 desno). Oko 35 % ukupne izračene energije laserskog impulsa koncentrisano je

u početnom piku laserskog impulsa. Divergencija laserskog snopa bila je približno 10 mrad, a učestanost ponavljanja impulsa 1,3 Hz. Tokom eksperimenta korišćeno je ZnSe sočivo za fokusiranje snopa, a žiža se nalazila na udaljenosti od 13cm. Elektrode su ozračivane u različitim atmosferama i na različitim rastojanjima od maksimuma fokusa, a prikaz variranih parametara dat je u Tabeli 3.4. Eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi.

Tabela 3.4. Prikaz variranih parametara pri laserskom ozračivanju elektroda.

Elektroda	5 mAcm <sup>-2</sup>	10 mAcm <sup>-2</sup>	25 mAcm <sup>-2</sup>
Atmosfera	Vazduh	Helijum	Vazduh
Rastojanje od fokusa	7,5 cm	9 cm	9 cm

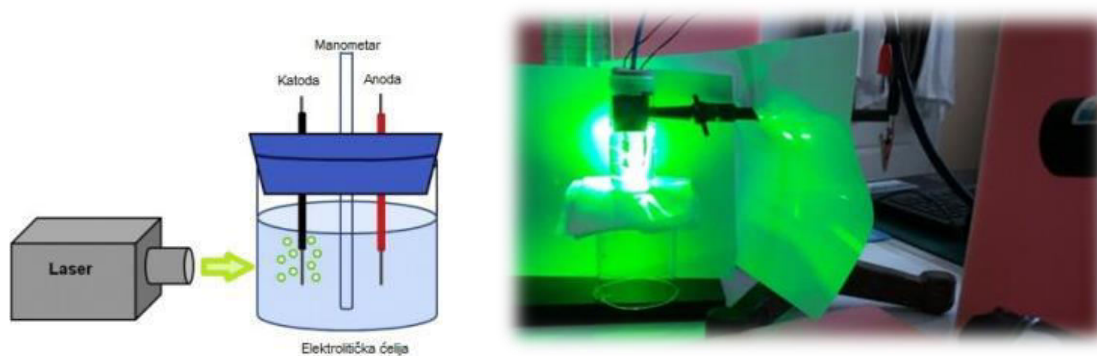
### 3.4. Zeleni laser

Uticaj laserskog zračenja na količinu izdvojenog vodonika ispitivan je ozračivanjem rastvora elektrolita tokom samog elektrolitičkog procesa, pri tom je merena količina izdvojenog vodonika bez i sa primenom svetlosnog izvora.

Za potrebe ovog eksperimenta korišćena je dvoelektrodna staklena ćelija, zapremine 30 cm<sup>3</sup> sa zaptivenim gornjim delom koji sadži izvode za elektrode i izvod povezan sa manometrom (U – cev). Kao katoda i anoda korišćene su niklene pločice površine 2 cm<sup>2</sup>, koje su prethodno pripremljene mehaničkim i hemijskim tretmanom (opisano u ranijim poglavljima). Elektrolit je i u ovom eksperimentu bio 6M KOH.

Kontinualno lasersko zračenje primenjivano u eksperimentu obezbeđeno je upotrebom diodnog čvrstotelnog lasera koji emituje svetlost talasne dužine 532 nm (zeleni oblast vidljivog spektra), ukupne izlazne snage 750mW.

Primenom potenciostata/galvanostata Reference 3000 (Gamry Instruments Inc.) hronopotenciometrijski su elektrodama zadavane struje gustina 10, 25, 50, 100 mAcm<sup>-2</sup> i manometrom merena količina izdvojenog vodonika za vremenski period od 5 min. Isti postupak merenja je ponovljen uz dodatak laserskog izvora svetlosti čiji je snop fokusiran u oblast elektrolita koji se nalazi u neposrednoj blizini katode. Eksperiment je izvođen na sobnoj temperaturi. Šematski prikaz i fotografija eksperimenta dati su na Slici 3.7.



Slika 3.7 Šematski prikaz i fotografija eksperimenta sa "zelenim laserom".

### 3.5. Morfološke karakteristike i elementarni sastav

Morfološke i topografske karakteristike nataloženih prevlaka ispitivane su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i profilometrijskom analizom. Elementarni sastav prevlaka određivan je metodom energetski disperzivne spektroskopije karakterističnog X-zračenja (EDS) i rendgenskom fluorescentnom analizom (XRF).

SEM fotografije ispitivanih katoda su snimljene instrumentima *JEOL – JSM – 6610* i *VEGATS 5130MM*. Ugao nagiba uzorka je biran između  $0^\circ$  i  $30^\circ$ , a primenjeno uvećanje je bilo do  $3000\times$ . Odgovarajući EDS spektri su snimljeni istim instrumentima.

Sve profilometrijske analize su izvršene na instrumentu *Zygo NewView 7100*, koji se zasniva na interferenciji snopa svetlosti koji se odbija od referentne površine i snopa koji se odbija od ispitivane površine. Glavna prednost ove metode za karakterizaciju površine elektrode pre i posle elektrolitičkog procesa, je ta što nije destruktivna, površinske karakteristike ostaju očuvane i uzorak se može podvrgnuti drugim metodama ispitivanja [66].

Rendgenska fluorescentna analiza rađena je na uređaju *XRF Thermo Scientific Niton XL3t Gold+* (slika 3.8). Kao izvori zračenja koristi se rendgenska cev, a uzorak se smešta na putu snopa x-zraka određene talasne dužine, pri čemu dolazi do pobuđivanja uzorka i emisije x-zraka karakterističnih talasnih dužina.. Na osnovu emitovanog zračenja dobija se kvalitativna i kvantitativna informacija o prisutnim elementima. Ova tehnika je izuzetno pogodna jer je direktna, nedestruktivna i može se koristiti za simultano određivanje elemenata u uzorku.



Slika 3.8. XRF Thermo Scientific Niton XL3t Gold+

Promene u elektrolitu, u toku elektrolitičkog procesa, ispitivane su metodom UV-VIS spektrofotometrije upotrebom instrumenta *Perkin Elmer Lambda 35* opremljenog termostatom kvarcnom ćelijom. UV-VIS spektri elektrolita su snimani pre i po završetku procesa elektrolize u eksperimentima merenja potrošnje energije.



## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1. Preliminarna ispitivanja u elektrolitičkoj ćeliji sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima

Preliminarna ispitivanja u okviru ove teze rađena su sa ciljem pronalaženja najoptimalnijih uslova za elektrolitičko dobijanje vodonika. Analizirani su različiti sastavi jonskih aktivatora i praćeno je ponašanje elektroda tokom procesa elektrolize na različitim gustinama struje.

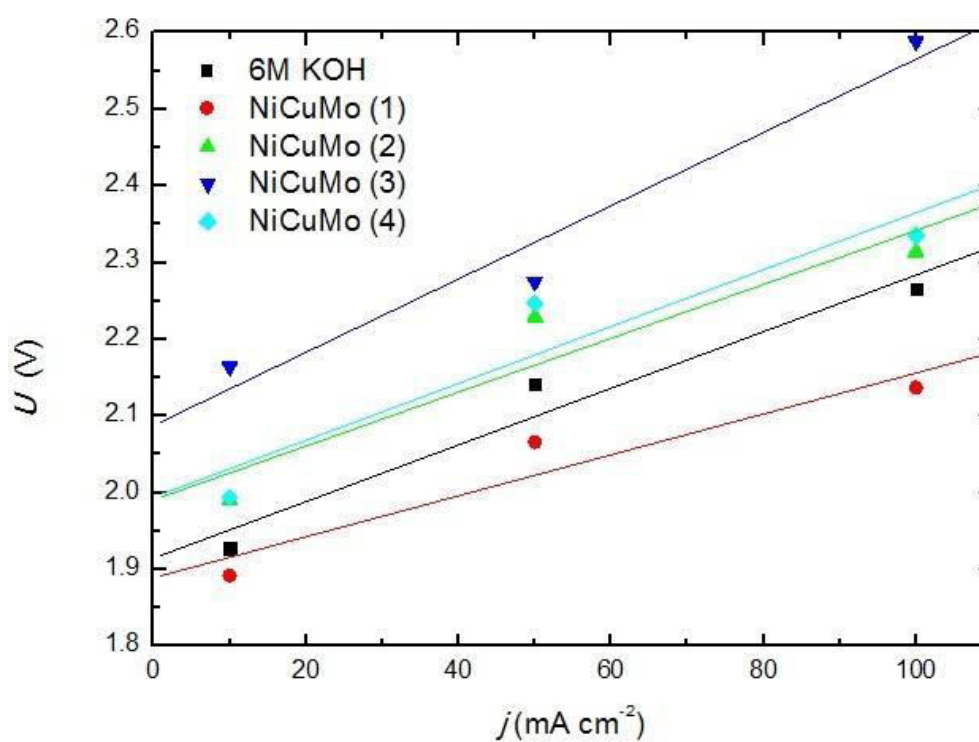
U prvom setu merenja korišćene su kombinacije kompleksa nikla, bakra i soli molibdena (**Ni-Cu-Mo**) kao jonskih aktivatora dodatih *in situ* u osnovni rastvor elektrolita, 6M KOH. Koncentracije korišćenih aktivatora date su u Tabeli 3.1, u okviru eksperimentalnog dela.

Zavisnost napona od primenjenih gustina struje za različite koncentracije Ni-Cu-Mo jonskih aktivatora pregledno je data u Tabeli 4.1. i na grafiku, Slika 4.1 [92]. Sa pomenutih se može lako uočiti da je kombinacija označena brojem (1) pokazala najbolje rezultate u smislu nižeg napona, odnosno manje potrošnje energije u odnosu na osnovni elektrolit, 6M KOH. Efekat sniženja napona je najizraženiji pri najvišoj ispitivanoj gustini struje, 100 mAcm<sup>-2</sup>.

Detaljna ispitivnja potrošnje energije pri alkalnoj elektrolizi *in situ* dodatih Ni-Cu-Mo jonskih aktivatora rađena su uz korišćenje prve kombinacije pomenutih aktivatora (**Ni-Cu-Mo(1)**).

Tabela 4.1. Zavisnost napona od gustine struje za Ni-Cu-Mo jonski aktivator i osnovni elektrolit na 298K. [92]

$j$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$U$ (V)				
	6M KOH	Ni-Cu-Mo(1)	Ni-Cu-Mo(2)	Ni-Cu-Mo(3)	Ni-Cu-Mo(4)
10	1,928	<b>1,892</b>	1,991	2,164	1,994
50	2,142	<b>2,066</b>	2,229	2,275	2,247
100	2,265	<b>2,137</b>	2,314	2,588	2,335



Slika 4.1. Zavisnost napona od gustine struje za Ni-Cu-Mo jonski aktivator i osnovni elektrolit na 298K [92]

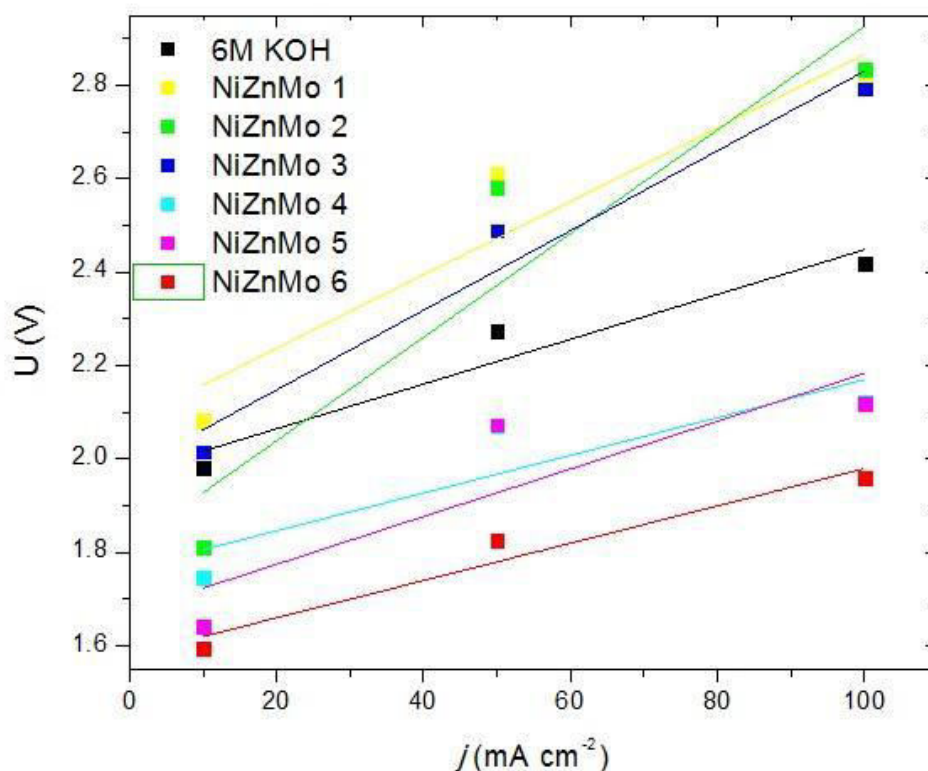
U okviru narednog seta merenja, praćen je uticaj *in situ* dodatih jonskih aktivatora na bazi **Ni-Zn-Mo**, čije su koncentracije prikazane u eksperimentalnom delu u Tabeli 3.2.

Sva ispitivanja su rađena u istoj dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji, i pri istim eksperimentalnim uslovima kao i prethodni set merenja.

Uočeno je da sa povećanjem gustine struje raste i vrednost napona. Dodatak trokomponentnog jonskog aktivatora (Ni-Zn-Mo) u osnovni rastvor elektrolita rezultovao je vidnim smanjenjem napona na najvišoj ispitivanoj gustini struje, 100 mAcm<sup>-2</sup>. U pogledu koncentracija ispitivanog jonskog aktivatora, najbolje rezultate pokazao je rastvor sa rednim brojem 6 (Tabela 4.2 i grafik na Slici 4.2), koji je na svim ispitivanim gustinama struje dao niže vrednosti napona u odnosu na osnovni elektrolit. Iz tog razloga upravo taj rastvor je korišćen za dalje eksperimente vezane za potrošnju energije i ispitivanje elektrodnog procesa izdvajanja vodonika u alkalnoj elektrolizi.

Tabela 4.2. Zavisnost napona od gustine struje za Ni-Cu-Mo jonski aktivator i osnovni elektrolit na 298K.

<i>j</i> (mA cm <sup>-2</sup> )	<i>U</i> (V)						
	6M KOH			Ni-Zn-Mo			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
<b>10</b>	1,980	2,083	1,812	2,015	1,747	1,642	<b>1,594</b>
<b>50</b>	2,274	2,609	2,58	2,489	2,072	2,073	<b>1,825</b>
<b>100</b>	2,419	2,806	2,834	2,793	2,123	2,118	<b>1,959</b>



Slika 4.2. Zavisnost napona od gustine struje za Ni-Zn-Mo jonski aktivator i osnovni elektrolit na 298K

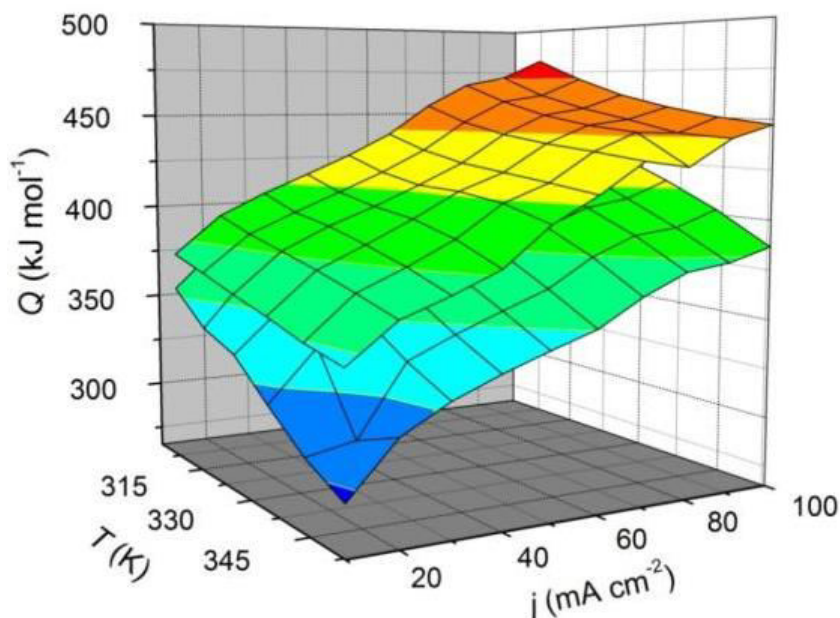
Na osnovu ranijih istraživanja Maslovara i saradnika [96], gde su ispitivani uticaji različitih koncentracija *in situ* dodavanih jonskih aktivatora na bazi **Zn-Co-Mo** na energetske potrošnje elektrolitičkog dobijanja vodonika, za potrebe detaljne analize kinetike ovog procesa u okviru ove teze je izabrana kombinacija pomenutih aktivatora koja se sastojala od cink hlorida ( $ZnCl_2$ ) i tris-(etilendiamin)-kobalt(III) hlorida ( $[Co(en)_3]Cl_3$ ) koncentracije  $1 \cdot 10^{-3}$  M natrijum molibdata ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) koncentracije  $1 \cdot 10^{-2}$  M.

## 4.2. Analiza potrošnje energije u elektrolitičkom procesu izdvajanja vodonika sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima

Istraživanja zavisnosti potrošnje energije na različitim temperaturama i gustinama struje urađena su za standardni elektrolit (6M KOH) i elektrolit sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima na bazi Ni-Cu-Mo i Ni-Zn-Mo (rastvor (1) iz tabele 3.1 i rastvor (6) iz tabele 3.2). Energetski bilans elektrolize je predstavljen utrošenom energijom po molu proizvedenog vodonika računatom na osnovu formule (29).

### - Utrošak energije za elektrolit sa *in situ* dodatim Ni-Cu-Mo jonskim aktivatorom

Rezultati dobijeni analizom ovog sistema predstavljeni su trodimenzionalnim dijagramom na slici 4.3.



Slika 4.3. 3D dijagram potrošnje energije u zavisnosti od temperature i gustine struje za standardni elektrolit (gornja površ) i za *in situ* dodat Ni-Cu-Mo jonski aktivator (donja površ) [92]

Sa prikazanog dijagrama se može uočiti da je ušteda energije veća pri višim temperaturama, kako za standardni elektrolit, tako i za elektrolit sa dodatim jonskim aktivatorom. Bazično, može se reći da oba faktora, i povišena temperatura i dodatak jonskog aktivatora, utiču na poboljšanje elektrolitičkog procesa. Na dijagramu potrošnje se može jasno videti da ušteda energije pri dodatku jonskog aktivatora u nekim slučajevima prelazi **10%**, što za direktnu posledicu ima veću ekonomičnost, tj. smanjenu cenu elektrolitičkog dobijanja vodonika. Ove opservacije su od izuzetnog značaja za eventualnu industrijsku primenu, obzirom da komercijalni elektrolizeri rade na povišenim temperaturama i pri relativno velikim gustinama struje.

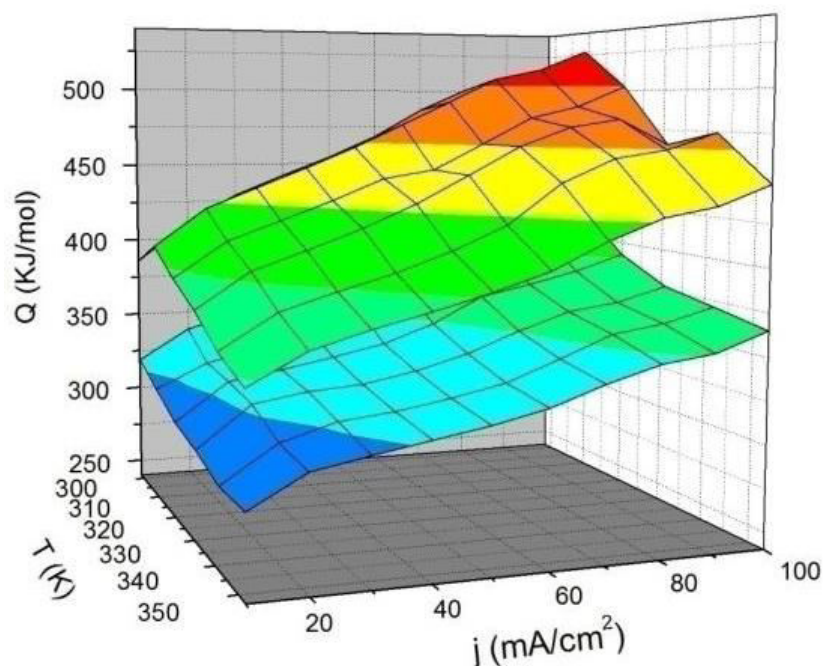
Objašnjenje efekta smanjenja utroška energije u posmatranom sistemu može se naći u teoriji o hipo-hiper-d-interelektronskim interakcijama [41], [97]. U njoj se navodi da je katalitička aktivnost pojedinih metala za reakciju izdvajanja vodonika (HER) periodična funkcija atomskog broja u okviru tri prelazne periode Periodnog sistema elemenata. Ova teorija je detaljnije opisana u poglavlju 1.6. ove teze. Iz nje se izvodi zaključak da elektrodne prevlake sa odgovarajućim sastavom i strukturom *d*-metala pokazuju aktivnost veću u odnosu na pojedinačne metale a u nekim slučajevima i veću u odnosu na aktivnost plemenitih metala [98], [99].

Iz ranijih radova u kojima je ispitivan uticaj *in situ* dodatih  $\text{Ni(en)}_3\text{Cl}_2$  i molibdata kao jonskih aktivatora [96], [100], [58], može se videti da kombinacija ova dva *d*-metala ima znatan uticaj na povećanje aktivne površine katode. U isto vreme katalitička aktivnost etilen-di-amina (en) koji je prisutan u elektrolitu nakon razgradnje kobaltnog kompleksa, a koja je opisana je i razmatrana u okviru Rolandovog efekta [101], [102], ima značajnu ulogu aktivaciji elektrode. Njegova uloga se ogleda u sposobnosti da očisti površinu elektrode uklanjanjem metalnih oksida sa njene površine. Na tako očišćenoj elektrodi promovisano je stvaranje depozita nikla i molibdena, koji u procesu depozicije prolaze kroz isti proces čišćenja zahvaljujući stvaranju etilendiamiskih liganda

tokom procesa. Sve opisano ide u prilog stvaranju depozita koji ima visoko aktivnu površinu za reakciju izdvajanja vodonika. Dodatkom bakra kao hiper *d*-metala u formi oksalatnog kompleksa dolazi do ispoljavanja još jednog efekta. Oksalat je veoma dobro kompleksirajuće sredstvo, a njegova razgradnja koja je egzoterman proces doprinosi poboljšanju elektrolitičkog procesa kroz smanjenje utrošene energije za proizvodnju vodonika.

#### - Utrošak energije za elektrolit sa *in situ* dodatim Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom

Rezultati dobijeni analizom ovog sistema predstavljani su trodimenzionalnim dijagramom na slici 4.4.



Slika 4.4. 3D dijagram potrošnje energije u zavisnosti od temperature i gustine struje za standardi elektrolit (gornja površ) i za *in situ* dodat Ni-Zn-Mo jonski aktivator (donja površ)

Ispitivani sistem sa Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom, kao i prethodni, pokazuje znatnu uštedu enegrije, što je lako uočljivo na prikazanom 3D dijagramu. Kao i kod prethodno ispitivanog sistema uštede u energetskej potrošnji se u prvom redu mogu pripisati primeni jonskih aktivatora, a značajnu ulogu ima i povišena temperatura sistema, na kojoj je razlika u utrošenoj energiji najuočljivija. I u ovom sistemu potrošnja energije opada sa porastom temperature sistema, a raste sa porastom gustine struje, što je i očekivano.

Objašnjenje efekta smanjenja utrošene energije se, kao i kod predhodnog slučaja, može pripisati većoj aktivnosti elektrodnih prevlaka zahvaljujući odgovarajućem sastavu i strukturi nikla i molibdena. Uloga cinka u ovoj kombinaciji jonskih aktivatora bila je da poboljša spontanu disocijaciju vode na aktivnoj površini elektrode i time promoviše stvaranje vodonika na znatno nižim primenjenim naponima [103], [104].

Kolika je stvarna ušteda energije primenom Ni-Zn-Mo jonskih aktivatora može se proceniti na osnovu podataka datih u Tabeli 4.3 u kojoj su prikazane izmerene vrednosti potrošnje energije za osnovni elektrolit i elektrolit sa dodatim Ni-Zn-Mo aktivatorom, pri višim temperaturama i gustinama struje.

Tabela 4.3. Potrošnja energije alkalnog elektrolizera pri višim gustinama struje elektrolize i na višim temperaturama.

$j / \text{mAcm}^{-2}$	$Q / \text{kJmol}^{-1}$					
	6M KOH			Ni-Zn-Mo j.a.		
	T/K			T/K		
	303	323	333	303	323	333
60	477,2	448,4	423,1	369,6	341,0	333,0
70	492,3	465,1	445,9	384,2	353,3	345,3
80	507,4	476,9	459,8	398,3	363,7	357,7
90	514,2	481,5	464,4	405,9	368,2	362,8
100	527,1	465,9	474,3	418,4	377,0	371,0



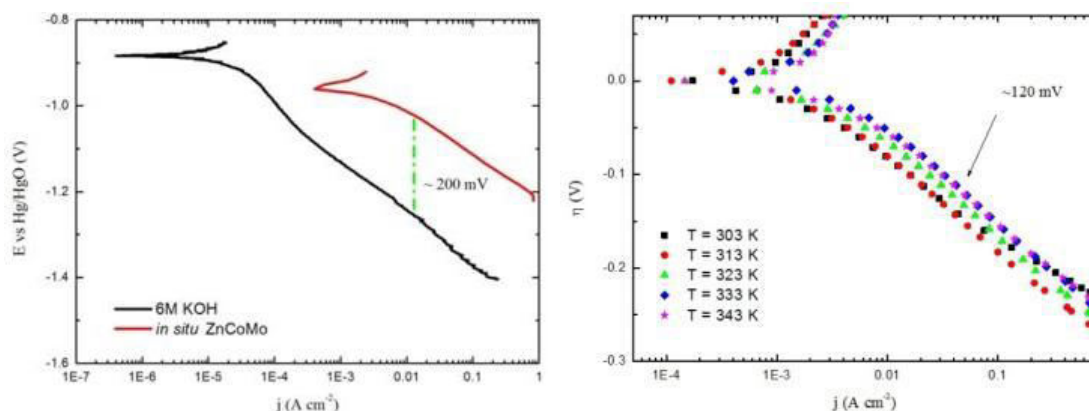
Iz dobijenih podataka se može videti da ovaj sistem ima velikih potencijala za realnu industrijsku primenu, obzirom da ušteda energije, čak i pri nešto nižim temperaturama, prelazi 20%, što u značajnoj meri umanjuje cenu proizvedenog vodonika ovim putem.

### 4.3. Uticaj *in situ* aktivacije na brzinu i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika

Kinetika i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika u sistemima sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima ispitivani su metodama Tafelove analize i EIS spektroskopije. Polarizacione krive i EIS spektri su snimani za standardni rastvor elektrolita (6M KOH) i elektrolit sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima na bazi **Zn-Co-Mo** i **Ni-Zn-Mo**. Uslovi pri kojima su izvođena merenja detaljno su opisani u eksperimentalnom delu u poglavlju 3.1.3.

#### - Tafelova analiza sistema sa Zn-Co-Mo jonskim aktivatorom

Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika snimane za sistem sa čistom niklenom elektrodom u standardnom elektrolitu i u elektrolitu sa dodatim jonskim aktivatorom, prikazane su na slici 4.5 (levo). Uočava se da *in situ* aktivacija rezultuje pomakom elektrodnog potencijala od značajnih 200 mV ka pozitivnijim vrednostima, u širokom opsegu potencijala. Na desnom delu slike 4.5 prikazan je uticaj temperature na izgled polarizacione krive za *in situ* aktivirane niklene elektrode.



Slika 4.5. Polarizacione krive za HER u 6M KOH sa i bez jonskih aktivatora (levo) i polarizacione krive za HER sa Zn-Co-Mo jonskim aktivatorom dodatim in situ u 6M KOH na temperaturama od 303 do 343K (desno) [105]

Osnovni kinetički parametri, gustina struje izmene,  $j_0$  i Tafelov nagib,  $b$ , određeni su analizom linearnog dela semilogaritamskih polarizacionih krivih predstavljenih na slici 4.5. Vrednosti Tafelovog nagiba za sve ispitane sisteme su u opsegu od 101 do 121  $\text{mVdec}^{-1}$  i ukazuju da je spori stupanj u reakciji izdvajanja vodonika reakcija Folmera (stupanj prenosa naelektrisanja) i da dodatak jonskih aktivatora nije uticao na odlučujući stupanj reakcije. Ovo ukazuje da se mehanizam reakcije izdvajanja vodonika nije promenio dodatkom jonskih aktivatora. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 4.4, lako je uočiti uticaj temperature na kinetiku ove reakcije.

Tabela 4.4. Kinetički parametri za Ni elektrode u 6M KOH i pri dodatku Zn-Co-Mo aktivatora

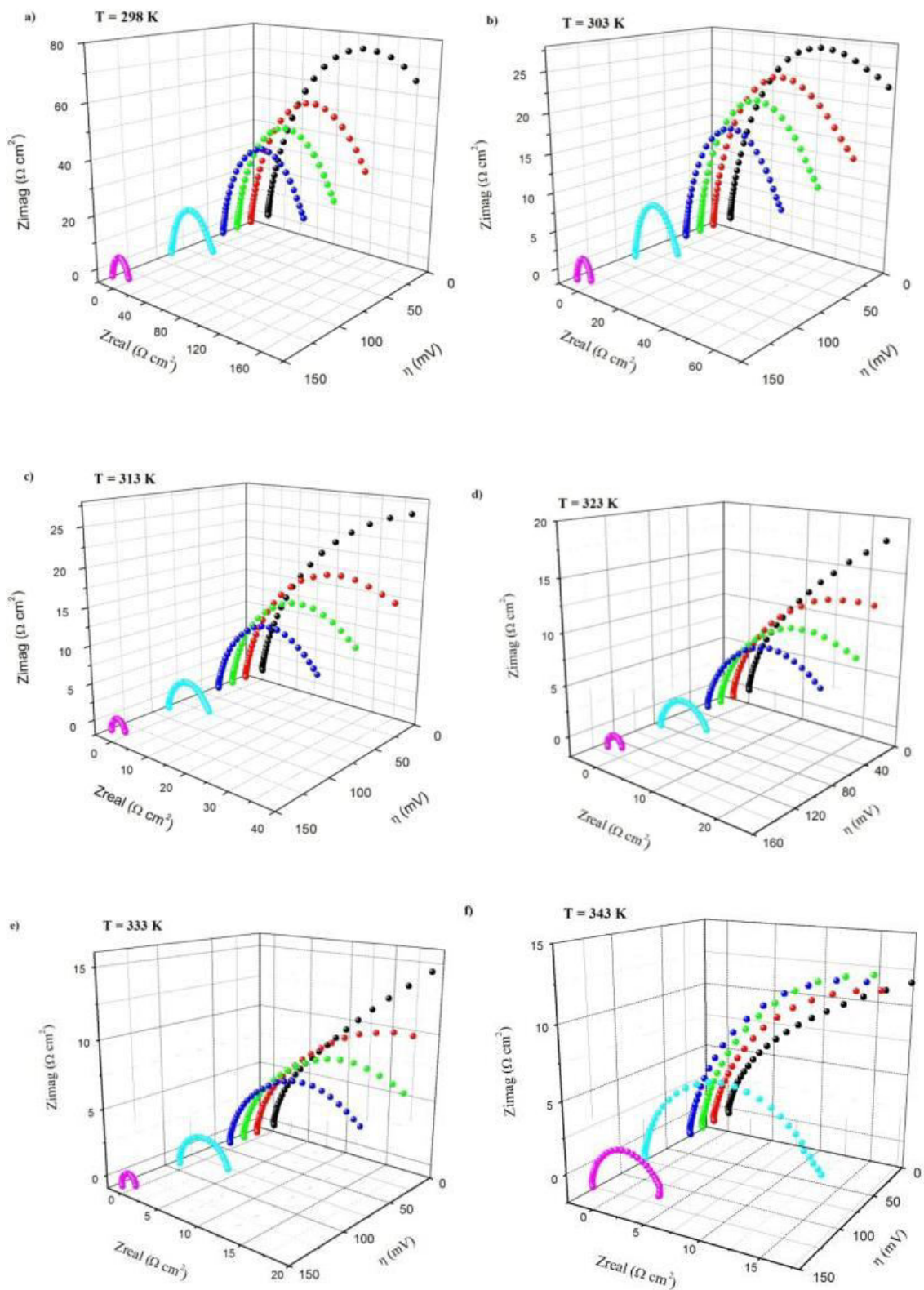
T (K)	$-b$ (V $\text{dec}^{-1}$ )		$j_0$ (A $\text{cm}^{-2}$ )	
	<i>i.a.</i>	6 M KOH	<i>i.a.</i>	6 M KOH
303	0,109	0,107	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
313	0,101	0,108	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
323	0,104	0,117	$4,81 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$
333	0,105	0,120	$4,77 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
343	0,101	0,121	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Gustina struje izmene je glavni parametar za opisivanje kinetike elektrohemijskog prenosa naelektrisanja i mera je katalitičke aktivnosti katode. Iz dobijenih rezultata može se uočiti da je za sistem sa dodatim aktivatorom gustina struje izmene za dva reda veličine veća u odnosu na sistem sa čistim niklenim elektrodama u standardnom rastvoru elektrolita. Ovo potvrđuje da je prevlaka sa cinkom, kobaltom i molibdenom katalitički znatno aktivnija od čiste Ni elektrode.

Mehanizam poboljšanja kinetike elektrodne reakcije *in situ* dodavanjem aktivatora je veoma složen i uključuje različite efekte koji na specifičan način utiču na njega. Elektrokatalitički efekti elektrodepozicije i kodepozicije aktivnih vrsta (Zn, Co, Mo) iz elektrolita na površinu niklene katode omogućavaju formiranje velike površine aktivnih centara za adsorpciju vodonika. Prisustvo etilendiaminskog liganda omogućava uklanjanje pasivizirajućeg oksidnog filma sa površine katode i time aktivno promoviše kodepoziciju aktivnih vrsta iz elektrolita na njenu površinu.

#### **- EIS sistema sa Zn-Co-Mo jonskim aktivatorom**

Snimanjem elektrohemijskih impedansnih spektara omogućen je uvid u mehanizam elektrohemijske reakcije, merenje dielektričnih i prenosnih osobina materijala, ispitivanje osobina elektrode i adsorpcionih svojstava površine. EIS spektri su snimani na nadnaponima koji su se kretali u opsegu od 20 do 250mV, pri temperaturama od 298 do 343K. Pre svakog merenja elektrode su kondicionirane na naponu od 1,3V u odnosu na Hg/HgO referentnu elektrodu tokom 15 s. Na slici 4.6 su prikazani impedansni dijagrami (Nikvist dijagrami) niklene radne elektrode u elektrolitu sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorom na bazi Zn-Co-Mo.



Slika 4.6. 3D EIS dijagrami za HER dobijenim u postupku *in situ* aktivacije j.a. na bazi Zn-Co-Mo na različitim nadnaponima i različitim temperaturama [105]

Tabela 4.5. Parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona i temperatura, za ispitane Zn-Co-Mo prevlake [105]

<b>T</b> <b>(K)</b>	<b>-<math>\eta</math></b> <b>(mV)</b>	<b><math>R_e</math></b> <b>(<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>R_{ct}</math></b> <b>(<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>a</math></b>	<b><math>C_{dl}</math></b> <b>(mF cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>\sigma</math></b>
<b>298</b>	20	0,271	138,9	0,847	1,930	96
	35	0,277	115,7	0,849	1,695	85
	50	0,279	97,7	0,845	1,648	82
	100	0,285	49,9	0,829	1,779	89
	150	0,285	20,7	0,814	2,012	101
	200	0,291	5,1	0,816	1,675	84
	250	0,297	0,5	0,845	2,042	102
<b>303</b>	20	0,236	56,7	0,846	2,710	136
	35	0,238	50,2	0,850	2,666	133
	50	0,240	40,9	0,851	2,674	134
	100	0,242	19,3	0,835	3,095	155
	150	0,245	7,1	0,827	3,440	172
	200	0,252	1,6	0,825	3,315	166
	250	0,273	0,3	0,929	3,629	181
<b>313</b>	20	0,210	46,2	0,833	11,856	593
	35	0,212	36,0	0,834	10,124	506
	50	0,214	27,4	0,833	8,775	439
	100	0,219	10,9	0,822	7,566	378
	150	0,226	3,9	0,820	6,440	322
	200	0,237	0,9	0,850	5,154	258
	250	0,248	0,2	0,914	5,172	259
<b>323</b>	20	0,191	30,7	0,818	17,631	882
	35	0,192	23,9	0,815	15,157	758
	50	0,193	19,3	0,811	12,951	648
	100	0,196	7,8	0,797	10,776	539
	150	0,209	2,7	0,801	8,382	419
	200	0,215	0,7	0,849	5,699	285
	250	0,215	0,2	0,898	5,049	252
<b>333</b>	20	0,166	25,0	0,787	20,884	1044
	35	0,169	20,5	0,795	15,981	799
	50	0,173	16,7	0,793	13,802	690
	100	0,166	6,4	0,798	10,692	535
	150	0,174	2,1	0,821	7,775	389
	250	0,175	0,2	0,888	5,027	251
<b>343</b>	20	0,135	28,8	0,834	14,256	713
	35	0,137	31,9	0,846	9,652	483
	50	0,135	30,9	0,857	7,426	371
	100	0,135	14,8	0,875	5,135	257
	150	0,140	6,4	0,881	4,160	208
	200	0,148	1,6	0,899	3,768	188

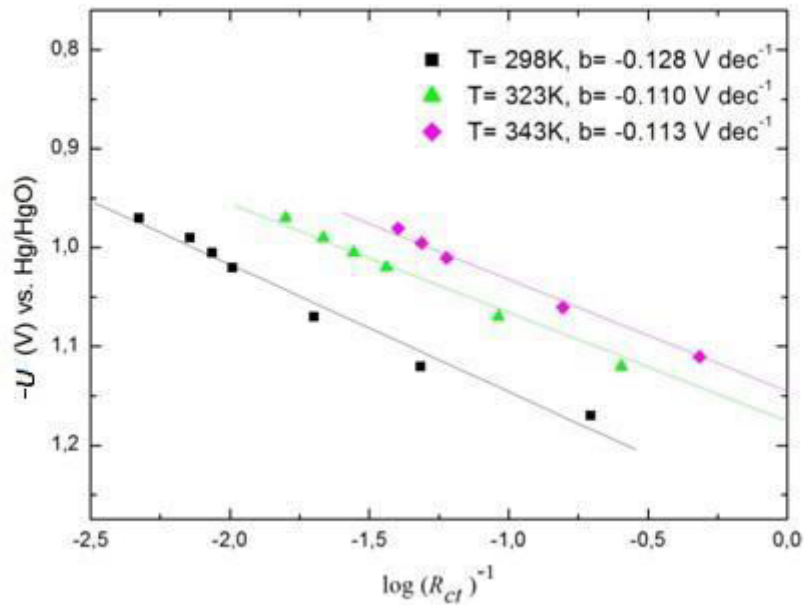
Dobijeni podaci su fitovani po modelu Randelsovog ekvivalentnog kola u kome je kapacitet dvojnog električnog sloja zamenjen stalnim faznim elementom (CPE) i prikazani u Tabeli 4.5.

Prikazani rezultati pokazuju da povećanje primenjenog nadnapona rezultuje drastično promenjen impedansni odgovor i smanjen otpor prenosu naelektrisanja,  $R_{ct}$ , što ukazuje na poboljšanje kinetike reakcije izdvajanja vodonika.

Na svim ispitivanim temperaturama uočljiv je pad vrednosti kapaciteta dvojnog električnog sloja,  $C_{dl}$ , sa povećanjem nadnapona. Ovo se može pripisati okluziji pora nastalih usled intenzivnog izdvajanja mehurova vodonika na višim nadnaponima. Pri istim nadnaponima primetno je povećanje vrednosti kapaciteta dvojnog električnog sloja sa povećanjem temperature. Ovo je i očekivano, obzirom da se na višim temperaturama smanjuje otpor prenosa naelektrisanja.

Uticao površine na katalitičku aktivnost može se utvrditi određivanjem faktora hrapavosti  $\sigma$  koji je u direktnoj vezi sa kapacitetom dvojnog električnog sloja,  $C_{dl}$ . Nakon elektrolitičkog procesa i taloženja prevlake na bazi Zn-Co-Mo, površina elektrode nije više glatka pa se očekuje porast hrapavosti. Za čiste metalne elektrode, glatkih površina, vrednost  $C_{dl}$  se može naći u literaturi [106] i iznosi  $\sim 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Faktor hrapavosti ispitivane elektrode se tada može jednostavno odrediti deljenjem vrednosti  $C_{dl}$  za tu elektrodu sa vrednošću za glatku metalnu elektrodu. Dobijeni rezultati pokazuju da je za poboljšanje katalitičke aktivnosti delom odgovorna i veća aktivna površina elektrode.

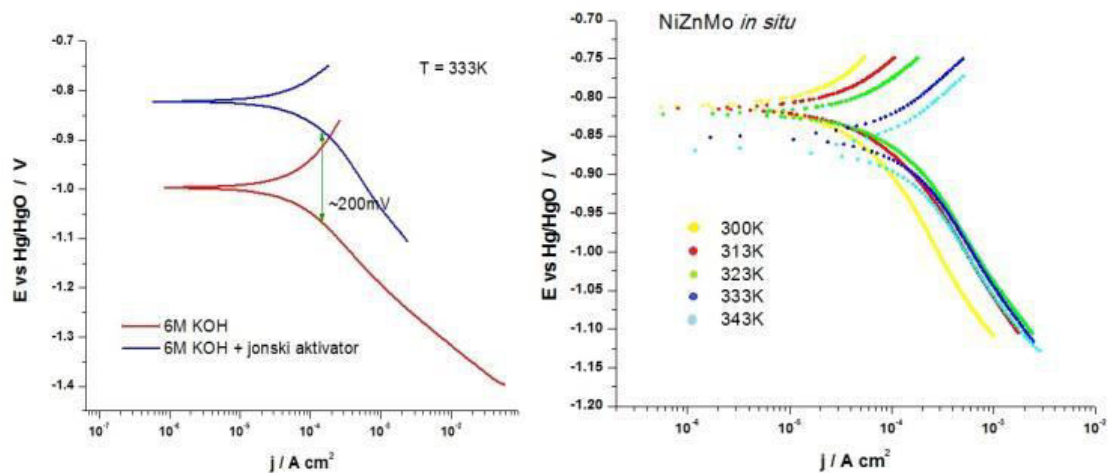
Kao potvrdu tačnosti EIS parametara dobijenih fitovanjem po modelu Randelsovog ekvivalentnog kola, konstruisan je grafik  $U = f(\log(R_{ct}^{-1}))$ , prikazan na slici 4.7. Kao što je i predpostavljeno nagibi dobijenih pravih odgovaraju Tafelovim nagibima dobijenim iz polarizacionih merenja. Što još jednom dokazuje da je Folmerov stupanj u HER odlučujući.



Slika 4.7. Zavisnost napona od  $\log(R_{ct}^{-1})$  dobijena iz EIS parametara na različitim temperaturama (298-343K) [105]

#### - Tafelova analiza sistema sa Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom

Elektrohemijska aktivnost prevlaka dobijenih u procesu *in situ* aktivacije sa Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorima ispitivana je kao i u prethodnom slučaju metodom Tafelove analize. Dobijene polarizacione krive snimane na različitim temperaturama predstavljene su na slici 4.8.



Slika 4.8. Polarizacione krive za HER u 6M KOH sa i bez jonskih aktivatora (levo) i polarizacione krive za HER sa Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom dodatim in situ u 6M KOH na temperaturama od 300 do 343K (desno)

Osnovni kinetički parametri,  $j_0$  i  $b$ , kao i u prethodnom slučaju, određeni su analizom linearnog dela semilogaritamskih polarizacionih krivih i predstavljeni u Tabeli 4.6. Vrednosti Tafelovog nagiba svih snimljenih polarizacionih krivih kreću se oko  $-120 \text{ mVdec}^{-1}$  i ukazuju da je prenosa naelektrisanja (Folmer) spori i odlučujući stupanj u reakciji izdvajanja vodonika. Na osnovu prbližno jednakih nagiba polarizacionih krivih i u slučaju standardnog elektrolita i pri dodatku jonskog aktivatora može se zaključiti da ni u ovom slučaju dodatak Ni-Zn-Mo nije promenio odlučujući stupanj reakcije. Što ukazuje da dodatak jonskih aktivatora nije uticao na promenu mehanizma reakcije izdvajanja vodonika.

Gustina struje izmene raste sa temperaturom, što je i očekivano kinetičko ponašanje za posmatranu reakciju. Prevlaka na bazi Ni-Zn-Mo elektrohemijski istaložena na temperaturi od 343 K, tokom elektrolitičkog procesa, pokazuje najniže vrednosti nadnapona u ispitivanom opsegu gustina struje i najveću vrednost gustine struje izmene, što potvrđuje da je ova prevlaka katalitički znatno aktivnija od čiste Ni elektrode.



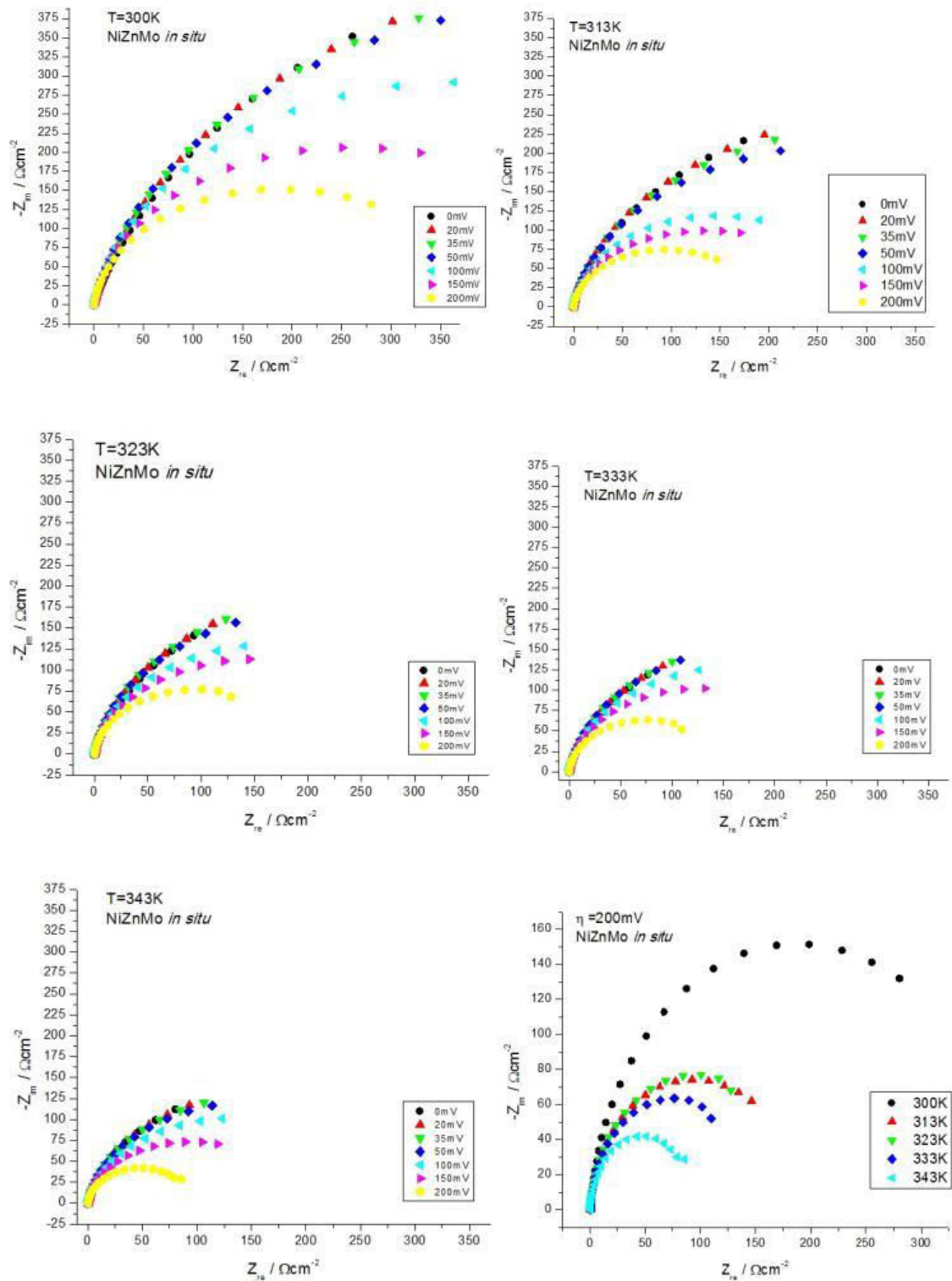
Mehanizam poboljšanja kinetike elektrodne reakcije *in situ* dodavanjem Ni-Zn-Mo aktivatora se kao i u prethodnom slučaju može opisati nastajanjem razvijenije elektrodne površine sa dosta većim brojem aktivnih centara za adsorpciju vodonika.

Tabela 4.6. Kinetički parametri za Ni elektrode u 6M KOH i pri dodatku Ni-Zn-Mo aktivatora

T (K)	-b (V dec <sup>-1</sup> )		j <sub>0</sub> (A cm <sup>-2</sup> )	
	<i>i.a.</i>	6 M KOH	<i>i.a.</i>	6 M KOH
300	0,131	0,131	20,6 · 10 <sup>-6</sup>	23,95 · 10 <sup>-6</sup>
313	0,129	0,128	36,48 · 10 <sup>-6</sup>	30,38 · 10 <sup>-6</sup>
323	0,119	0,126	46,71 · 10 <sup>-6</sup>	39,66 · 10 <sup>-6</sup>
333	0,114	0,112	64,17 · 10 <sup>-6</sup>	58,16 · 10 <sup>-6</sup>
343	0,115	0,095	69,04 · 10 <sup>-6</sup>	63,15 · 10 <sup>-6</sup>

#### - EIS sistema sa Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom

Kao i za prethodni sistem i u ovom slučaju bolji uvid u mehanizam elektrohemijske reakcije izdvajanja vodonika omogućen je snimanjem elektrohemijskih impedansnih spektara za čistu niklenu elektrodu u standardnom rastvoru elektrolita (6M KOH) i za elektrolita sa dodatim Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom. EIS spektri su snimani na nadnaponima od 20 do 200mV, pri temperaturama od 298 do 343K. Pre svakog merenja elektrode su kondicionirane na naponu od 1,3V u odnosu na Hg/HgO referentnu elektrodu tokom 15s. Na slici 4.9 su prikazani impedansni dijagrami (Nikvist dijagrami) niklene radne elektrode u elektrolitu sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorom.



Slika 4.9. EIS dijagrami za HER dobijenim u postupku *in situ* aktivacije j.a. na bazi Zn-Co-Mo na različitim nadnaponima i različitim temperaturama

Tabela 4.7. Parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona i temperatura, za ispitane Ni-Co-Mo prevlake

T (K)	- $\eta$ (mV)	$R_e$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ (mF cm <sup>-2</sup> )	$\tau$ /s	$\sigma$
300	20	0,305	990,8	2,830	2,804	141
	35	0,338	909,1	2,429	2,208	121
	50	0,340	863,0	2,215	1,911	110
	100	0,342	646,1	1,980	1,279	99
	150	0,342	463,0	1,834	0,849	91
	200	0,342	344,1	1,791	0,616	89
	250	0,305	990,8	2,830	2,804	141
313	20	0,238	510,9	3,904	1,994	195
	35	0,237	480,5	3,638	1,748	181
	50	0,237	439,6	3,478	1,528	173
	100	0,238	266,3	3,290	0,876	164
	150	0,238	222,2	3,351	0,744	167
	200	0,238	169,5	3,187	0,540	159
	250	0,238	510,9	3,904	1,994	195
323	20	0,222	476,7	8,181	3,900	409
	35	0,224	460,3	7,240	3,332	362
	50	0,224	419,3	6,739	2,825	336
	100	0,226	306,8	6,142	1,884	307
	150	0,228	252,7	5,467	1,381	273
	200	0,228	174,9	4,874	0,852	243
	250	0,222	476,7	8,181	3,900	409
333	20	0,212	392,9	9,922	3,898	496
	35	0,214	381,3	8,745	3,334	437
	50	0,215	362,8	7,926	2,875	396
	100	0,213	280,6	6,528	1,831	326
	150	0,209	223,1	5,570	1,242	278
	250	0,209	140,9	5,016	0,706	250
343	20	0,215	301,2	9,148	2,755	457
	35	0,212	287,1	7,762	2,228	388
	50	0,212	267,6	6,999	1,873	349
	100	0,209	215,6	6,060	1,306	303
	150	0,205	161,9	5,365	0,868	268
	200	0,203	93,9	4,777	0,448	238

Dobijeni podaci su, kao i kod ispitivanja uticaja  $j.a.$  na bazi Zn-Co-Mo, fitovani po modelu Randelsovog ekvivalentnog kola u kome je kapacitet dvojnog električnog sloja zamenjen stalnim faznim elementom i prikazani u Tabeli 4.7.

Oblik impedansnih dijagrama menja sa promenom nadnapona i temperatura. Na višim vrednostima nadnapona i višim temperaturama dobija se manji polukrug na Nikvist dijagramu. Razlog za ovo može se pripisati smanjenju otpora prenosa naelektrisanja,  $R_{ct}$ , što je u direktnoj vezi sa poboljšanjem kinetike reakcije izdvajanja vodonika. Smanjenje otpora prenosa elektrona korespondira sa zapažanjem da se kapacitet dvojnog električnog sloja,  $C_{dl}$ , i faktor hrapavosti elektrodne površine,  $\sigma$ , povećavaju sa porastom temperature, na istim primenjenim nadnaponima.

Na svim ispitivanim temperaturama primetno je smanjenje vrednosti  $C_{dl}$  i  $\sigma$  sa porastom nadnapona. Ovo se može objasniti popunjavanjem pora na površini elektrode mehurovima gasa usled intenzivnog izdvajanja vodonika, usled čega se njena aktivna površina smanjuje.

Vrednosti vremenske konstante  $\tau$  sa povećanjem nadnapona opadaju, što takođe ukazuje na bolju katalitičku aktivnost ispitanih prevlaka.

#### **4.4. Morfološke karakteristike i elementarni sastav niklenih elektroda i elektrolita nakon elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima**

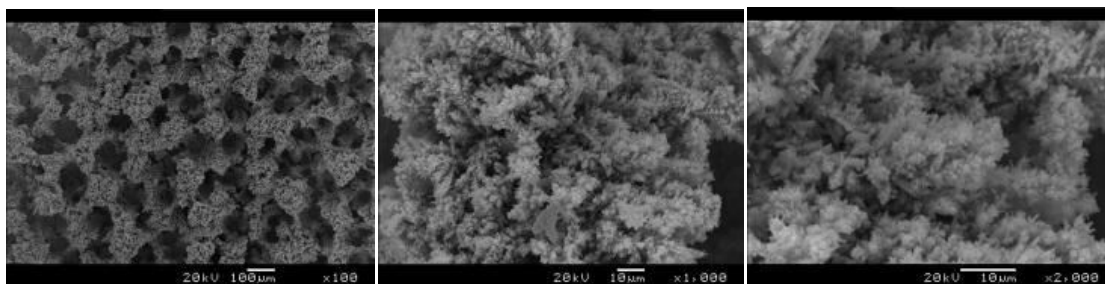
U cilju detaljnijeg proučavanja efekata  $j.a.$  na proces alkalne elektrolize vode, praćene su promene koje nastaju na elektrodama i u elektrolitu u toku elektrolize u prisustvu  $j.a.$  Predpostavljeno je da se paralelno procesu redukcije vodonika odvija proces elektrohemijskog taloženja atoma metala čiji su joni dodati osnovnom elektrolitu. Promene u elektrolitu tokom i nakon procesa

elektrolize praćene su kroz promenu apsorpcionog spektra. U daljem tekstu su predstavljeni rezultati ovih ispitivanja za svaki ispitivani sistem.

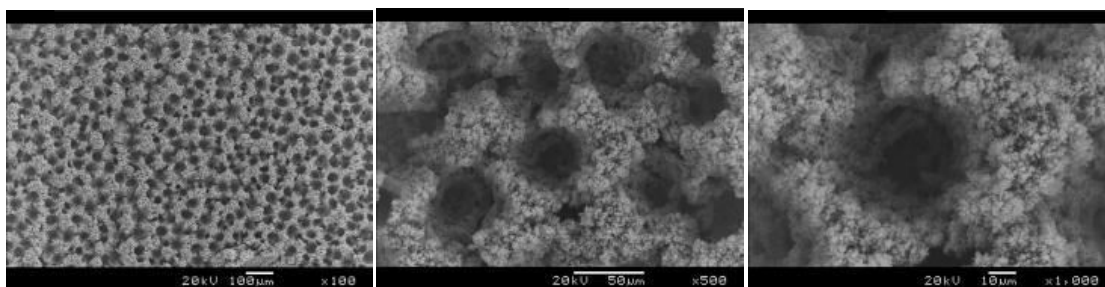
**- Morfološke karakteristike niklene elektrode i sastav elektrolita nakon elektrolitićkog procesa sa dodatkom Ni-Cu-Mo jonskog aktivatora**

SEM fotografije niklenih katoda nakon *in situ* aktivirane alkalne elektrolize prikazuju uticaj Ni-Cu-Mo aktivatora na morfologiju katoda, slika 4.10. Elektrode su karakterisane upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa nakon jednoćasovnog procesa elektrolize sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorom na gustini struje od  $100\text{mAcm}^{-2}$  (Slika 4.10. b) i petosatnog taloženja sa zadatom gustinom struje od  $20\text{mA cm}^{-2}$  (Slika 4.10. a).

a)



b)

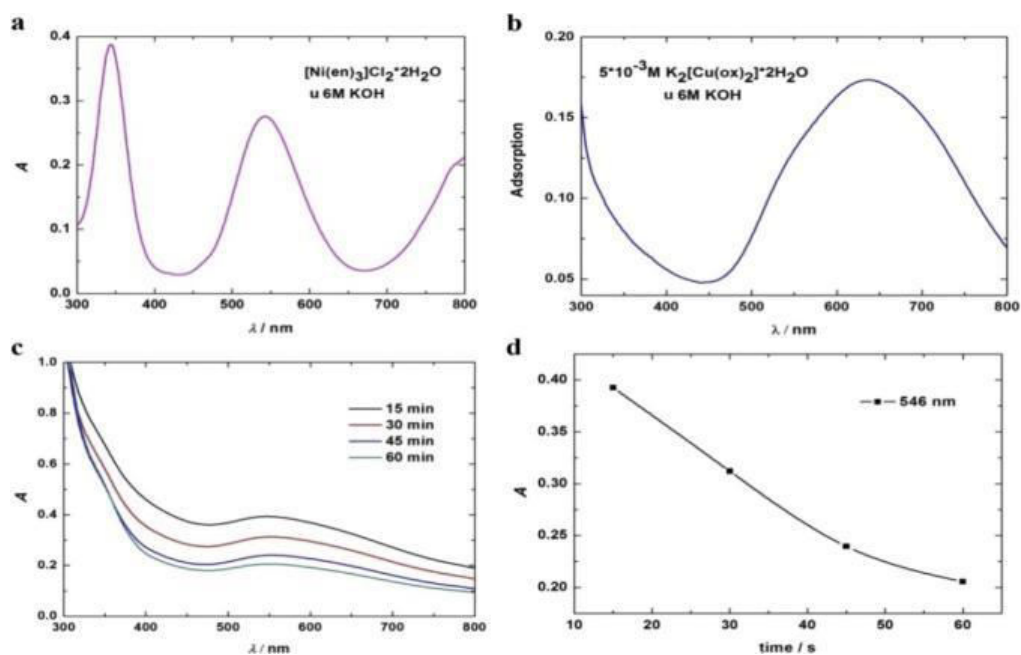


Slika 4.10 . SEM fotografije niklene elektrode nakon elektrolitićkog procesa *in situ* dodavanog jonskog aktivatora na bazi Ni-Cu-Mo: a) na gustini struje od  $20\text{mAcm}^{-2}$  (uvelćanja  $\times 100$ ,  $\times 1000$ ,  $\times 2000$ ); b) na gustini struje od  $100\text{mAcm}^{-2}$  (uvelćanja  $\times 100$ ,  $\times 500$ ,  $\times 1000$ ) [92]

Prikazane SEM fotografije pokazuju veoma interesantnu sunderastu strukturu sa iglićastim ćesticama nanometarskih dimenzija. Depozit na katodi

nastao nakon elektrolitičkog procesa pokazuje veoma razvijenu površinu, s tim što je primetno da je površina znatno razvijenija na većim gustinama struje. Dobijeni rezultati potvrđuju veću aktivnost ovih elektroda za reakciju izdvajanja vodonika, u poređenju sa čistim niklenim elektrodama, što je utvrđeno i kroz istraživanja vezana za potrošnju energije u ovom procesu.

Tokom elektrolitičkog procesa praćene su promene u elektrolitu UV-VIS spektroskopijom, slika 4.11.



Slika 4.11. UV-VIS apsorpcioni spektar elektrolita sa dodatim Ni-Cu-Mo jonskim aktivatorom tokom elektrolitičkog procesa [92]

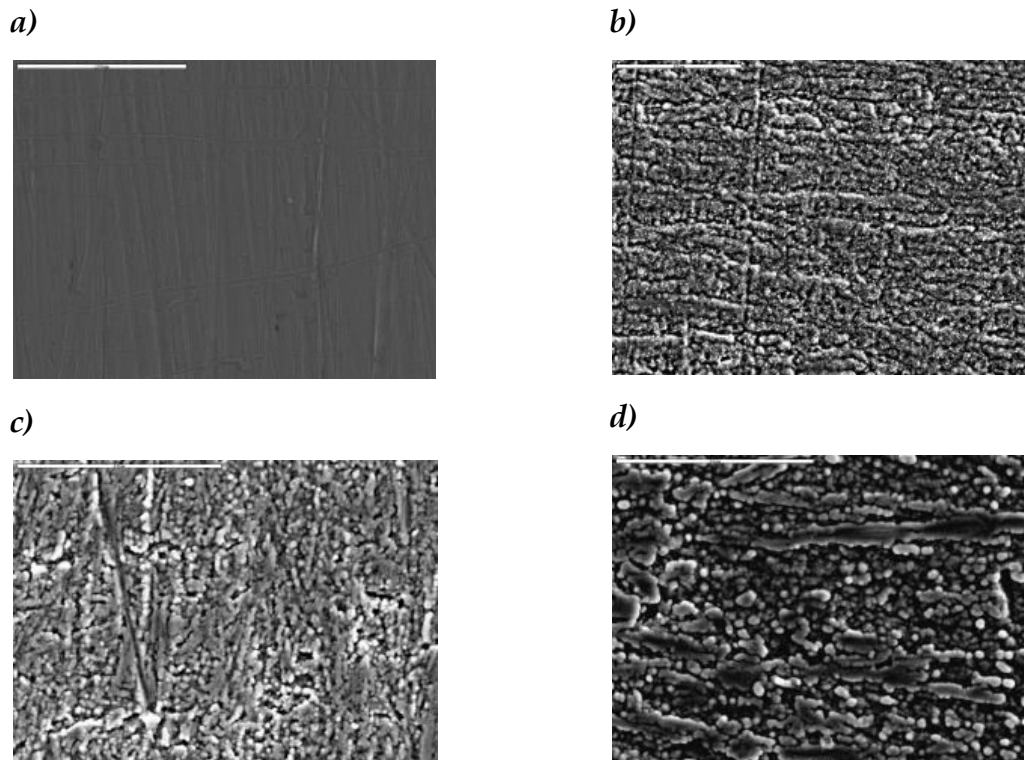
Obzirom da su u elektrolitu  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  katjoni prisutni u formi kompleksa oba pokazuju odgovarajuće *d-d* elektronske prelaze i apsorpciju elektromagnetnog zračenja u UV-VIS oblasti spektra. Apsorpcioni spektar  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  pokazuje dve spektralne linije na oko 345nm i 545nm, što odgovara  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  i  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$  *d-d* elektronskom prelazu. Veoma široka traka sa maksimumom pika blizu 634nm opaža se za  $\text{Cu}(\text{ox})_2^{2-}$  kompleks u 6M KOH. Ovo se može pripisati kombinaciji prelaza  ${}^2\text{E}_g \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$  i  ${}^2\text{B}_{2g} \leftarrow {}^2\text{B}_{1g}$  [107]. Tokom procesa elektrolize absorbancije, u ispitivanoj UV-VIS regiji, se

zmanjuju, ali zadržavaju početni oblik spektra, što implicira da su promene u elektrolitu vezane isključivo za depoziciju aktivnih vrsta na elektrode, kako je i očekivano.

#### **- Morfološke karakteristike i elementarni sastav niklene elektrode nakon elektrolitičkog procesa sa dodatkom Zn-Co-Mo jonskog aktivatora**

Morfološke karakteristike niklene katode pre i nakon elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodatim aktivatorom na bazi Zn-Co-Mo, takođe su ispitivane korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Dobijene fotografije prikazane su na slici 4.12.

Evidentno je da dodatak jonskih aktivatora u standardan rastvor elektrolita tokom elektrolitičkog procesa rezultuje povećanjem površine elektrode. Površina je jednako razvijena na celoj površi katode, iz čega se može zaključiti da je prisutan veliki broj aktivnih centara za reakciju izdvajanja vodonika. Na ovaj način je potvrđena visoka vrednost faktora hrapavosti dobijena iz EIS merenja.



Slika 4.12. SEM slika glatke niklene katode (a); SEM slike posle elektrolitičkog procesa sa Zn-Co-Mo jonskim aktivatorom pri gustini struje od  $100\text{mAcm}^{-2}$  tokom 5h i uvećanju od 750x (b), 1500x (c) i 3000x (d) [105]

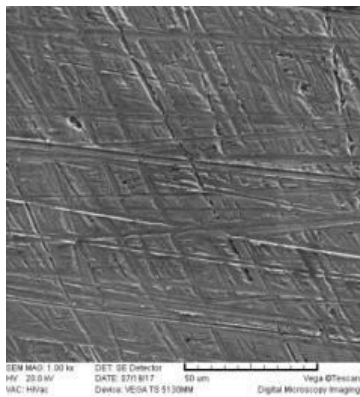
Elementarni sastav depozita na katodi nastao tokom elektrolitičkog procesa određivan je EDS analizom. Rezultati analize pokazuju da je na čistu niklenu elektrodu deponovan elektroaktivni sloj koji sadrži 4.64% Zn, 31.24% Co i 1.53% Mo. Dobijeni procenti pokazuju da najveći deo deponovanog sloja čini kobalt.



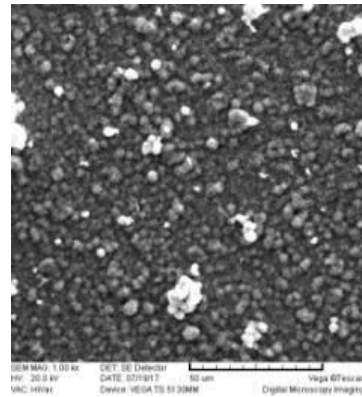
**- Morfološke karakteristike i elementarni sastav niklene elektrode nakon elektrolitičkog procesa sa dodatkom Ni-Zn-Mo jonskog aktivatora**

Elementarni sastav i morfološke karakteristike niklene katode pre i nakon elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodatim aktivatorom na bazi Ni-Zn-Mo, u ovom slučaju su ispitivane korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i XRF analize. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.13. i u tabeli 4.8.

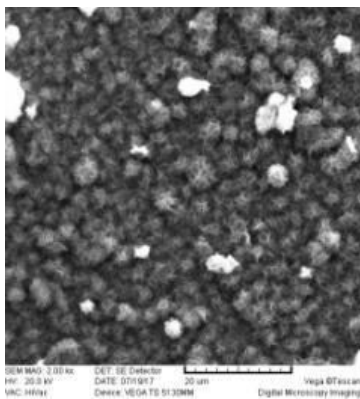
a)



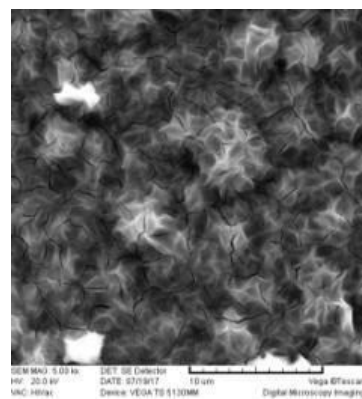
b)



c)



d)



Slika 4.13. SEM slika čiste niklene katode (a); posle elektrolitičkog procesa sa Ni-Zn-Mo jonskim aktivatorom na uvećanju od 1000x (b), 2000x (c) i 5000x (d)

Priložene SEM fotografije pokazuju da je prisutno taloženje sfernih struktura nanometarskih dimenzija, ravnomerno raspoređenih po čitavoj površini katode. I u ovom slučaju površina katode nastala deponovanjem aktivnih vrsta nakon elektrolitičkog procesa je dosta razvijenija u odnosu na površinu čiste niklene elektrode. Samim tim i broj aktivnih centara za adsorpciju intermedijera reakcije izdvajanja vodonika je znatno uvećan. Što potvrđuje zaključke donete na osnovu elektrohemijskih merenja.

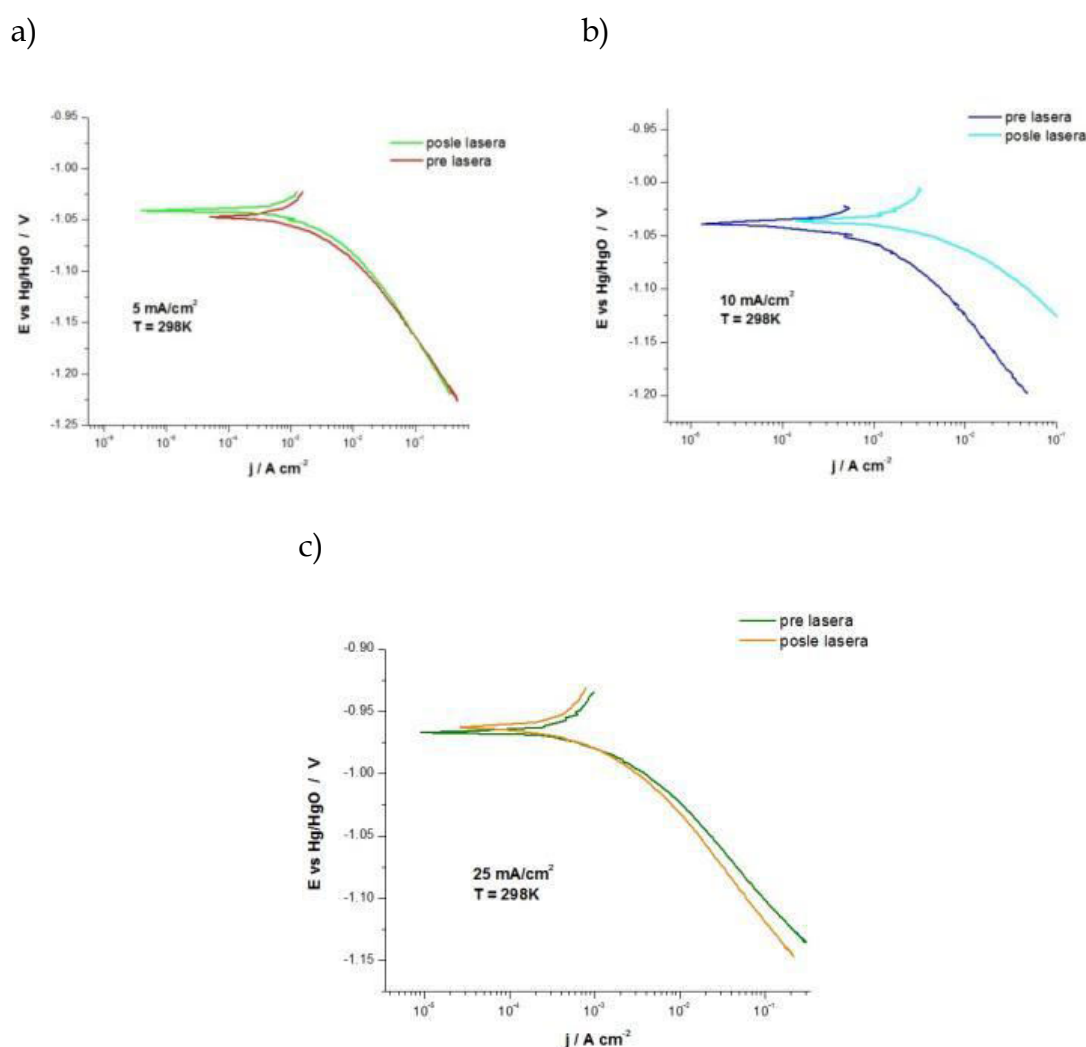
*Tabela 4.8. Elementarni sastav Ni-Zn-Mo prevlake*

<b>element</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Mo</b>
%	98,1	1,4	0,2

Elementarni sastav nastalog depozita, određen metodom XRF analize, pokazuje da su nataložene čestice sastavljene najviše od Ni. U dosta manjem procentu prisutni su Zn i Mo. Obzirom da se nikal i cink u elektrolitu nalazi u katjonskom obliku, a molibden u anjonskom, može se zaključiti da je došlo do indukovano taloženja ova tri metala, ali u manjem obimu.

#### 4.5. Uticaj laserske modifikacije Co-Mo prevlaka na brzinu i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika

Elektrohemijska aktivnost Co-Mo prevlaka, dobijenih taloženjem pri različitim gustinama struje, ispitivana je metodom Tafelove analize pre i nakon laserske modifikacije TEA CO<sub>2</sub> laserom. Postupak taloženja i uslovi pri kojima su snimane polarizacione krive opisani su eksperimentalnom delu ove teze. Dobijene polarizacione krive prikazane su na slici 4.14.



Slika 4.14. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika na Ni elektrodama sa Co-Mo prevlakama taloženim na gustinama struje od 5 mAcm<sup>-2</sup>(a); 10 mAcm<sup>-2</sup>(b) i 25mAcm<sup>-2</sup>(c); bez i nakon laserske modifikacije

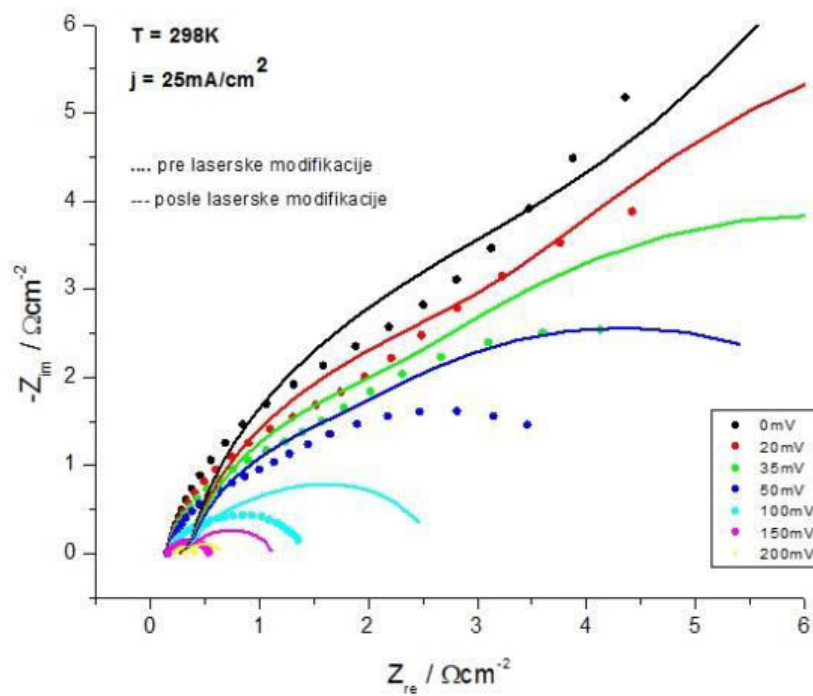
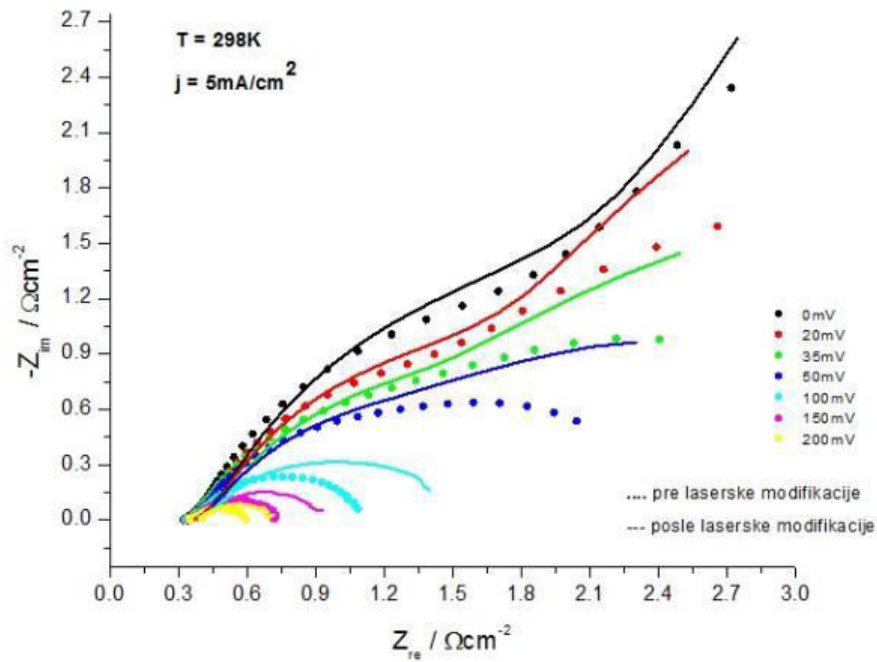
Tabela 4.9. Kinetički parametri CoMo prevlaka, za HER na  $T = 298K$ 

Elektroda	$-b/mVdec^{-1}$	$j_0/Acm^{-2}$
CoMo 5mA bez lasera	33,44	$744,6 \cdot 10^{-6}$
CoMo 5mA sa laserom	31,84	$649,1 \cdot 10^{-6}$
CoMo 10mA bez lasera	38,73	$340,6 \cdot 10^{-6}$
CoMo 10mA sa laserom	38,93	$303,1 \cdot 10^{-6}$
CoMo 25mA bez lasera	33,77	$407,1 \cdot 10^{-6}$
CoMo 25mA sa laserom	39,82	$370,6 \cdot 10^{-6}$

Polarizacione krive i eksperimentalno dobijeni kinetički parametri (tabela 4.9) pokazuju da se vrednosti Tafelovog nagiba kreću u opsegu od  $-31$  do  $-40$   $mVdec^{-1}$ . Ovo ukazuje da je odlučujući stupanj za reakciju izdvajanja vodonika u svim ispitivanim sistemima Hejrovski stupanj. Uočava se da se nagibi polarizacionih krivih za prevlake koje nisu laserski modifikovane jako malo razlikuju od nagiba dobijenih za elektrode koje su podvrgnute laserskoj modifikaciji. Iz toga se može zaključiti da promene nastale na površini elektrodne prevlake usled interakcije laserskog zračenja nisu bitno uticale na promenu mehanizma reakcije izdvajanja vodonika.

Iz prikazanih kinetičkih parametara može se videti da gustina struje izmene ( $j_0$ ) ima manje vrednosti za prevlake koje su bile izložene laserskom zračenju. Ovo vodi ka zaključku da nastale promene na elektrodnim prevlakama ne idu u prilog njihovoj katalitičkoj aktivnosti.

Uvid u mehanizam elektrohemijske reakcije omogućen je snimanjem elektrohemijskih impedansnih spektara koji su prikazani na slici 4.15. Dobijeni podaci su fitovani po modelu Armstrongovog ekvivalentnog kola u kome je kapacitet dvojnog električnog sloja zamenjen stalnim faznim elementom i prikazani u Tabeli 4.10.



Slika 4.15. EIS dijagrami za HER na Co-Mo prevlakama taloženim na 5 i 25 mAcm<sup>-2</sup>, bez i nakon laserske modifikacije, dobijeni na različitim nadnaponima

Tabela 4.10. Parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona, za ispitane Co-Mo prevlake na 298K.

<b>j = 5mA/cm<sup>2</sup> PRE LASERSKE MODIFIKACIJE</b>							
<b>T/K</b>	<b>- η/mV</b>	<b>R<sub>e</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>ct</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>dl</sub>/Fcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>p</sub>/Fcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>p</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>σ</b>
298	20	0,351	3,800	0,2393	0,952	2,40	11966
	35	0,328	0,026	0,0028	0,261	3,30	142
	50	0,339	0,032	0,0033	0,209	2,20	168
	100	0,337	0,062	0,0073	0,119	0,73	366
	150	0,343	0,051	0,0054	0,254	0,09	274
	200	0,354	0,039	0,0053	0,079	0,21	265
<b>j = 5mA/cm<sup>2</sup> POSLE LASERSKE MODIFIKACIJE</b>							
<b>T/K</b>	<b>- η/mV</b>	<b>R<sub>e</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>ct</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>dl</sub>/Fcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>p</sub>/Fcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>p</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>σ</b>
298	20	0,376	4,520	0,2813	0,589	9,08	14069
	35	0,374	4,370	0,4510	0,017	1,24	22551
	50	0,375	2,602	0,3052	0,016	1,16	15262
	100	0,374	0,120	0,0103	0,072	1,07	515
	150	0,373	0,103	0,0059	0,051	0,48	295
	200	0,372	0,095	0,0036	0,020	0,28	180
<b>j = 25mA/cm<sup>2</sup> PRE LASERSKE MODIFIKACIJE</b>							
<b>T/K</b>	<b>- η/mV</b>	<b>R<sub>e</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>ct</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>dl</sub>/mFcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>p</sub>/mFcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>p</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>σ</b>
298	20	0,158	4,284	0,0854	0,278	6,77	4271
	35	0,159	3,386	0,0917	0,312	3,44	4585
	50	0,160	2,699	0,0991	0,366	1,77	4955
	100	0,159	0,044	0,0143	0,049	1,25	715
	150	0,160	0,026	0,0120	0,072	0,36	604
	200	0,175	0,060	0,0057	0,106	0,30	287
<b>j = 25mA/cm<sup>2</sup> POSLE LASERSKE MODIFIKACIJE</b>							
<b>T/K</b>	<b>- η/mV</b>	<b>R<sub>e</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>ct</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>dl</sub>/mFcm<sup>-2</sup></b>	<b>C<sub>p</sub>/mFcm<sup>-2</sup></b>	<b>R<sub>p</sub>/Ωcm<sup>-2</sup></b>	<b>σ</b>
298	20	0,303	8,691	0,0791	0,229	9,47	3959
	35	0,304	7,146	0,0836	0,277	4,05	4180
	50	0,300	5,620	0,0918	0,373	3,37	4592
	100	0,296	0,045	0,0025	0,092	2,38	126
	150	0,297	0,046	0,0029	0,067	0,79	145
	200	0,300	0,045	0,0022	0,048	0,30	110

Poređenjem dobijenih parametara za ispitane Co-Mo prevlake taložene na 5 i 25 mA cm<sup>-2</sup>, uočljivo je da se sa povećanjem nadnapona otpor prenosu naelektrisanja,  $R_{ct}$ , i otpor prenosu mase,  $R_p$ , smanjuju, što je i očekivano. Međutim, primetno je da su u slučajevima laserski modifikovane prevlake  $R_{ct}$  i  $R_p$  nešto veći, u poređenju sa njihovim vrednostima u slučajevima nemodifikovanih prevlaka. Ovo zapažanje je u skladu sa podacima dobijenim iz Tafelove analize, gde je konstatovano da laserska modifikacija ne ide u prilog povećanju katalitičke aktivnosti katodne prevlake. Vrednosti faktora hrapavosti takođe korespondiraju sa prethodnim zapažanjima, u smislu neznatnih promena nastalih usled laserske modifikacije. Iz svega izloženog može se zaključiti da laserska modifikacija TEA CO<sub>2</sub> laserom, bar u slučaju ispitivanih prevlaka pri datim eksperimentalnim uslovima, ne utiče povoljno na poboljšanje energetske efikasnosti procesa elektrolitičkog izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini.

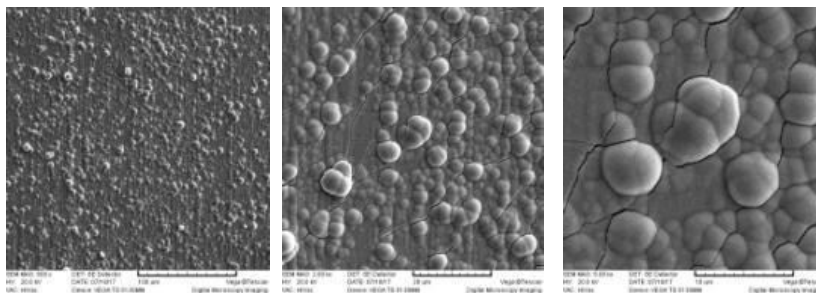
## 4.6. Morfološke karakteristike i elementarni sastav Co-Mo prevlaka nakon laserske modifikacije

Morfološke karakteristike i elementarni sastav katoda sa Co-Mo prevlakom ispitivane su na elektrodama bez i nakon laserske modifikacije. Morfološka ispitivanja su vršena korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i profilometrijske analize. Elementarni sastav je određivan EDS i XRF analizom.

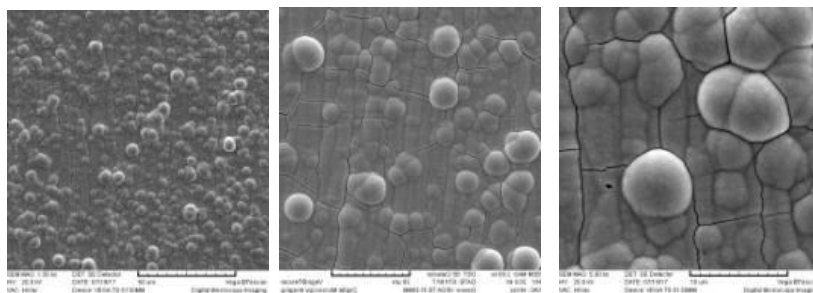
### - Co-Mo prevlake taložene na gustini struje od $5 \text{ mAcm}^{-2}$

Rezultati dobijeni morfološkom karakterizacijom katoda sa nataloženim Co-Mo depozitom pri gustini struje od  $5 \text{ mAcm}^{-2}$  i katodnih prevlaka nakon interakcije sa TEA  $\text{CO}_2$  laserom prikazane su na slikama 4.16 i 4.17.

a)



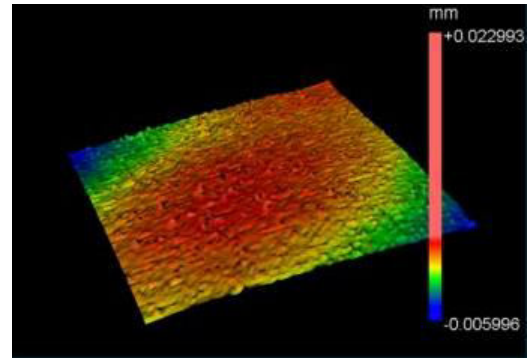
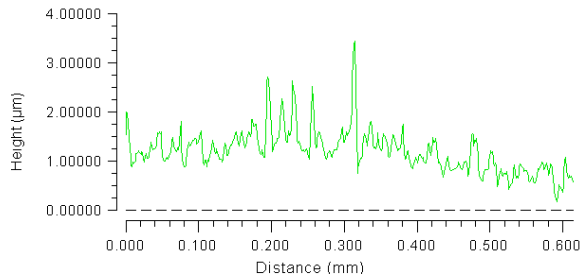
b)



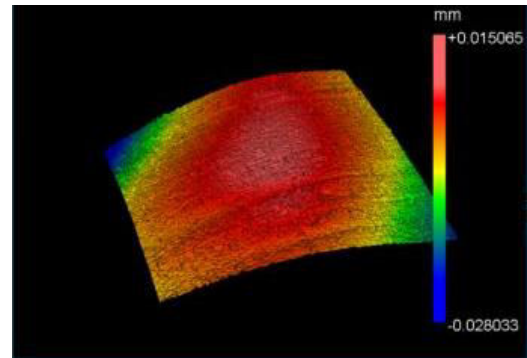
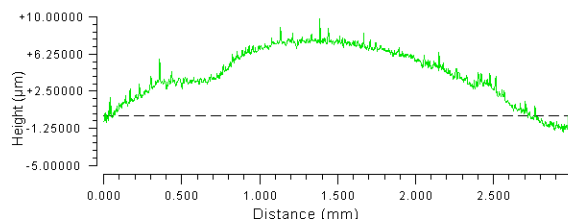
Slika 4.16. SEM slike katodni Co-Mo prevlaka taloženih na  $5 \text{ mAcm}^{-2}$  bez laserske modifikacije na uvećanjima od 500x, 2000x i 5000x (a); i nakon laserske modifikacije na uvećanjima od 1000x, 2000x i 5000x (b)



a)



b)



Slika 4.17. 2D profili i 3D mape Co-Mo prevlaka taloženih na  $5\text{mAcm}^{-2}$  bez laserske modifikacije (a) i nakon laserske modifikacije (b)

Morfologiju ispitivanih uzoraka karakteriše prisustvo sfernih struktura i mikropukotina koje su uočljive duž granice zrna. Prisustvo ovakvih struktura je karakteristično za ove tipove prevlaka [93], a uzrok nastajanja pukotina može se objasniti prisustvom površinskih sila koje deluju između niklene podloge i taložnog materijala.

Profilometrijska analiza prevlaka pre i nakon laserske modifikacije pokazuje razlike u visini sloja depozita na elektrodi, koji je nešto veći u slučaju laserski modifikovane prevlake. Međutim, ova razlika se ne može pripisati uticaju laserskog zračenja, već uslovima pri samom procesu taloženja iz taložnog kupatila. U pogledu hrapavosti površine elektrone prevlake zapaža se da je srednja vrednost faktora hrapavosti za laserski modifikovanu prevlaku nešto manja od vrednosti za nemodifikovanu. Ovi rezultati su u korelaciji sa podacima o morfološkim karakteristikama dobijenim skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Iz njih se može zaključiti da laserska modifikacija nije imala značajnih efekata na aktivnu površinu za izdvajanje vodonika.

Elementarni sastav ispitivanih katodnih prevlaka prikazan je u tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Elementarni sastav Co-Mo prevlaka na niklenoj elektrodi bez i nakon laserske modifikacije

CoMo 5 mA/cm <sup>2</sup> bez laserske modifikacije					CoMo 5 mA/cm <sup>2</sup> sa laserskom modifikacijom				
EDS analiza					EDS analiza				
element	Co	Mo	C	O	element	Co	Mo	C	O
%	47,5	17,9	20,7	11,6	%	45,9	18,6	19,5	14,4
XRF analiza					XRF analiza				
element	Ni	Co	Mo		element	Ni	Co	Mo	
%	68,1	14,9	4,8		%	64,7	17,5	5,6	

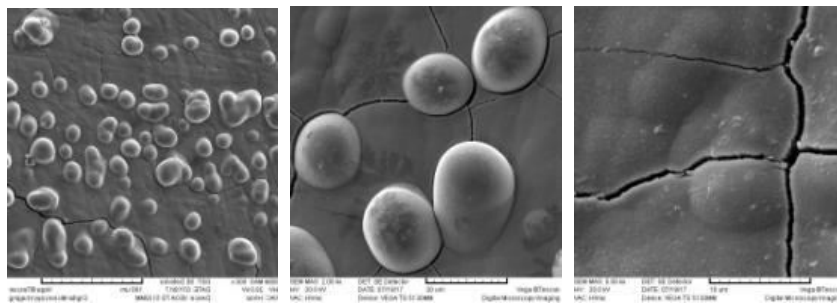
Rezultati EDS analize, u velikoj meri zavise od odabranog mesta snimanja i ugla koji upadni elektronski snop zaklapa sa površinom, stoga ih ne treba tumačiti sa kvantitativnog aspekta, već kao kvalitativno merilo sastava dobijenih elektroda. Veće prisustvo kiseonika u laserski modifikovanoj katodnoj prevlaci može se pripisati činjenici da je interakcija laserskog snopa sa katodnom prevlakom izvođena pri atmosferskim uslovima, tj. u prisustvu vazduha. Relativan odnos Co i Mo (~3:1) u katodnoj prevlaci određen

energijom disperzivnom spektroskopijom, potvrđen je i XRF analizom. Veliki procenat nikla u rezultatima XRF analize pripisuje se činjenici da rendgenski snop prodire do čak 20  $\mu\text{m}$  u dubinu uzorka, a debljina prevlake, koja se može očitati sa profilometrijskih merenja, iznosi od 4 do 6  $\mu\text{m}$ .

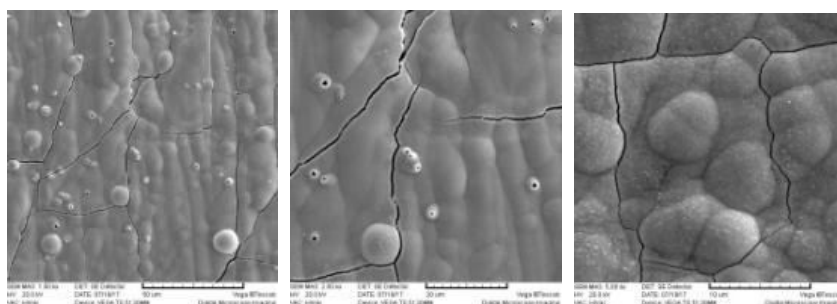
- Co-Mo prevlake taložene na gustini struje od 10  $\text{mAcm}^{-2}$

Rezultati dobijeni morfološkom karakterizacijom katoda sa nataloženim Co-Mo depozitom pri gustini struje od 10  $\text{mAcm}^{-2}$  i katodnih prevlaka nakon interakcije sa TEA  $\text{CO}_2$  laserom prikazane su na slikama 4.18 i 4.19.

a)

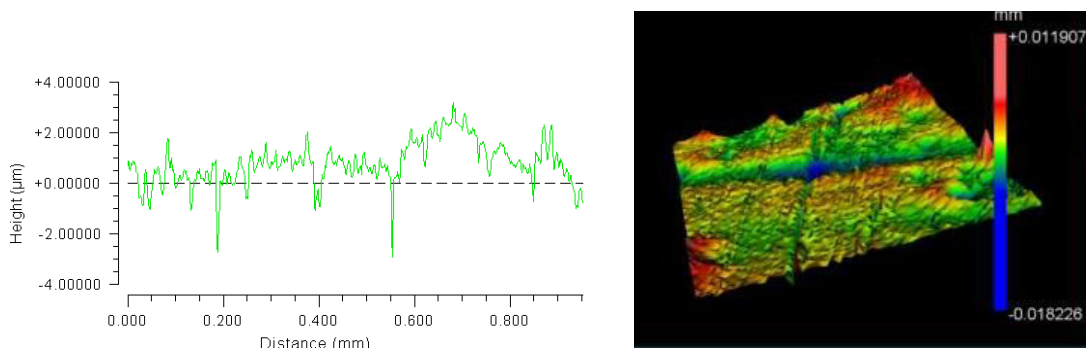


b)

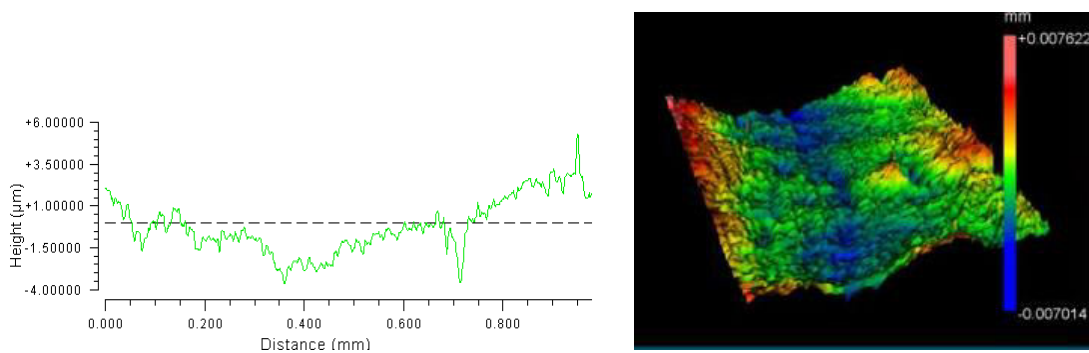


Slika 4.18. SEM slike katodni Co-Mo prevlaka taloženih na  $10\text{mAcm}^{-2}$  bez laserske modifikacije na uvećanjima od 500x, 2000x i 5000x (a); i nakon laserske modifikacije na uvećanjima od 1000x, 2000x i 5000x (b)

a)



b)



Slika 4.19. 2D profili i 3D mape Co-Mo prevlaka taloženih na  $10\text{mAcm}^{-2}$  bez laserske modifikacije (a) i nakon laserske modifikacije (b)

Morfologiju i ovih prevlaka karakteriše prisustvo sfernih struktura sa nešto izraženijim pukotinama. Uzrok nastajanja većih pukotina kod ovih prevlaka može se pripisati intenzivnijem izdvajanju vodonika na većoj gustini struje, što je i očekivano. 3D profil laserski modifikovane prevlake pokazuje znatno razvijeniju površinsku strukturu u odnosu na prethodni slučaj, dok je debljina deponovanih prevlaka približno ista, od 4 do 6  $\mu\text{m}$ . Porast veličine sfernih struktura može se pripisati porastu gustine struje taloženja Co-Mo prevlaka.

Elementarni sastav ispitivanih katodnih prevlaka prikazan je u tabeli 4.12.

Analiza sastava elektrodnih prevlaka je i u ovom slučaju pokazala da je relativni odnos Co i Mo ostao sačuvan i nakon laserske modifikacije (~2,3:1), što je i očekivano. Prisustvo kiseonika se ovde može se pripisati izloženosti atmosferskom vazduhu pre elementarne analize. Smanjeni udeo kiseonika u laserski modifikovanoj prevlaci može se objasniti uklanjanjem oksida sa površine prevlake tokom interakcije laserskog snopa sa površinom u inertoj atmosferi, u kojoj je izvođena modifikacija ove prevlake.

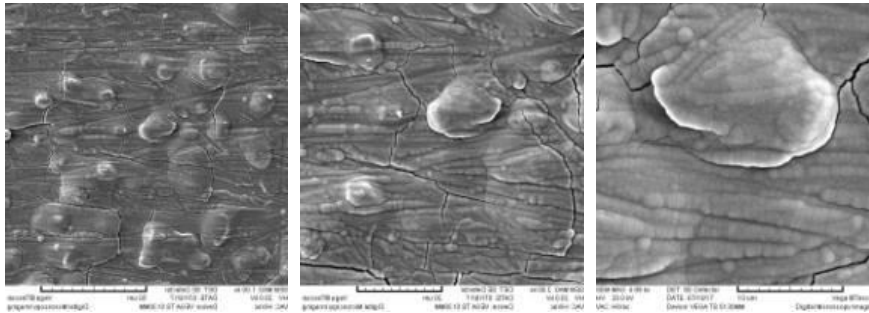
Tabela 4.12. Elementarni sastav Co-Mo prevlaka na niklenoj elektроди bez i nakon laserske modifikacije

CoMo 10 mA/cm <sup>2</sup> bez laserske modifikacije					CoMo 10 mA/cm <sup>2</sup> sa laserskom modifikacijom				
EDS analiza					EDS analiza				
element	Co	Mo	C	O	element	Co	Mo	C	O
%	25,9	11,6	25,5	32,9	%	41,7	17,2	21,9	18,4
XRF analiza					XRF analiza				
element	Ni	Co	Mo		element	Ni	Co	Mo	
%	28,4	49,8	21,3		%	45,4	33,2	12,2	

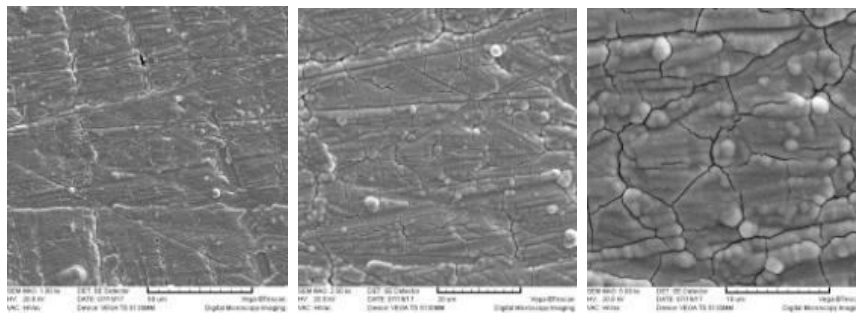
- Co-Mo prevlake taložene na gustini struje od 25 mAc<sup>m</sup>-<sup>2</sup>

Rezultati dobijeni morfološkom karakterizacijom katoda sa nataloženim Co-Mo depozitom pri gustini struje od 25 mAc<sup>m</sup>-<sup>2</sup> i katodnih prevlaka nakon interakcije sa TEA CO<sub>2</sub> laserom prikazane su na slikama 4.20 i 4.21.

a)

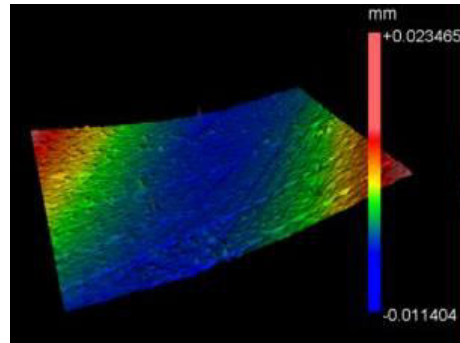
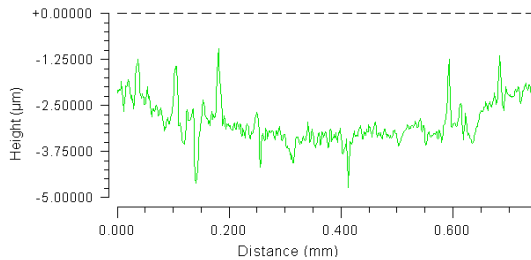


b)

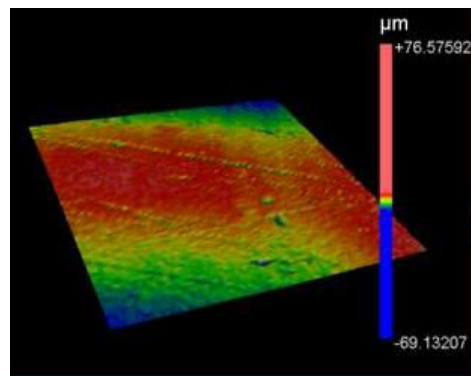
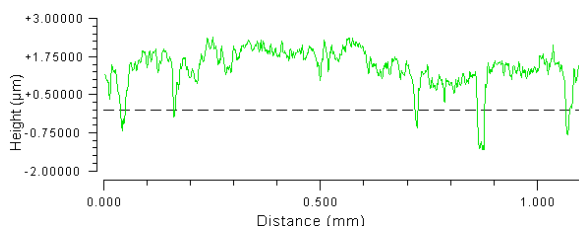


Slika 4.20. SEM slike katodni Co-Mo prevlaka taloženi na 25mAc<sup>m</sup>-<sup>2</sup> bez laserske modifikacije na uvećanjima od 500x, 2000x i 5000x (a); i nakon laserske modifikacije na uvećanjima od 1000x, 2000x i 5000x (b)

a)



b)



Slika 4.21. 2D profili i 3D mape Co-Mo prevlaka taloženih na  $25\text{mAcm}^{-2}$  bez laserske modifikacije (a) i nakon laserske modifikacije (b)

Za razliku od prethodno ispitivanih i opisanih elektrodnih Co-Mo prevlaka, kod prevlaka taloženih na najvećoj gustini struje ( $25\text{mAcm}^{-2}$ ) morfologija pokazuje postojanje struktura nepravilnog oblika uniformno raspoređenih na katodnoj površini. Mikropukotine su i ovde prisutne. Primetno je da je površina modifikovane elektrode manje razvijena, što pokazuju i SEM i profilometrijska analiza. Debljina deponovanog sloja je manja nego u prethodnim slučajevima (oko  $3\text{ }\mu\text{m}$ ).

Elementarni sastav ispitivanih katodnih prevlaka prikazan je u tabeli 4.13.

Tabela 4.13. Elementarni sastav Co-Mo prevlaka na niklenoj elektроди bez i nakon laserske modifikacije

CoMo 10 mA/cm <sup>2</sup> bez laserske modifikacije					CoMo 10 mA/cm <sup>2</sup> sa laserskom modifikacijom				
EDS analiza					EDS analiza				
element	Co	Mo	C	O	element	Co	Mo	C	O
%	40,1	17,9	18,2	20,1	%	41,4	17,3	19,2	18,2
XRF analiza				XRF analiza					
element	Ni	Co	Mo	element	Ni	Co	Mo		
%	79,9	5,9	2,2	%	81,3	4,9	1,9		

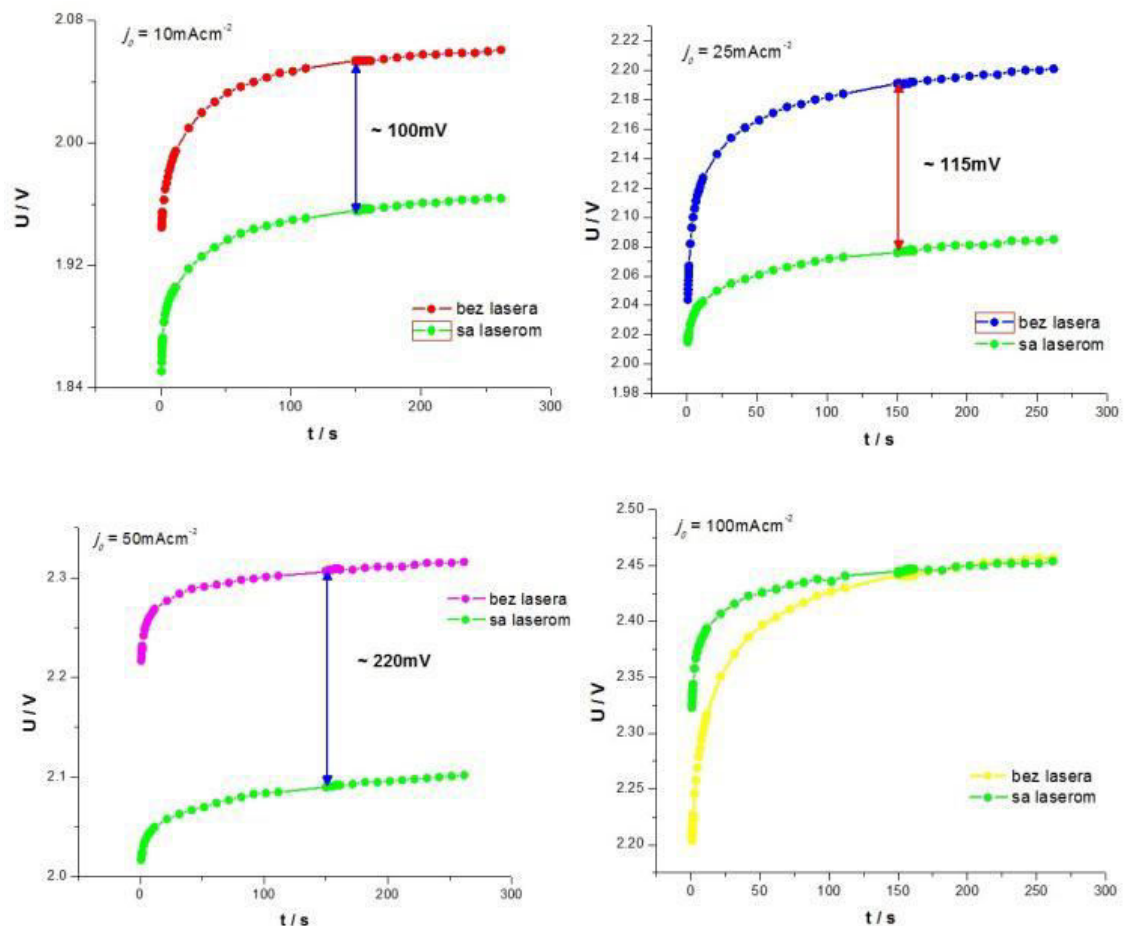
Kao i u prehodna dva slučaja elementarna analiza je pokazala očekivane rezultate u pogledu odnosa prisutnih elemenata. Obzirom da je laserska modifikacija i u ovom slučaju izvođena pri atmosferskim uslovima, tj. u prisustvu vazduha, prisutni kiseonik se može objasniti izloženosti elektrode atmosferskim uslovi pre i tokom laserske modifikacije.



#### 4.7. Izdvajanje vodonika laserski potpomognutom alkalnom elektrolizom

Standardni rastvora elektrolita (6M KOH) je u toku samog procesa elektrolize bivao izložen laserskom zračenju talasne dužine 532nm. Merena je količina izdvojenog vodonika, kao i promena napona sa vremenom, na različitim gustinama struje u uslovima bez i sa laserskim zračenjem.

Promena naponskog odgovora sistema za različite primenjene gustine struje bez i sa laserskim ozračivanjem prikazana je na slici 4.22.



Slika 4.22. Promena napona sa vremenom u elektrolitičkom procesu, bez i sa primenom laserskog zračenja

Na prikazanim graphicima se može uočiti da je prisutno značajno smanjenje napona elektrolize na skoro svim ispitivanim gustinama struje. Na gustini struje od  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  napon laserski potpomognute elektrolize je manji za čak 220 mV. Dobijeni rezultati pokazuju da lasersko zračenje ima pozitivan uticaj na energetska efikasnost procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom.

Pored uticaja laserskog zračenja na naponski odgovor elektrolitičkog sistema, praćen je i njegov uticaj na količinu izdvojenog vodonika u zadatom vremenskom periodu pri različitim gustinama struje. Količina izdvojenog vodonika u toku elektrolitičkog procesa bez i uz primenu „zelenog lasera“ prikazana je u tabeli 4.14.

Tabela 4.14. Količine izdvojenog vodonika na različitim gustinama struje bez i sa laserskim ozračivanjem.

$j / \text{mAcm}^{-2}$	Količina izdvojenog $\text{H}_2$ bez lasera / mol	Količina izdvojenog $\text{H}_2$ sa laserom / mol	$\Delta \text{H}_2 / \text{mol}$
10	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$0,4 \cdot 10^{-5}$
25	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
50	$13,4 \cdot 10^{-5}$	$14,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
100	$27,6 \cdot 10^{-5}$	$30,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Na osnovu dobijenih rezultata primetno je povećanje izdvojene količine vodonika pri laserskom ozračivanju elektrolitičkog sistema na istim gustinama struje. Može se uočiti da sa povećanjem primenjene gustine struje raste i  $\Delta \text{H}_2$ , tj. razlika u količini dobijenog vodonika između laserki potpomognute i klasične elektrolize.

Fenomen povećanog izdvajanja vodonika u prisustvu laserskog zračenja talasne dužine 532 nm, tj. zelenog laserskog zračenja, moguće je objasniti kroz koncept električne susceptibilnosti ili kroz dielektričnu konstantu vode [89]. Obe fizičke veličine se odnose na polarizaciju vode putem električnog polja. Dielektrična konstanta i električna susceptibilnost opisuju mogućnost same

sredine da se polarizuje pod uticajem polja i da tim putem pojača ili smanji ukupno električno polje. Zeleno lasersko zračenje je transparentno za vodu, tj. voda ga ne apsorbira, jer frekvencije vidljive svetlosti su mnogo više od vibracionih frekvencija molekula vode, što ukazuje da u ovom slučaju energija laserskog zračenja nije odgovorna za kidanje vodoničnih veza. Međutim, visoka transparentnost za zeleno lasersko zračenje daje mogućnost da se ukupni intenzitet laserskog zračenja u potpunosti iskoristi za stvaranje dodatnog električnog polja koje će potpomognuti elektrolitički proces. Ovo dodatno električno polje pomaže u transferu naelektrisanja u toku elektrolize i time pospešuje proizvodnju vodonika.

## 5. ZAKLJUČAK

U okviru ove teze ispitivane su mogućnosti uštede energije u procesu dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom. Ispitane su različite kombinacije *d*-metala (Zn, Co, Cu, Ni, Mo) u tehnološki pojednostavljenom procesu *in situ* aktivacije.

Rezultati istraživanja su pokazali da se *in situ* upotrebom jonskih aktivatora na bazi **Ni-Zn-Mo** može  **smanjiti utrošena energija za čak 20%** u poređenju sa sistemom koji se sastoji od čistih niklenih elektroda i standardnog rastvora elektrolita. U slučaju drugog ispitivanog aktivatora, na bazi **Ni-Cu-Mo**, **ušteta u potrošnji energije je oko 10%**. Uočljivo je da potrošnja energije opada sa poratom temperature, a raste sa porastom gustine struje u oba ispitivana sistema.

Objašnjenje povećane energetske efikasnosti pri dodatku jonskih aktivatora može se dati kroz navođenje nekoliko efekata koji su prisutni u ukupnom procesu *in situ* aktivacije alkalne elektrolize. Prvi je katalitički efekat, tj. sinergijski efekat kombinacije prelaznih metala. Zatim, efekat površine, koji takođe ima značajnu ulogu. On je posledica procesa simultanog kotaloženja katalitičke prevlake i izdvajanja vodonika, što rezultuje formiranjem prevlaka veoma razvijene površine sa velikim brojem aktivnih centara za adsorpciju vodonika. Ni efekat etilendiaminskog liganda nije zanemarljiv. Pretpostavljeno je njegov efekat sličan efektu etilen diamin tetrasirćetne kiseline (EDTA), koja čisti površinu katode uklanjanjem sloja nastalih oksida i priprema je za taloženje metala, što za posledicu ima bolju razvijenost površine.

Pri ispitivanju kinetike elektrodnog procesa došlo se do rezultata koji prate isti trend poboljšanja aktivnosti elektrode, kao što je to bio slučaj i u eksperimentima merenja potrošnje. Prilikom primene *in situ* aktivacije, u svim ispitivanim strujnim opsezima, vidno je **značajno smanjenje nadnapona za**

**reakciju izdvajanja vodonika**, u poređenju sa neaktiviranim elektodama od čistog nikla u standardnom rastvoru elektrolita.

Rezultati ispitivanja mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, do kojih se došlo određivanjem vrednosti Tafelovih nagiba, ukazuju da je u svim ispitivanim sistemima jonskih aktivatora (Zn-Co-Mo i Ni-Zn-Mo) spori stupanj reakcije prenos naelektrisanja, tj. reakcija Folmera.

U toku *in-situ* aktivacije, pored reakcije izdvajanja vodonika odigrava se paralelni proces elektrohemijskog taloženja legure prisutnih *d* metala u elektrolitu, što se lako uočava na osnovu SEM fotografija formiranih prevlaka i njihove EDS analize za sve ispitivane sisteme.

Posebna pažnja u ovom radu posvećena je uticaju laserskog zračenja na katalitičku aktivnost elektrodnih prevlaka na bazi prelaznih metala i na količinu izdvojenog vodonika u procesu direktnog ozračivanja rastvora elektrolita tokom procesa elektrolize.

Rezultati ispitivanja uticaja laserski modifikovanih Co-Mo katodnih prevlaka na mehanizam i kinetiku reakcije izdvajanja vodonika u procesu alkalne elektrolize, pokazali su da laserska modifikacija prevlaka nije dovela do značajnijih promena u pogledu katalitičke aktivnosti istih. Nije došlo do promene odlučujućeg stupnja reakcije izdvajanja vodonika. Otpori prenosu mase i naelektrisanja u slučajevima laserski modifikovanih prevlaka su neznatno viši u odnosu na nemođifikovane prevlake, a faktor hrapavosti je ostao skoro nepromenjen. Morfologija i sastav ispitivanih katodnih prevlaka idu u prilog podacima dobijenim iz elektrohemijskih merenja. Laserko zračenje nije dovelo do značajnijih promena u pogledu morfoloških karakteristika i elementarnog sastava Co-Mo prevlaka.

Uvidom u morfološke karakteristike, elementarni sastav i elektrokatalitičku aktivnost ispitivanih prevlaka može se zaključiti da laserska modifikacija TEA CO<sub>2</sub> laserom, bar u slučaju ispitivanih prevlaka pri datim

eksperimentalnim uslovima, ne utiče povoljno na poboljšanje energetske efikasnosti procesa elektrolitičkog izdvajanja vodonika u alkalnoj sredini.

Rezultati ispitivanja uticaja zelenog laserskog zračenja na količinu izdvojenog vodonika, ozračivanjem standardnog rastvora elektrolita (6M KOH) tokom samog elektrolitičkog procesa, pokazuju značajno smanjenje napona elektrolize u slučajevima laserskog ozračivanja elektrolitičke ćelije na svim ispitivanim gustinama struje. Napon laserski potpomognute elektrolize je u slučaju primenjene gustine struje od  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  **manji za čak 220 mV** od napona klasične elektrolize. U pogledu količine izdvojenog vodonika, primetno je povećanje pri laserskom ozračivanju elektrolitičkog sistema na svim ispitivanim gustinama struje. Uočava se da sa povećanjem primenjene gustine struje raste i razlika u količini dobijenog vodonika između laserki potpomognute i klasične elektrolize.

Obzirom na obećavajuće rezultate u slučaju laserski potpomognute elektrolize dalji rad na ovoj problematici će ići u pravcu istraživanja mehanizma koji omogućava povećanu proizvodnju vodonika, kao i testiranje dugoročne stabilnosti ovakvih sistema pri različitim uslovima rada.

## 6. LITERATURA

- [1] J. Bockris, *Energy: The Solar-Hydrogen Alternative*. Architectural Press, 1976.
- [2] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press, 2004.
- [3] C. E. S. A. G. Housecroft, *Inorganic Chemistry*, Second. 2005.
- [4] Š. S. Miljanić, *Izotopski efekti kod vodonika - teška voda*. Beograd: Institut za nuklearne nauke Vinča, 1996.
- [5] *The Hydrogen Economy*. Washington, D.C.: National Academies Press, 2004.
- [6] I. Dincer and C. Acar, "Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 1-12, 2014.
- [7] P. Spath and W. Amos, "Hydrogen Production from Western Coal Including CO<sub>2</sub> Sequestration and Coalbed Methane Recovery: Economics, CO<sub>2</sub> Emissions, and Energy Balance," in *Advances in Hydrogen Energy*, Boston: Kluwer Academic Publishers, pp. 17-30.
- [8] C. E. Grégoire Padró and F. Lau, *Advances in hydrogen energy*. Kluwer Academic, 2002.
- [9] Đ. Stojaković and N. Rajić, *Opšta hemija II*. Beograd.
- [10] I. Dincer and C. Acar, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094-11111, Sep. 2015.
- [11] R. Perret, A. Weimer, and K. Roth, "Development of Solar-Powered Thermochemical Production of Hydrogen from Water, excerpt from 2007 DOE Hydrogen Program Annual Progress Report," *DOE Hydrog. Progr. FY Annu. Prog. Rep.*, 2007.
- [12] S. A. Kucernak *et al.*, "The effect of green design," 2014.
- [13] T. Schmidt *et al.*, "Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 13, pp. 12715-12724, Jul. 2011.
- [14] N. Gallandat, K. Romanowicz, and A. Zuttel, "An Analytical Model for the Electrolyser Performance Derived from Materials Parameters," *J. Power Energy Eng. Submiss.*, vol. 5, no. 10, pp. 34-39, 2017.
- [15] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901-4934, 2013.

- [16] E. Rasten, G. Hagen, and R. Tunold, "Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 25–26, pp. 3945–3952, Nov. 2003.
- [17] Y. Zheng, J. Wang, W. Zhang, J. Chen, J. Qiao, and J. Zheng, "A review of high temperature co-electrolysis of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 5, pp. 1427–1463, 2017.
- [18] J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, and F. Lefebvre-Joud, "Modelling of solid oxide steam electrolyser: Impact of the operating conditions on hydrogen production," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2080–2093, Feb. 2011.
- [19] S. Mentus, *Elektrohemijska*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, 2008.
- [20] S. Chen *et al.*, "A composite cathode based on scandium-doped chromate for direct high-temperature steam electrolysis in a symmetric solid oxide electrolyzer," *J. Power Sources*, vol. 274, no. 718–729, 2015.
- [21] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, pp. 307–326, 2009.
- [22] J. Ivy, "Summary of Electrolytic Hydrogen Production: Milestone Completion Report," 2003.
- [23] L. Bertuccioli, Al. Chan, D. Hart, F. Lehner, B. Madden, and E. Standen, "Development of Water Electrolysis in the European Union Final Report Fuel cells and hydrogen," 2014.
- [24] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, and M. Koppe, "The Power-to-Gas Concept," 2014, pp. 7–17.
- [25] T. G. Douglas, A. Cruden, and D. Infield, "Development of an ambient temperature alkaline electrolyser for dynamic operation with renewable energy sources," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 2, pp. 723–739, Jan. 2013.
- [26] O. Ulleberg, "Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 1, pp. 21–33, Jan. 2003.
- [27] I. Dincer and C. Zamfirescu, *Advanced power generation systems*. .
- [28] M. S. Herdem, S. Farhad, I. Dincer, and F. Hamdullahpur, "Thermodynamic modeling and assessment of a combined coal gasification and alkaline water electrolysis system for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 7, pp. 3061–3071, Feb. 2014.
- [29] H. (1919-1994). Gerischer and C. W. . Tobias, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. Volume 12*. J. Wiley & Sons, 1981.
- [30] J. Jaksic, C. Lacnjevac, N. Krstajic, and M. Jaksic, "Interactive supported electrocatalysts and spillover effect in electrocatalysis for hydrogen and oxygen



- electrode reactions," *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 14, no. 2, pp. 119–136, 2008.
- [31] E. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, and R. Streicher, "Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 5, no. 1, pp. 55–63, Jan. 1980.
- [32] N. Krstajić, *Elektrohemijski aspekti vodonične reakcije*. Beograd: TMF, 2006.
- [33] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, and W. Schmickler, "Volcano plots in hydrogen electrocatalysis - uses and abuses," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 846–54, 2014.
- [34] G. Kreysa, K. Ota, and R. F. Savinell, *Encyclopedia of applied electrochemistry*. .
- [35] J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, and R. A. van Santen, *Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [36] A. B. Laursen *et al.*, "Electrochemical Hydrogen Evolution: Sabatier's Principle and the Volcano Plot," *J. Chem. Educ.*, vol. 89, pp. 1595–1599, Sep. 2012.
- [37] P. Sabatier, "Hydrogénations et déshydrogénations par catalyse," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 44, pp. 1984–2001, 1911.
- [38] M. M. Jaksic, "Hypo - hyper-d-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions," *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 4085–4099, 2000.
- [39] I. Roger, M. A. Shipman, and M. D. Symes, "Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting," *Nat. Rev. Chem.*, vol. 1, no. 1, p. 3, Jan. 2017.
- [40] M. H. Miles, "Evaluation of Electrocatalysts for Water Electrolysis in Alkaline Solutions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 60, pp. 89–96, 1975.
- [41] C. M. Lačnjevac and M. M. Jaksic, "Synergetic Electrocatalytic Effects of d-Metals on The Hydrogen Evolution Reaction in Industrially Important Electrochemical Processes," *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, vol. 31, no. 1, pp. 7–33, 1983.
- [42] J. M. Jakšić, Č. M. Lačnjevac, N. V. Krstajić, and M. M. Jakšić, "Interactive Supported Electrocatalysts and Spillover Effect in Electrocatalysis for Hydrogen and Oxygen Electrode," *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, vol. 14, no. 2, pp. 119–136, 2008.
- [43] N. V. Krstajić, L. Gajić-Krstajić, U. Lačnjevac, B. M. Jović, S. Mora, and V. D. Jović, "Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni-MoOx coatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO<sub>3</sub> powder particles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 11, pp. 6441–6449, Jun. 2011.
- [44] N. Krstajic, V. Jovic, L. Gajickrstajic, B. Jovic, a Antozzi, and G. Martelli,

- “Electrodeposition of Ni–Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 14, pp. 3676–3687, Jul. 2008.
- [45] N. Elezovic, B. Grgur, N. Krstajic, and V. Jovic, “Electrodeposition and characterization of Fe–Mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 70, no. 6, pp. 879–889, 2005.
- [46] D. L. Stojić, M. P. Marčeta, S. P. Sovilj, and Š. S. Miljanić, “Hydrogen generation from water electrolysis – possibilities of energy saving,” *J. Power Sources*, vol. 118, no. 1–2, pp. 315–319, May 2003.
- [47] D. Stojic, T. Grozdic, M. Marcetakaninski, a Maksic, and N. Simic, “Intermetallics as advanced cathode materials in hydrogen production via electrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 7, pp. 841–846, Jun. 2006.
- [48] J. M. Jakšić, N. M. Ristić, N. V Krstajić, and M. M. Jakšić, “Electrocatalysis for Hydrogen Electrode Reactions in the Light of Fermi Dynamics and Structural Bonding Factors - I. Individual Electrocatalytic Properties of Transition Metals,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 12, pp. 1121–1156, 1998.
- [49] L. Brewer, *Chemical bonding theory applied to metals*. New York: ASM International, 1988.
- [50] V. Krstajic, B. N. Grgur, N. S. Mladenovic, M. V Vojnovic, and M. M. Jaksic, “The determination of kinetic parameters of the hydrogen evolution on Ti–Ni alloys by ac impedance,” *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 2, pp. 323–330, 1997.
- [51] D. Stojic, T. Grozdic, M. Marcetakaninski, and V. Stanic, “Electrocatalytic effects of Mo–Pt intermetallics singly and with ionic activators. Hydrogen production via electrolysis,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 13, pp. 2314–2319, Sep. 2007.
- [52] S. Martinez, M. Metikoš-Huković, and L. Valek, “Electrocatalytic properties of electrodeposited Ni–15Mo cathodes for the HER in acid solutions: Synergistic electronic effect,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 245, no. 1–2, pp. 114–121, Feb. 2006.
- [53] G. Wu, N. Li, C. S. Dai, and D. R. Zhou, “Electrochemical preparation and characteristics of Ni–Co–LaNi<sub>5</sub> composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 2–3, pp. 307–314, Feb. 2004.
- [54] A. C. Tavares and S. Trasatti, “Ni + RuO<sub>2</sub> co-deposited electrodes for hydrogen evolution,” *Electrochim. Acta*, vol. 45, pp. 4195–4202, 2000.
- [55] M. D. Obradović, R. M. Stevanović, and a. R. Despić, “Electrochemical deposition of Ni–W alloys from ammonia–citrate electrolyte,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 552, pp. 185–196, Jul. 2003.
- [56] N. Eliaz, T. M. Sridhar, and E. Gileadi, “Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 14, pp. 2893–2904, May 2005.

- [57] M. Marcetkaninski, V. Nikolic, G. Tasic, and Z. Rakocevic, "Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 2, pp. 703–709, Jan. 2009.
- [58] M. P. Marčeta Kaninski, A. D. Maksić, D. L. Stojić, and Š. S. Miljanić, "Ionic activators in the electrolytic production of hydrogen – cost reduction-analysis of the cathode," *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, pp. 107–111, May 2004.
- [59] C. Lupi, A. Dell'Era, and M. Pasquali, "In situ activation with Mo of Ni–Co alloys for hydrogen evolution reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 1932–1940, Feb. 2014.
- [60] M. P. Marceta Kaninski, S. M. Miulovic, G. S. Tasic, A. D. Maksic, and V. M. Nikolic, "A study on the Co–W activated Ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – Energy saving," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 9, pp. 5227–5235, May 2011.
- [61] A. D. Maksic, S. M. Miulovic, V. M. Nikolic, I. M. Perovic, and M. P. Marceta Kaninski, "Energy consumption of the electrolytic hydrogen production using Ni–W based activators - Part i," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 405, no. 1–2, pp. 25–28, 2011.
- [62] J. Zhang, H. Li, P. Guo, H. Ma, and X. S. Zhao, "Rational design of graphitic carbon based nanostructures for advanced electrocatalysis," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 22, pp. 8497–8511, 2016.
- [63] C. G. Morales-Guio, L.-A. Stern, and X. Hu, "Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 18, p. 6555, Mar. 2014.
- [64] N. Krstajic, M. Popovic, B. Grgur, and M. Vojnovic, "On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part I . The mechanism," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 512, pp. 16–26, 2001.
- [65] N. Krstajic, M. Popovic, B. Grgur, and M. Vojnovic, "On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part II . Effect of temperature," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 512, pp. 27–35, 2001.
- [66] S. Maslovara, "Uticaj trokomponentnih jonskih aktivatora na povećanje energetske efikasnosti alkalnog elektrolizera," Univerzitet u Beogradu, 2017.
- [67] J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin, and J. Zhang, "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 6, pp. 1735–1746, Mar. 2008.
- [68] M. Sluyters-Rehbach, "Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation - Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 9, Jan. 1994.
- [69] G. Tasić, "Primena novih katodnih materijala za izdvajanje vodonika dobijenih elektrohemijaskim taloženjem Ni i Co sa Mo i W i ispitivanje uticaja

- mikrotalasnog polja na njihova fizičko-hemijska svojstva," Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [70] M. Ciureanu, S. D. Mikhailenko, and S. Kaliaguine, "PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy," *Catal. Today*, vol. 82, no. 1-4, pp. 195-206, Jul. 2003.
- [71] J. Homo, A. A. Moya, and C. F. Gonzalez-Fernandez, "Simulation and interpretation of electrochemical impedances using the network method," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 402, pp. 73-80, 1996.
- [72] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 176, no. 1-2. Elsevier Sequoia, 1984.
- [73] P. Zoltowski, "On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 443, no. 1, pp. 149-154, Feb. 1998.
- [74] G. Lang and K. E. Heusler, "Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 457, no. 1-2, pp. 257-260, 1998.
- [75] W. M. Steen and J. Mazumder, *Laser material processing*. Springer, 2010.
- [76] M. Momčilović, "Interakcija zračenja impulsnog TEA CO<sub>2</sub> lasera sa bakarnom metom: spektroskopija plazme i morfološki efekti," Univerzitet u Beogradu, 2014.
- [77] M. S. Brown and C. B. Arnold, "Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification."
- [78] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [79] M. Allmen, *Laser-Beam Interactions with Materials : Physical Principles and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 1987.
- [80] D. Milovanović, "Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V," Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [81] M. E. Shaheen, J. E. Gagnon, and B. J. Fryer, "Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences," *Chem. Geol.*, vol. 330-331, pp. 260-273, 2012.
- [82] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, and M. Capitelli, "Spectroscopic investigation of laser-water interaction beyond the breakdown threshold energy," *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 2, pp. 87-93, Feb. 2007.
- [83] J. R. Fanchi, *Energy in the 21st century*. .
- [84] J. R. Fanchi, "HyPIR electrolysis for a 0.12 M Epsom salt solution," *Int. J.*

- Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 15, pp. 11001–11003, Aug. 2012.
- [85] S. Rosenwaks, *Vibrationally Mediated Photodissociation*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [86] I. Akimoto, K. Maeda, and N. Ozaki, "Hydrogen Generation by Laser Irradiation of Carbon Powder in Water," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 36, pp. 18281–18285, Sep. 2013.
- [87] K. Hara, K. Sayama, and H. Arakawa, "UV photoinduced reduction of water to hydrogen in Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aqueous solutions," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 128, no. 1–3, pp. 27–31, Nov. 1999.
- [88] F. F. Crim, "Vibrationally Mediated Photodissociation: Exploring Excited-State Surfaces and Controlling Decomposition Pathways," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 44, no. 1, pp. 397–428, Oct. 1993.
- [89] N. Bidin *et al.*, "Effect of green laser irradiation on hydrogen production," *Laser Phys. Lett.*, vol. 11, no. 6, p. 66001, 2014.
- [90] M. Shahid, N. B. Bidin, and A. Rehman, "Enhancement of Hydrogen by laser focusing during plasma electrolysis of water," *Optoelectron. Adv. Mater. Commun.*, vol. 4, no. 11, pp. 1670–1675, 2010.
- [91] N. E. Khamsan, G. Krishnan, and N. Bidin, "HYDROGEN PRODUCTION BY INFRARED LASER ELECTROLYSIS ON NaCl SOLUTION," *J. Teknol.*, 2015.
- [92] I. M. Perovic *et al.*, "Efficient hydrogen production using ternary Ni-Cu-Mo ionic activator," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 19, pp. 6270–6275, 2015.
- [93] E. Gomez, E. Pellicer, X. Alcobe, and E. Valles, "Properties of Co-Mo coatings obtained by electrodeposition at pH 6.6," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 8, no. 7, pp. 497–504, Jun. 2004.
- [94] E. Pellicer, E. Gomez, and E. Valles, "Use of the reverse pulse plating method to improve the properties of cobalt-molybdenum electrodeposits," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 2351–2357, Dec. 2006.
- [95] E. Gomez, E. Pellicer, and E. Valles, "Developing plating baths for the production of cobalt-molybdenum films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 197, no. 2–3, pp. 238–246, Jul. 2005.
- [96] S. Maslovara, S. Miulovic, M. Marceta Kaninski, G. Tasic, and V. Nikolic, "Energy consumption of the electrolytic hydrogen production using Zn-Co-Mo based activators – Part I," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 451, pp. 216–219, Jan. 2013.
- [97] L. Brewer, "History of the application of the generalized lewis acid-base theory to metals," *J. Nucl. Mater.*, vol. 167, pp. 3–6, Sep. 1989.
- [98] M. Jaksic, "Brewer intermetallic phases as synergetic electrocatalysts for hydrogen evolution," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 1–2, pp. 1–26, Jun. 1989.
- [99] M. Jakšić, "Towards the reversible electrode for hydrogen evolution in

- industrially important electrochemical processes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 11, no. 8, pp. 519–532, Jan. 1986.
- [100] M. P. Marčeta Kaninski, D. L. Stojić, Đ. P. Šaponjić, N. I. Potkonjak, and Š. S. Miljanić, "Comparison of different electrode materials – Energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process," *J. Power Sources*, vol. 157, no. 2, pp. 758–764, Jul. 2006.
- [101] P. R. Rowland, "Electrolytic Separation Factor of Protium and Deuterium," *Nature*, vol. 218, no. 5145, pp. 945–946, Jun. 1968.
- [102] P. R. Rowland, "The electrolytic H/D separation factor-agreement of the experiment with the hypothetical maximum value," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 32, no. 1, pp. 109–124, Aug. 1971.
- [103] C. F. Zinola, *Electrocatalysis: computational, experimental, and industrial aspects*. Taylor & Francis, 2010.
- [104] S. Meng, E. G. Wang, and S. Gao, "Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 19, p. 195404, May 2004.
- [105] S. M. Miulovic, S. L. Maslovara, I. M. Perovic, V. M. Nikolic, and M. P. Marceta Kaninski, "Electrocatalytic activity of ZnCoMo based ionic activators for alkaline hydrogen evolution-Part II," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 451, pp. 220–226, 2013.
- [106] D. Stolten and B. Emons, *Hydrogen science and engineering: materials, processes, systems and technology*. John Wiley & Sons, 2016.
- [107] A. Mesubi, U. Eke, O. Oyeku, and S. Owalude, "Spectral studies of transition metal complexes of dihydrobis(1-pyrazoyl)borate with some Lewis bases," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 70–79, Jan. 2016.

## BIOGRAFIJA

Ivana Perović (rođ. Popović) je rođena 13.02.1984. godine u Požarevcu, Republika Srbija. Nakon završene gimnazije upisala je osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, školske 2002/2003 godine. Provela je 3 meseca tokom 2009. godine u laboratoriji Mol na izradi diplomskog rada, koga je odbranila u julu 2009. godine sa ocenom 10. Na istom fakultetu i sa istom ocenom je u julu 2011. godine odbranila master rad sa temom „Povećanje energetske efikasnosti procesa elektrolitičkog dobijanja vodonika iz alkalnog rastvora primenom katalizatora na bazi nikla i volframa” i stekla akademsko zvanje diplomirani fizikohemičar - master. U oktobru 2011. godine upisala je doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu i u predviđenom roku položila je sve ispite obuhvaćene planom i programom doktorskih studija.

Od februara 2011. godine zaposlena je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na projektu "Vodonična energija - razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekat" (projekt br. 172045, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS), 2011 - 2017, čiji je rukovodilac dr Milica Marčeta Kaninski. U periodu od 2012-2015 imala je aktivno učešće u okviru Evropskog FP7- FCH JU projekta „Efficient use of resources in energy converting applications” Grant No. 303024.

Ivana Perović je angažovana na naučno istraživačkom radu vezanom za proces elektrolize vode i rad gorivnih ćelija. Radi na ispitivanju i razvoju novih katalitičkih materijala za primenu u alkalnim elektrolizerima i gorivnim ćelijama. Razvoj novih materijala na polju ovog koncepta je u centru pažnje naučne zajednice koja se bavi problemima energetike, jer je put do masovne upotrebe vodonične energije povećanje efikasnosti i ekonomičnosti komponenti ciklusa.

Zvanje istraživač saradnik je stekla 01.02.2012., a reizabrana u isto zvanje 12.03.2015.

Za vreme svoje istraživačke karijere objavila je devet radova, od kojih je sedam u vrhunskim međunarodnim časopisima, i devet saopštenja sa međunarodnih skupova.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Ивана Перовић

број индекса 317/11

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**“Утицај примене јонских активатора на бази  $d$  -метала Zn, Co, Cu, Ni,  
Mo и ласерског зрачења на енергетску ефикасност процеса добијања  
водоника алкалном електролизом”**

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

Потпис докторанда



У Београду, \_\_\_\_\_.



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ивана Перовић

Број индекса 317/11

Студијски програм Докторске студије Факултета за физичку хемију

Наслов рада Утицај примене јонских активатора на бази  $d$ -метала Zn, Co, Cu, Ni, Mo и ласерског зрачења на енергетску ефикасност процеса добијања водоника алкалном електролизом

Ментор проф. др Игор Пашти

др Владимир Николић

Потписани/а Ивана Перовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда



У Београду, \_\_\_\_\_.

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

**Утицај примене јонских активатора на бази  $d$ -метала Zn, Co, Cu, Ni, Mo и ласерског зрачења на енергетску ефикасност процеса добијања водоника алкалном електролизом**

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда



У Београду, \_\_\_\_\_

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.