

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Ivan Stoševski

**Vodonična alkalna gorivna ćelija sa
membranom od polivinil alkohola i
srebrnim katalizatorom**

-Doktorska disertacija-

Beograd, 2016

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Ivan Stoševski

**Hydrogen alkaline fuel cell with
poly(vinyl alcohol) membrane and a
silver catalyst**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2016

Mentor:

dr Šćepan Miljanić,

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

dr Slavko Mentus,

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju u penziji, akademik SANU

dr Zorica Kačarević-Popović,

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

dr Biljana Šljukić Paunković,

docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Beograd, 2016. god.

Doktorska disertacija pod nazivom „*Vodonična alkalna gorivna ćelija sa membranom od polivinil alkohola i srebrnim katalizatorom*“ urađena je u sledećim institucijama:

- Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu (definisanje teme i eksperimentalna merenja vezana za karakterizaciju komponenata i testiranje u gorivnim ćelijama),
- Institut za nuklearne nauke „Vinča“ – Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku (radijaciono-hemijska sinteza membrana i katalizatora),
- Poljoprivredni fakultet Univerziteta u Beogradu (transmisiona elektronska mikroskopija srebrnih katalizatora).

Posebnu zahvalnost želim da uputim mentoru ove disertacije profesoru dr Šćepanu Miljaniću, na svojoj pomoći koju mi je pružao tokom izrade rada, ali i što mi je u proteklih nekoliko godina dozvolio da učim od njega i napredujem, nesebično dajući svoje iskustvo i dragoceno vreme.

Takođe bih se zahvalio dr Zorici Kačarević-Popović i Jeleni Krstić iz INN „Vinča“ na korisnim savetima i pomoći tokom sinteze membrana i katalizatora.

Prof. dr Vladimiru Pavloviću, profesoru Poljoprivrednog fakulteta, dugujem zahvalnost za urađenu TEM analizu.

Vodonična alkalna gorivna ćelija sa membranom od polivinil alkohola i srebrnim katalizatorom

Rezime

Glavna ideja ovog rada je razvoj koncepta vodonične alkalne gorivne ćelije zasnovane na upotrebi komponenata napravljenih od jeftinih materijala. Kao polazni materijali za pripremu elektrolita matriks-tipa odabrani su polivinil alkohol (PVA) i kalijumhidroksid (KOH), dok je za sintezu katodnog, srebrnog katalizatora za redukciju kiseonika korišćen srebro-nitrat. Za razliku od niskobudžetnih, katode i membrane, kao anoda je korišćena komercijalna platinska elektroda. Smatrano je da anodna reakcija oksidacije vodonika ima znatno manji uticaj na efikasnost ćelije od reakcije redukcije kiseonika i da će se daljim istraživanjem relativno lako naći jeftina zamena ako se ovakav koncept pokaže ispravnim.

U prvoj fazi istraživanja, polimerne PVA membrane su sintetisane radijaciono-hemijskom metodom, upotrebom γ -zračenja, i hemijskom metodom, uz upotrebu različitih umreživača (glutar aldehida i polietilen diglicidil etra). Zatim je ispitivan uticaj parametara sinteze na membranska svojstva koja su od značaja za upotrebu u gorivnim ćelijama: jonska provodljivost, permeabilnost za gasove, kao i hemijska i termalna stabilnost. Akcenat je stavljen na povećanje provodljivosti, oslanjajući se na činjenicu da nedehidratirane membrane poseduju veći stepen bubrenja vodom. Na osnovu toga, polazna pretpostavka je bila da će takve membrane imati i veći stepen bubrenja elektrolitom i samim tim i veću provodljivost. Pretpostavka se pokazala ispravnom, jer je provodljivost nesusušenih membrana veća od sušenih za red veličine (dostiže vrednost do $0,34 \text{ S cm}^{-1}$ na sobnoj temperaturi), što je postignuto i radiolitičkom i hemijskom metodom. Takođe, membrane su pokazale zadovoljavajuću stabilnost održavajući visoku provodljivost u periodu dužem od godinu dana, tokom kojeg su bile izložene jakoj bazi.

Drugi deo istraživanja se sastojao u radijaciono-hemijskoj sintezi srebrnih katalizatora i elektrohemijom ispitivanju njihove efikasnosti za reakciju redukcije kiseonika. Poređenjem njihovih gustina struja na određenim nadnaponima sa literaturnim podacima pokazalo se da poseduju zadovoljavajuće aktivnosti za ovu reakciju.

U poslednjoj fazi istraživanja akcenat je stavljen na pripremu gorivnih ćelija, sastavljenih od sintetisanih membrana i katalizatora, i na ispitivanje njihovih efikasnosti. Ova faza uključuje različite metode pripreme membransko-elektrodnog

sklopa i pronalaženje optimalnog sastava katalitičkog sloja. Za potrebe ispitivanja pojedinačnih elektroda, konstruisana je polućelija sa gasnom radnom elektrodom. Računski dobijena snaga gorivne ćelije od podataka pojedinačnih elektroda se veoma dobro poklapa sa eksperimentalno dobijenom snagom gorivne ćelije sastavljene od istih elektroda. Pokazano je da srebro može da zameni platinu na katodi gorivne ćelije uz gubitke gustine snage od 40 %. Uzimajući u obzir cene srebra i platine, može se zaključiti da će gorivne ćelije sa jeftinijim i dostupnijim katalizatorima imati veći potencijal za širu primenu od onih baziranih na platinskim katalizatorima.

Ključne reči: Vodonična alkalna gorivna ćelija, matriks membrana, polivinil alkohol, srebrni katalizator, radiolitička sinteza, gama zračenje, katalitički sloj.

Naučna oblast: Fizička hemija – konverzija energije

Hydrogen alkaline fuel cell with poly(vinyl alcohol) membrane and silver catalyst

Summary

The main idea of this thesis is development of hydrogen alkaline fuel cell concept that includes a fuel cell made of low-cost materials. Basic precursor materials that were chosen are poly(vinyl alcohol) and potassium-hydroxide for the preparation of a matrix electrolyte, and silver-nitrate for the synthesis of cathodic, silver catalyst for oxygen reduction reaction. While the cathode and membrane comprise of cheap materials, the anode was commercial, platinum-based electrode. The reason for this lies in assumption that anodic reaction of hydrogen oxidation influences the fuel cell efficiency much less than oxygen reduction reaction, and if the concept was proven to be right it would be easy to find low-cost alternatives in future research.

In the first phase of the research, polymer PVA membranes have been synthesized by two different methods: 1) radiochemical, that uses γ -radiation, and 2) chemical, which is based on usage of different crosslinkers, glutaraldehyde and poly(ethylene glycol) diglycidyl ether. Subsequently, the effect of synthesis parameters on the properties of the membranes such as ionic conductivity, gas permeability, as well as chemical and thermal stability was investigated. The emphasis was put on increasing the conductivity and was based on the fact that non-dehydrated membranes have high degree of swelling with water. Initial assumption made here was that these membranes (non-dehydrated) will also have higher degree of swelling with electrolyte, and thus higher ionic conductivities. The assumption was shown to be valid, since the conductivity of non-dehydrated membranes is for one order of magnitude higher than for dehydrated ones (it reaches the values up to $0,34 \text{ S cm}^{-1}$, at room temperature) and this was achieved by both methods, radiolytic and chemical ones. Also, the membranes have shown satisfactory stability regarding the resistivity in highly alkaline medium in which they were kept for over a year without losing their conductivity.

The second part of the research included radiochemical synthesis of silver catalysts and investigation of their efficiencies toward oxygen reduction reaction. By comparing their current densities at certain overvoltages with literature data, it was shown that they are quite active for this reaction.

In the last phase of the research, the focus was on preparation of fuel cells, composed of the synthesized membranes and catalysts, and investigation of their efficiencies. This phase includes different methods of preparation of membrane-electrode assembly and optimization of catalytic layer composition. In order to investigate electrodes separately,

half-cell with gas working electrode was made. Calculated fuel cell power based on experimental data of separate electrodes in the half-cell is in good approximation with the real power of fuel cell prepared of the same electrodes. It was shown that silver can replace platinum at the cathode of fuel cell with the power density losses of 40 %. Taking into account the prices of silver and platinum it can be concluded that fuel cells with cheaper and more abundant catalyst materials will have higher potential for wide application than those based on platinum.

Key words: Hydrogen alkaline fuel cell, matrix membrane, poly(vinyl alcohol), silver catalyst, radiolytic synthesis, gamma radiation, catalytic layer.

Scientific field: Physical Chemistry – energy conversion

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. CILJ RADA	2
2. OPŠTI DEO	3
2.1. ZNAČAJ OBNOVLJIVIH IZVORA I ALTERNATIVNIH NAČINA SKLADIŠTENJA ENERGIJE 3	
2.1.3. Gorivne ćelije	6
2.2. VODONIČNE ALKALNE GORIVNE ĆELIJE - OSNOVE	8
2.2.1. Princip rada	10
2.2.2. Konstrukcija i komponente	11
2.2.3. Idealne performanse – termodinamički aspekt	12
2.2.4. Realne performanse – ireverzibilni gubici	16
2.3. OSNOVE GAMA-RADIJACIONOHEMIJSKIH SINTEZA PVA HIDROGELA I SREBRNIH NANOČESTICA	21
2.3.1. Osnovni pojmovi i veličine	21
2.3.2. Interakcija gama-zračenja sa vodom	22
2.3.3. Mehanizam umrežavanja PVA	23
2.3.4. Mehanizam formiranja srebrnih čestica	24
3. SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA PVA/KOH MEMBRANA	26
3.1. PREGLED LITERATURE	26
3.2. EKSPERIMENTALNI DEO	28
3.2.1. Sinteza i priprema membrana	28
3.2.2. Aparature i uslovi merenja	30
3.2.2.1. Frakcija gela.	30
3.2.2.2. Stepen bubrenja.	30
3.2.2.3. Jonska provodljivost	31
3.2.2.4. Hemijska stabilnost	32
3.2.2.5. Termalna analiza	32
3.2.2.6. Merenja permeabilnosti membrana za gasove	32
3.3. REZULTATI I DISKUSIJA	34
3.3.1. Radijacionohemijski umrežene membrane	34
3.3.1.1. Stepen bubrenja i gel frakcija	34
3.3.1.2. Jonska provodljivost	37
3.3.1.3. Uticaj hitozana	42
3.3.1.4. Hemijska stabilnost	42
3.3.1.5. Termalna analiza	45

3.3.1.6. Permeabilnost za gasove.....	48
3.3.2. <i>Hemijski umrežene membrane</i>	49
3.4. ZAKLJUČCI.....	51
4. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA Ag/C KATALIZATORA	53
4.1. PREGLED LITERATURE.....	53
4.2. EKSPERIMENTALNI DEO	54
4.2.1. <i>Priprema Ag/C katalizatora</i>	54
4.2.2. <i>Karakterizacija</i>	54
4.2.3. <i>Elektrohemijska merenja</i>	55
4.3. REZULTATI I DISKUSIJA	56
4.3.1. <i>Karakterizacija</i>	56
4.3.2. <i>Elektrohemijska ispitivanja</i>	59
4.3.2.1. <i>Ciklična voltometrija u inertnoj sredini</i>	59
4.3.2.2. <i>Ispitivanje redukcije kiseonika rotirajućom disk elektrodom</i>	60
4.4. ZAKLJUČCI.....	69
5. OPTIMIZACIJA KATALITIČKOG SLOJA I ISPITIVANJE RADA GORIVNE ĆELIJE.....	70
5.1. PREGLED LITERATURE.....	70
5.2. EKSPERIMENTALNI DEO	71
5.2.1. <i>Polućelija, aparatura i uslovi merenja</i>	71
5.2.2. <i>Priprema i ispitivanje rada gorivne ćelije</i>	76
5.3. REZULTATI I DISKUSIJA	78
5.3.1. <i>Merenja u polućeliji</i>	78
5.3.1.1. <i>Optimizacija katalitičkog sloja</i>	78
5.3.1.2. <i>Predviđanje performansi gorivnih ćelija</i>	82
5.3.2. <i>Ispitivanje rada gorivne ćelije</i>	87
6. ZAKLJUČCI	93
LITERATURA	94
PRILOZI	98

1. Uvod

Potrebe čovečanstva za energijom se danas dominantno zadovoljavaju izgaranjem fosilnih goriva, nafte, uglja i prirodnog gasa. Količina fosilnih energenata je ograničena, a kako potreba čovečanstva za energijom raste, postoje bezbedonosni rizici ukoliko se ne pronađu dovoljno efikasne tehnologije zasnovane na alternativnim izvorima energije, čega smo i svedoci poslednjih nekoliko godina. Dodatno, upotreba fosilnih energenata emituje štetne materije u životnu sredinu, čime se ugrožava sav živi svet. Sa druge strane, dovoljno efikasni energetske sistemi, zasnovani na obnovljivim izvorima energije, pružali bi konstantnost snabdevanja energijom uz minimalan uticaj na životnu sredinu. Još jedna bitna prednost je što takvi sistemi imaju potencijal da omoguće decentralizaciju globalnih energetske sistema. Na taj način bi na primer porodična domaćinstva proizvodila energiju za sopstvene potrebe i bila potpuno energetske nezavisna od sistema, što svakako doprinosi ekonomskoj nezavisnosti svakog pojedinca.

Energetske sistemi koji bi koristili vodonik kao medijum za manipulaciju energijom (skladištenje, transport i upotrebu), a koji bi bio dobijen korišćenjem „čistih“ tehnologija tj. iz nefosilnih izvora i bez korišćenja fosilne energije tokom proizvodnje, omogućili bi ekološki i energetske održiv način opskrbljivanja energijom u budućnosti. Vodonične gorivne ćelije, kao uređaji koji konvertuju hemijsku energiju vodonika u električnu energiju, predstavljaju značajan element vodonične energetike. One tokom rada ne emituju štetne materije, a pri tome imaju relativno visoku efikasnost iskorišćenja goriva. Istraživanje gorivnih ćelija je vrlo aktuelno u svetu i njihov najveći broj se fokusira na povećanje efikasnosti, specifične snage i razvoj što jeftinijih materijala, sa istim ili boljim svojstvima. Trenutno su najefikasnije gorivne ćelije sa protonski-provodnom membranom i platinskim katalizatorima. Međutim, cena obe ove komponente, a posebno platine, je visoka, dok je zastupljenost platine u prirodi mala da bi ove ćelije doživele širu primenu. Zato raste broj istraživanja u kojima se razvijaju gorivne ćelije sa alkalnim membranama, u kojima je moguće koristiti čitav niz neplatinskih i široko dostupnih katalizatora.

1.1. Cilj rada

Glavna ideja ovog rada je razvoj vodonične alkalne gorivne ćelije sa srebrnim katalizatorom na katodnoj strani i ispitivanje njenog potencijala u pogledu primene, poredeći je sa gorivnom ćelijom zasnovanom na platinskim katalizatorima. Prvi korak ka tom cilju je razvoj alkalne, matriks-membrane na bazi polivinil alkohola (PVA) i kalijum-hidroksida (KOH) u kome je ispitivan uticaj parametara radijaciono-hemijske i hemijske sinteze na membranska svojstva koja su od značaja za upotrebu u gorivnim ćelijama: jonska provodljivost, permeabilnost za gasove, kao i hemijska i termička stabilnost. Takođe, ispitivan je uticaj post-sintetičkih tretmana na strukturu i provodljivost membrana. Drugi deo istraživanja se sastoji u radijaciono-hemijskoj sintezi srebrnih katalizatora i elektrohemijom ispitivanju njihove efikasnosti za reakciju redukcije kiseonika. U poslednjoj fazi teze akcenat je stavljen na pripremu gorivne ćelije, sastavljene od sintetisanih membrana i katalizatora, i na ispitivanju njene efikasnosti i specifične snage. Ova faza uključuje razvoj infrastrukture za pripremu gorivnih ćelija, ali i za ispitivanje njihovih performansi. U tom smislu, jedan od ciljeva je razvoj metode za jednostavnije i brže pronalaženje optimalnog sastava katalitičkog sloja i najpogodnijeg načina pripreme membransko-elektrodnog sklopa, a drugi je konstrukcija aparature za kontrolu i merenje radnih uslova gorivne ćelije (relativna vlažnost i protok gasova, temperatura, pritisak itd.).

2. Opšti deo

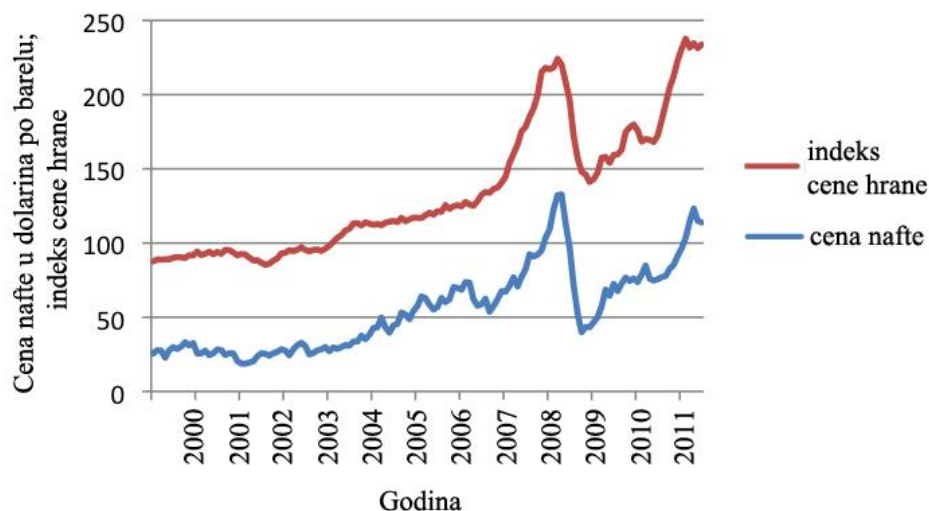
2.1. Značaj obnovljivih izvora i alternativnih načina skladištenja energije

Uticaj energije na savremenog čoveka i društvo je ogroman. Energija pokreće industrije, bitan je faktor u proizvodnji hrane, transportu ljudi i robe i snabdevanju domaćinstava. Bez energije nema života, niti civilizacijskog napretka čovečanstva. Uzimajući u obzir značaj energije, neverovatno deluje činjenica da čovečanstvo zavisi od jednog tipa „goriva“, kojeg pritom ima u ograničenim količinama. Naime, energija se u svetu uglavnom dobija iz fosilnih energenata (oko 84 %), dok je nuklearna energija zastupljena sa oko 5 %, a hidroenergija i energija iz drugih obnovljivih izvora se koristi sa udelom od oko 11 % [1].

S obzirom da su fosilni energenti neobnovljivi legitimno je pitanje šta će se desiti kada svetske rezerve energenata ne budu mogle da zadovolje potrebe čovečanstva za energijom? Očigledno je da bi se to negativno odrazilo na nekoliko bitnih aspekata čovekovog života, što bi zasigurno proizvelo socijalne nemire i političke tenzije. Cene energenata bi u tom slučaju rasle, zbog manje ponude, dok sa druge strane svi proizvodi i usluge koji od njih zavise bi porasli. Ako se uzme hrana kao primer, vidi se da je na globalnom nivou u periodu od 2000. do 2011. godine cena hrane u stopu pratila cenu nafte (slika 1), jer se za njenu proizvodnju i transport najviše koristi ovaj energent. U slučaju rasta cene fosilnih energenata, zbog energetske krize, ovakva zavisnost bi se održala što bi sigurno dovelo do sukoba i tenzija, ali i povećanja broja gladnih ljudi u svetu, kojih trenutno ima 795 miliona [2].

Drugi problem sa fosilnom energijom je što se njenom upotrebom zagađuje životna sredina. Postoji mnogo podataka koji govore o zagađenju, smanjenju resursa pijaće vode, gubitku biodiverziteta i promeni klime. Na primer „indeks žive planete“ (Living Planet Index) koji govori o populacijama velikog broja vrsta kičmenjaka se od 1970. godine, od kada je počeo da se meri, do danas smanjio za oko 50 % [3]. „Ekološki otisak“ (Ecological Footprint), koji predstavlja odnos potreba čovečanstva za resursima i otpada koje stvara prema mogućnostima prirode da apsorbuje taj otpad i regeneriše

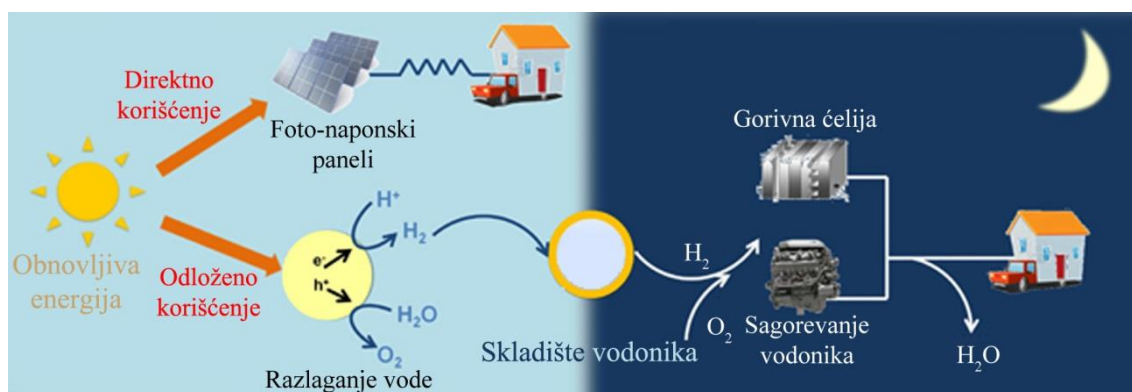
resurse, porastao je za oko 2 puta u istom periodu [3]. Zatim, 20 % arktičke polarne kape se otopilo u periodu od 1979. do 2003. godine [4]. Sve ove alarmantne činjenice, iako nisu nužno posledice upotrebe fosilne energije, trebalo bi da služe kao motivacija za delovanje ka održivom razvoju. Bitna stavka održivog razvoja su obnovljivi izvori energije kao i razvoj odgovarajućih tehnologija konverzije i skladištenja energije.



Slika 1. Zavisnost cene hrane od cene nafte na svetskom nivou u periodu od 10 godina. Korišćeni su podaci američke Agencije za podatke o energiji (EIA) i Organizacije za hranu i poljoprivredu ujedinjenih nacija (FAO). Grafik preuzet iz reference [5] i modifikovan.

Energija Sunca, vetra i biomase, geotermalna i hidroenergija su obnovljivi izvori energije koji se u manjoj ili većoj meri trenutno koriste. Zbog daleko najveće zastupljenosti, energija Sunca pretenduje da bude glavni tip energije koji će se koristiti u daljoj budućnosti. Energija koja se isporučuje na površinu Zemlje sa Sunca u jedinici vremena iznosi oko 90 000 TW, dok se energija na svetskom nivou troši brzinom od oko 20 TW. Dovoljno je dakle iskoristiti oko 0,02 % te energije da bi se zadovoljile trenutne potrebe. Postoje različite tehnologije koje konvertuju solarnu energiju u električnu, ali i toplotnu. Međutim, energija Sunca je periodično dostupna (dan-noć i promena godišnjih doba) i zato je neophodno naći efikasne načine skladištenja. Kao mogućnosti se javljaju uređaji za skladištenje električne energije, baterije i kondenzatori, ali to može biti i vodonik. Pomoću vodonika (H_2), može se skladištiti električna energija, elektrolizom vode, ali se može i direktno skladištiti solarna, fotoelektrohemijskim i fotohemijskim razlaganjem vode.

Energetski sistemi koji bi koristili vodonik kao sredstvo za skladištenje energije deo su koncepta vodonične ekonomije. Pored skladištenja, vodonik se može i transportovati i ponovo konvertovati u neki drugi vid energije, električnu, toplotnu ili mehaničku. Vodonična ekonomija podrazumeva korišćenje vodonika kao sredstva koje sadrži energiju, a koji se dobija uz utrošak određene energije i konzumira uz oslobađanje željenog tipa energije. Između proizvodnje i potrošnje, postoje još i troškovi skladištenja i eventualnog transporta. U okviru vodonične ekonomije mogu postojati različiti energetske sistemi u zavisnosti od načina na koji se vodonik proizvodi i upotrebljava. Danas se vodonik u najvećoj meri proizvodi iz prirodnog gasa reformacijom metana parom [6], dakle na neodrživ način. U budućnosti će verovatno, dominirati sistemi u kojima će se vodonik dobijati pomoću solarne energije. Različiti futuristički koncepti vodoničnih energetskih sistema opisani su u knjizi Braun-a [7]. Takođe postoje i koncepti zasnovani na upotrebi nuklearne energije u kojima se vodonik može dobijati iz vode termohemijski.



Slika 2. Koncept decentralizovanog solarno-vodoničnog energetskog sistema za napajanje domaćinstava. Slika preuzeta iz reference [8] i modifikovana.

Jedan od vodoničnih sistema koji je posebno zanimljiv je decentralizovani, potpuno autonomni sistem snabdevanja domaćinstva solarnom energijom. U okviru njega postoji nekoliko varijacija, a jedna od mogućnosti je prikazana na slici 2. Ovakav sistem bi podrazumevao da se u slučaju sunčanog dana, deo solarne energije pomoću foto-naponskih panela konvertuje u električnu energiju i direktno troši, a drugi deo pomoću foto-elektrohemijskog ili foto-hemijskog razlaganja vode konvertuje u hemijsku energiju vodonika. Vodonik bi se uskladištio i potom koristio prema potrebi, naročito u periodima kada je slab intenzitet Sunčevih zraka. Uskladišteni vodonik se može u gorivnoj ćeliji konvertovati u električnu energiju koja bi se potom koristila u

domaćinstvu ili sagorevanjem konvertovati u termalnu i koristiti za grejanje. Takođe, uskladišteni vodonik se može koristiti i kao pogonsko gorivo u automobilima sa gorivnim ćelijama. Tu bi se prvo konvertovao u električnu, a potom i u mehaničku energiju preko elektromotora. Ovakav sistem bi omogućio da porodična gazdinstva svu potrebnu energiju dobijaju od Sunca i time postanu potpuno energetske nezavisni. Naravno, da bi se to dogodilo, neophodno je unaprediti tehnologiju proizvodnje vodonika uz učešće solarne energije, jer će to dovesti do ekonomske konkurentnosti ovakvih sistema. U ovom radu je akcenat stavljen na gorivne ćelije tj. na razvoj što ekonomičnijeg načina za konverziju energije vodonika u električnu.

Valjalo bi pomenuti da je pre nekoliko godina otkriveno da gorivne ćelije tokom konverzije energije mogu vršiti separaciju izotopa, deuterijuma i protijuma, između izlaznog vodonika i vode koja se formira [9]. To pruža potencijalnu mogućnost da se u budućnosti proizvodi teška voda paralelno sa konverzijom energije, naročito ako se uzme u obzir da se i tokom elektrolize vrši separacija ova dva izotopa. Na osnovu toga je definisan specifičan koncept vodonične energije [10] u kome bi se vodonik proizvodio elektrolizom u vreme jeftine struje i potom u gorivnoj ćeliji pretvarao u vodu i električnu energiju u trenucima veće potražnje struje. U oba ova procesa dolazilo bi do separacije izotopa, tj. voda koja ostaje u elektrolizeru, kao i ona koja nastaje kao produkt rada gorivne ćelije, bile bi bogatije deuterijumom u odnosu na polazne vrste. Na taj način, obogaćivanje vode deuterijumom dešavalo bi se paralelno sa ciklusima skladištenja vodonika i njegovog konvertovanja u električnu energiju, čime bi se smanjili troškovi skladištenja.

2.1.3. Gorivne ćelije

Gorivne ćelije su elektrohemijski uređaji koji hemijsku energiju goriva konvertuju u električnu energiju. U njima gorivo ne „sagoreva“ u direktnom kontaktu sa oksidacionim sredstvom (kiseonikom), kao što je to slučaj kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem, već elektrohemijski, na dve prostorno razdvojene elektrode. Time se pruža mogućnost konverzije energije sa mnogo većom efikasnošću. Gorivne ćelije nemaju pokretne delove i sastoje se od dve elektrode, anode i katode, i elektrolita smeštenog između njih. Ako se kao gorivo koristi vodonik, jedini produkt rada ćelije je

voda, što ovaj tip ćelija (vodonične gorivne ćelije) svrstava u kategoriju ekološki potpuno prihvatljivih uređaja.

Princip rada gorivnih ćelija otkrio je Groove još 1839. godine, ali su prvi značajniji uspjesi u njihovom razvoju kao izvora električne energije postignuti sredinom 20. veka od strane Bacon-a [11]. On je razvio vodoničnu ćeliju sa alkalnim elektrolitom, a daljim unapređenjem ove tehnologije, gorivne ćelije su doživele praktičnu primenu u svemirskim programima 1960-tih godina, kao izvori za napajanje električnih uređaja u svemirskim brodovima. Tridesetak godina kasnije, tačnije 1989. godine, napravljen je prvi prototip podmornice sa gorivnim ćelijama, a par godina potom, 1993. godine, i demonstrativni primerak autobusa [12]. Danas gotovo svaki veći proizvođač automobila proizvodi i unapređuje prototipove automobila sa gorivnim ćelijama. Međutim, najveću komercijalnu primenu gorivne ćelije danas imaju u stacionarnim električnim centralama velikih korporativnih firmi, snage reda veličine 100 kW [13]. Prema tipu elektrolita koji koriste, gorivne ćelije se mogu podeliti na nekoliko vrsta [14].

Alkalne gorivne ćelije najčešće koriste koncentrovani rastvor KOH (85%) kao elektrolit za rad pri visokim temperaturama (250 °C) i manje koncentrovani (35 – 50%) za rad pri nižim temperaturama (<120 °C). Novi tip alkalnih ćelija, koji je u fazi razvoja, koristi anjonski-izmenjivu membranu umesto tečnog elektrolita. Kao katalizatore mogu koristiti razne neplemenite metale. Ćelije sa tečnim elektrolitom su netolerantne na prisustvo CO₂ bilo u gorivu ili u vazduhu zbog formiranja nerastvornih soli karbonata.

Gorivne ćelije sa protonski-provodnim membranama (PEMFC) koriste polimerne, protonski-izmenjive membrane kao elektrolit (npr. sulfonovani politetrafluoroetilen). Radna temperatura je između 60 °C i 80 °C. Ove ćelije se zbog velike gustine snage najčešće koriste u današnjim komercijalnim primenama, međutim zbog upotrebe platinskih katalizatora imaju visoku cenu.

Fosforne gorivne ćelije (PAFC) koriste 100 %-tnu fosfornu kiselinu kao elektrolit, a platinu kao katalizator. Rade na temperaturi između 150 i 200 °C, a glavna primena im je u stacionarnim sistemima.

Gorivne ćelije sa rastopom karbonata (MCFC) imaju elektrolit sastavljen od kombinacije alkalnih (Li, Na, K) karbonata smeštenih u matriksu od LiAlO₂. Radna

temperatura je između 600 °C i 700 °C i pri ovoj temperaturi, alkalni karbonati prelaze u rastop koji provodi karbonatne jone. Upotrebljava se isključivo u stacionarnim primenama i dostiže visoke efikasnosti ako se iskorišćava i oslobođena termalna energija (do 85%). Veliki nedostatak je dugo vreme potrebno za startovanje uređaja.

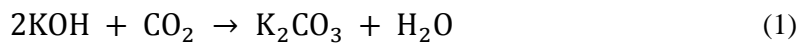
Gorivne ćelije na bazi čvrstih oksida (SOFC) koriste čvrstu neporoznu keramiku (obično Y_2O_3 stabilizovan sa ZrO_2) kao elektrolit. Radna temperatura ovih ćelija je između 800 °C i 1000 °C, na kojoj je elektrolit provodan za jone kiseonika. Primena, efikasnost i nedostaci su slični kao kod MCFC ćelija.

2.2. Vodonične alkalne gorivne ćelije - osnove

Vodonične alkalne gorivne ćelije su jedne od prvih koje su upotrebljene u praktične svrhe. Korišćene su u NASA-inim Apollo misijama 60-ih i 70-ih godina prošlog veka. Međutim nikada nije dostignuta neka značajnija proizvodnja, jer čitava tehnologija zasnovana na vodoniku nije mogla po ceni da se takmiči sa tehnologijama zasnovanim na fosilnim energentima. Vremenom se fokus istraživanja i razvoja usmerio na PEM ćelije zbog njihove veće efikasnosti. Najveća prednost alkalnih ćelija je niska cena, s obzirom da mogu koristiti znatno jeftinije metale kao katalizatore, uz postizanje sličnih gustina snage kao i PEM ćelije. Zato su i dalje konkurentne i čak deluju perspektivnije od ovih ćelija, naročito ako se uzme u obzir da je pored nedostatka infrastrukture za snabdevanje vodonikom, cena glavna prepreka komercijalizaciji gorivnih ćelija.

Postoji više konstrukciono-različitih tipova alkalnih ćelija: ćelije sa mobilnim elektrolitom, sa statičnim elektrolitom (matriks-tipa), sa rastvorenim gorivom i sa jono-izmenjivačkom membranom.

Alkalne ćelije sa mobilnim elektrolitom se sastoje od dve elektrode i tečnog elektrolita koji pomoću pumpe cirkuliše. Kao elektrolit se najčešće koristi rastvor kalijum-hidroksida zato što je odličan jonski provodnik, a cena mu je niska. Problem koji sve alkalne gorivne ćelije sa slobodnim tečnim elektrolitom imaju je da ukoliko se snabdevaju vazduhom umesto kiseonikom, dolazi do taloženja kalijum-karbonata u elektrolitu i u elektrodama, jer ugljen-dioksid iz vazduha reaguje sa kalijum-hidroksidom, dajući kalijum-karbonat:



Na taj način smanjuje se broj slobodnih OH^- jona, koji su najzaslužniji za visoku jonsku provodljivost. Taloženje karbonata u elektrodama može dovesti do smanjenja snage i efikasnosti ćelije. Upravo zato je glavna prednost mobilnog elektrolita što se može menjati s vremena na vreme tj. regenerisati. Ipak, to za sobom povlači nekoliko nedostataka: mogućnost kratkog spoja između ćelija (zbog zajedničkog elektrolita), trošak za dodatnu opremu i različite komplikacije vezane za curenje elektrolita na spojevima cevi, zbog njegove korozivnosti.

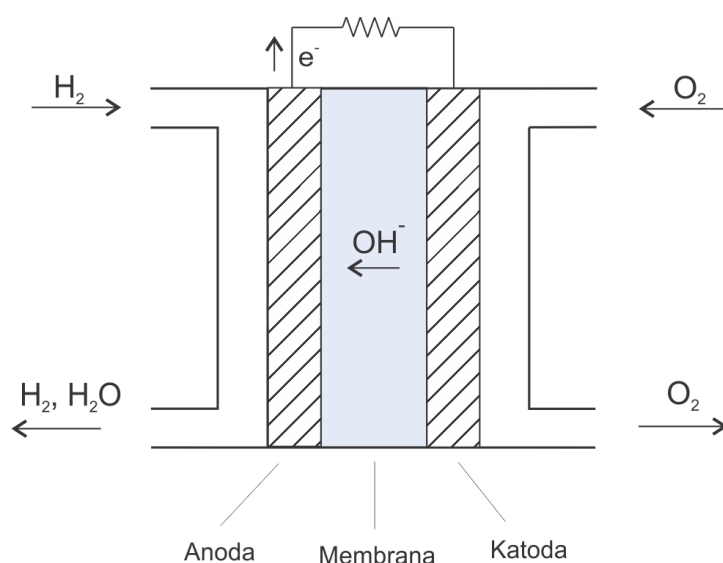
Alkalne ćelije sa statičnim elektrolitom sadrže elektrolit (najčešće rastvor KOH) imobilisan u matriksu. Od svih tipova alkalnih ćelija, ovaj tip zajedno sa ćelijama sa mobilnim elektrolitom, se najčešće upotrebljava u komercijalnim primenama, ali pretežno tamo gde se koristi kiseonik umesto vazduha, zbog problema sa karbonatima. Korišćen je i u NASA-inim Apollo misijama. Njegova glavna prednost u odnosu na ćelije sa mobilnim elektrolitom je to što elektrolit nije potrebno pumpati kroz sistem, pa ne postoji problem sa kratkim spojem, a ni ostali problemi koji iz toga proizilaze.

Sistemi alkalnih ćelija sa rastvorenim gorivom su najjednostavniji među sistemima ostalih tipova alkalnih ćelija. Gorivo, kao što je bor-hidrid, hidrazin, amonijak ili neki niži alkohol, rastvara se u elektrolitu (rastvor KOH) i u kontaktu je sa obe elektrode. Kontakt goriva sa katodom stvara problem direktne reakcije goriva sa oksidansom, ali se efekat može redukovati dodatkom membrane preko katode ili upotrebom neplatinskih katalizatora na katodi. Ćelija se lako dopunjuje dodavanjem novog goriva.

Ćelije sa anjonski-provodnim membranama su relativno novi tip ćelija koji je još uvek u razvojnoj fazi. Njihova prednost je što nemaju problema sa ugljen-dioksidom i to je glavni razlog zašto se na njima radi. Kao elektrolit koriste polimerne, anjonski-izmenjive membrane kod kojih su samo OH^- joni nosioci naelektrisanja, dok su K^+ joni statični, te ne mogu učestvovati u reakciji sa CO_2 (reakcija 1). Da bi eventualno doživele širu primenu, neophodno je da se poboljša jonska provodljivost i termalna stabilnost membrana.

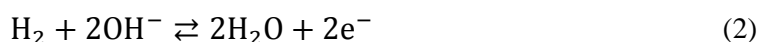
2.2.1. Princip rada

Vodonične gorivne ćelije su elektrohemijski, galvanski uređaji koji konvertuju hemijsku energiju vodonika u električnu energiju na račun smanjenja slobodne energije hemijske reakcije koja se u njoj dešava. Proces transformacije energije odvija se tako što se gorivo oksiduje na anodi, paralelno sa redukcijom kiseonika na katodi, pri čemu, zbog prostorne razdvojenosti elektroda postoji razlika potencijala na elektrodama ćelije. U slučaju vezivanja ćelije na potrošač, nastaje usmereno kretanje elektrona spoljašnjim delom kola od anode ka katodi, a jona kroz elektrolit (slika 3).

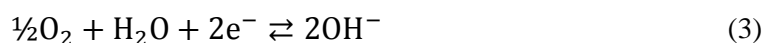


Slika 3. Princip rada alkalne gorivne ćelije.

U slučaju vodonične alkalne gorivne ćelije, anoda se napaja vodonikom koji na katalizatoru reaguje sa OH⁻ jonima iz elektrolita stvarajući vodu:



dok se katoda napaja kiseonikom ili vazduhom, pri čemu dolazi do redukcije kiseonika:



Oksidacijom vodonika (reakcija 2) molekul vodonika predaje 2 elektrona anodi i zato ta elektroda postaje negativno naelektrisana u odnosu na katodu, na kojoj se elektroni troše na redukciju kiseonika (reakcija 3). Razlika ravnotežnih potencijala ove dve elektrode predstavlja *elektromotornu silu*, ε , gorivne ćelije tj. maksimalni mogući napon pri datim

uslovima (*napon otvorenog kola*). Kada se ćelija veže spoljašnjim električnim kolom za potrošač i kolo zatvori, kroz njega teče struja elektrona u smeru od anode ka katodi. Elektroni koji nastaju na anodi (jed. 2) troše se na katodi reagujući sa molekulima vode i kiseonika. U toj reakciji (jed. 3) nastaju OH⁻ joni koji se potom transportuju kroz elektrolit do anode gde reaguju sa vodonikom stvarajući vodu i elektrone i zatvarajući električno kolo.

2.2.2. Konstrukcija i komponente

Alkalne gorivne ćelije sa matriks membranama i one sa anjonski-izmenjivim membranama imaju gotovo identičnu konstrukciju (slika 3). U središnjem delu ćelije nalazi se membrana koja je provodnik OH⁻ jona. Matriks membrane su natopljene alkalnim elektrolitom (najčešće 6 M KOH rastvorom) i obe vrste jona, pozitivni i negativni, se kreću slobodno kao u čisto-tečnom elektrolitu. Sa obe strane membrane, nalaze se elektrode koje zajedno sa membranom čine membransko-elektrodni sklop (skraćenica je MEA, od engleskih reči „membrane electrode assembly“). Na krajevima MEA-e nalaze se električni izvodi koji transportuju elektrone između elektrode i spoljašnjeg dela kola i koji imaju izdubljene kanale za protok gasova do elektroda. Elektrode su višeslojne i generalno se sastoje od gasno-difuzionog i katalitičkog sloja, mada se sve češće upotrebljava i katalitičko-potporni sloj ili međusloj koji se nalazi između katalitičkog i gasno-difuzionog. Ovaj sloj ima ulogu podrške katalitičkom sloju tako što sprečava da čestice katalizatora prolaze kroz pore difuzionog sloja.

Katalitički sloj je deo elektrode u kome se dešavaju elektrohemijske polureakcije. Sastoji se od nanočestičnog katalizatora nanetog na ugljenične čestice. S obzirom da u elektrohemijskoj reakciji koja se dešava u ovom sloju učestvuje gas, OH⁻ joni i elektroni, reakcija će se dogoditi na mestima gde ove tri vrste mogu doći u kontakt, na granici tri faze, katalizatora, elektrolita i gasa. Elektroni putuju kroz čestice katalizatora i ugljenika i zato ovaj sloj mora da bude u električnom kontaktu sa gasno-difuzionim slojem. Joni se transportuju kroz elektrolit, pa je poželjno u nekim slučajevima u katalitički sloj ugraditi polimer koji bi tokom rada ćelije bio natopljen elektrolitom tako da se ostvari dobar kontakt između katalizatora i elektrolita (ovakva struktura je veoma slična ćelijama sa jono-izmenjivim membranama). I na kraju, gasovi mogu proći kroz prazan prostor (šupljine i pore), tako da elektroda mora biti dovoljno porozna da bi

omogućila gasovima da dođu do mesta reakcije. U isto vreme, voda koja nastaje kao produkt mora efikasno da se uklanja, jer će blokirati dotok vodonika i/ili razrediti elektrolit na anodnoj strani.

Iskorišćenje katalizatora je povezano sa efikasnošću i snagom ćelije i umnogome zavisi od strukture i debljine katalitičkog sloja, kao i od aktivne površine katalizatora. Debljinu katalitičkog sloja treba smanjiti što je moguće više da ne bi uticala previše na smanjenje brzine transporta jona i gasova kroz ovaj sloj. Katalizatori koji se mogu koristiti u alkalnim gorivnim ćelijama ne moraju biti plemeniti metali (najčešće je to Ni, Cu, Fe, ali i Ag), za razliku od PEM ćelija u kojima se gotovo isključivo koristi platina.

Membrana treba da poseduje što veću jonsku provodljivost, a da istovremeno bude elektronski izolator i nepropusna za gasove. Prve ćelije sa matriks membranama, kao što su one u Apollo misijama, koristile su azbest kao matriks i rastvor KOH kao elektrolit [15]. Danas se istražuje mogućnost upotrebe polimernih materijala na bazi polivinil alkohola i hitozana zbog mnogih prednosti u odnosu na azbest, a naročito netoksičnosti i lake razgradivosti. Da bi se održala jonska provodljivost tokom rada ćelije, neophodno je sprečiti isparavanje vode iz elektrolita u membrani i katalitičkom sloju. Iz tog razloga se elektrode uglavnom snabdevaju gasovima određenog stepena vlažnosti.

Gasno-difuzioni sloj ima funkciju što homogenijeg transporta gasova do katalitičkog sloja i transporta elektrona na suprotnu stranu. Najčešće je to elektroprovodni, visoko - porozni ugljenični papir ili ugljenično platno ili tkanina koje je vlaknaste strukture sa velikom zapreminom praznog prostora za olakšan transport gasova. Njegova površina se u velikom broju slučajeva pravi tako da bude što hidrofobnija, dodatkom politetrafluoroetilena (PTFE).

2.2.3. Idealne performanse – termodinamički aspekt

Pomoću termodinamičkih jednačina može se odrediti najveći mogući stepen konverzije hemijske u električnu energiju tj. maksimalna efikasnost gorivne ćelije, kao i njena zavisnost od temperature, pritiska i koncentracije. Na početku, neophodno je razmotriti reakciju dobijanja vode:



koja predstavlja zbir elektrodnih polureakcija 2 i 3. Hemijska energija tj. energija goriva se izražava preko toplotne vrednosti, a u ovom slučaju toplotna vrednost vodonika jednaka je apsolutnoj vrednosti promene entalpije, ΔH , tokom reakcije 4, po jednom molu H_2 . Sve termodinamičke funkcije zavise od temperature i pritiska pa se zato toplotna vrednost vodonika mora definisati pri određenim uslovima. Međutim, čak i pri definisanoj temperaturi i pritisku, toplotna vrednost vodonika može imati dve vrednosti u zavisnosti da li se u reakciji 4 voda formira u obliku vodene pare ili tečnosti. Ako se pri standardnim termodinamičkim uslovima¹ smatra da voda nastaje u tečnom stanju, govori se o *višoj toplotnoj vrednosti* vodonika (*HHV*) koja ima vrednost od 285,84 kJ/mol, a ako se smatra da je dobijena voda u obliku pare, reč je o *nižoj toplotnoj vrednosti* (*LHV*) koja pri datim uslovima ima vrednost od 241,83 kJ/mol. Razlika između njih je jednaka molarnoj latentnoj toploti isparavanja vode na 25 °C.

Da bi se odredila efikasnost, potrebno je pored ukupne količine energije koja se oslobodi tokom reakcije 4 (hemijske energije) znati i koliki deo te energije gorivna ćelija pretvara u električnu. Promena parcijalne slobodne energije hemijske reakcije 4, ΔG , odgovara najvećem mogućem korisnom radu gorivne ćelije po molu goriva tj. maksimalnom delu hemijske energije koji se teorijski može konvertovati u električnu. Veza između ΔG i ΔH je data Gibbs-Helmholcovom jednačinom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

gde je razlika molarnih entropija produkta i reaktanata reakcije predstavljena sa ΔS , a apsolutna temperatura sa T . Vrednost ΔG zavisi od temperature i od toga da li je produkt reakcije 4, para ili tečnost. Izračunavanje ΔG u funkciji temperature je prikazano u različitim udžbenicima [14–16].

Na osnovu svega gore navedenog može se izračunati najveća moguća efikasnost gorivne ćelije (termodinamička efikasnost), η_{max} , tj. efikasnost konverzije hemijske (E_{H_2}) u električnu energiju ($E_{elektr,max}$) u idealnom slučaju kada gorivna ćelija radi reverzibilno, bez gubitaka. Na primer na 25 °C ona iznosi:

¹ Standardni termodinamički uslovi su: temperatura od 25 °C (298,15 K) i pritisak od 0,1 MPa [15].

$$\eta_{max,HHV} = \frac{E_{elektr,max}}{E_{H_2}} 100\% = \frac{\Delta G}{\Delta H} 100\% = \frac{\Delta G}{HHV} 100\% = 83\% \quad (6)$$

ako se u obzir uzme viša toplotna vrednost vodonika, ili 94 % ako se računa sa nižom toplotnom vrednošću:

$$\eta_{max,LHV} = \frac{\Delta G}{LHV} 100\% = 94,5\% \quad (7)$$

S obzirom na dvoznačnost efikasnosti, neophodno je naglasiti koja je toplotna vrednost uračunata.

Korisni rad gorivne ćelije je rad koji izvrši električna energija konvertovana u ćeliji, W_{el} , koji se definiše kao proizvod napona ćelije, U , i naelektrisanja koje protekne spoljašnjim delom kola, q , pri datom naponu.

$$W_{el} = qU \quad (8)$$

Ako bi ćelija radila reverzibilno, bez gubitaka, sva Gibsova slobodna energija bila bi konvertovana u električnu energiju. U tom slučaju je napon ćelije jednak naponu otvorenog kola, ε . Količina naelektrisanja po molu vodonika koja protekne kroz spoljašnji deo kola jednaka je nF , gde je n broj oslobođenih elektrona po molekulu H_2 a F , Faradejeva konstanta. Izraz za najveći mogući električni rad gorivne ćelije bi tada glasio:

$$W_{el,max} = -\Delta G = nF\varepsilon \quad (9)$$

Na osnovu ove jednačine može se izračunati napon otvorenog kola ćelije na različitim temperaturama. Na primer uzimajući vrednost ΔG formiranja vode u tečnom stanju na 25 °C može se izračunati da napon otvorenog kola ćelije ima vrednost od 1,229 V. Kada se jednačina za promenu Gibsove slobodne energije hemijske reakcije u funkciji od aktivnosti primeni na ukupnu reakciju vodonične gorivne ćelije (reakcija 4), dobija se jednačina 10:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

gde je ΔG^0 promena Gibsove slobodne energije hemijske reakcije kad su svi učesnici reakcije u standardnom stanju tj. kad su aktivnosti (a) svih reaktanata i produkata hemijske reakcije jedinični. Kako se u ovom procesu energija oslobađa, ΔG i ΔG^0 imaju negativne vrednosti, tako da se na osnovu jednačine 10 može videti da što su aktivnosti reaktanata veće, više se energije oslobodi, dok nasuprot tome, porastom aktivnosti produkta, dobija se manje korisne energije.

Da bi se odredila zavisnost elektromotorne sile od aktivnosti učesnika reakcije, potrebno je jednačinu 9 zameniti u jed. 10:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (11)$$

pri čemu se dobija *Nernstova jednačina* koja tačno pokazuje kako napon otvorenog kola gorivne ćelije zavisi od aktivnosti reaktanata i produkta. Standardna elektromotorna sila, ε^0 , predstavlja elektromotornu silu datog galvanskog elementa kada su aktivnosti svih učesnika hemijske reakcije jedinični.

Pošto su u vodoničnim gorivnim ćelijama reaktanti u gasovitom stanju, korisno je znati zavisnost elektromotorne sile od pritiska reaktanata i produkata, što se takođe može odrediti pomoću Nernstove jednačine. Za idealne gasove važi: $a = p_i/p^0$, gde je p_i parcijalni pritisak učesnika hemijske reakcije, a p^0 standardni pritisak, 1 bar. Ako se pritisak izrazi u barima, onda su vrednosti aktivnosti datog gasa i pritiska međusobno jednake ($a_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}$ i $a_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$). S druge strane, voda može biti u obliku pare i tečnosti. Kada nastaje kao tečnost, što je obično na radnim temperaturama ispod 100 °C [16], može se smatrati da je $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. Uvođenjem ovih jednakosti u prethodnu jednačinu, dobija se:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Iako u sastav Nernstove jednačine ulazi i temperatura kao promenljiva, da bi se dobila preciznija zavisnost elektromotorne sile od temperature, Nernstova jednačina se mora modifikovati [16]:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (13)$$

2.2.4. Realne performanse – ireverzibilni gubici

Do sada je bilo reči o reverzibilnom radu gorivne ćelije, kada ona radi bez gubitaka. Reverzibilan rad bi podrazumevao da struja teče beskonačno sporo, što se može smatrati ispunjenim samo pri „otvorenom kolu“ tj. kada ćelija nije povezana na potrošač. Međutim kada se ćelija veže za potrošač, dolazi do protoka struje i napon ćelije se smanjuje sa napona otvorenog kola na neku određenu vrednost. Do pada napona dolazi zbog ireverzibilnih gubitaka tj. ograničene brzine procesa koji se dešavaju u ćeliji: elektrohemijske reakcije, transporta naelektrisanja (omski otpor), transporta reaktanata i produkata itd. Pad napona uzrokuje da snaga ćelije i njena efikasnost budu manje u odnosu na idealan slučaj. Snaga ćelije, P , se definiše kao proizvod njenih trenutnih napona i struje:

$$P = UI \quad (14)$$

a efikasnost se može izračunati kao:

$$\begin{aligned} \eta_{el,HHV} &= \frac{P}{P_{\text{H}_2,izreag}} 100\% = \frac{U \cdot I}{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot HHV} 100\% = \frac{U \cdot \frac{\dot{n}_{\text{H}_2}}{2F}}{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot HHV} 100\% \\ &= \frac{U}{\frac{HHV}{2F}} 100\% = \frac{U}{1,481 \text{ V}} 100\% \end{aligned} \quad (15)$$

Ova efikasnost podrazumeva iskorišćenost snage vodonika koji je izreagovao, $P_{\text{H}_2,izreag}$. Viša toplotna vrednost, HHV , je energija 1 mola vodonika kada se kao produkt oksidacije dobija tečna voda, a \dot{n}_{H_2} broj molova vodonika izreagovanih u jedinici vremena. Efikasnost koja govori o tome koliko je energije iskorišćeno od celokupnog vodonika koji je dopremljen do elektrode glasi:

$$\eta_{el,isk \text{ goriva},HHV} = \frac{U}{1,481 \text{ V} \cdot \lambda} 100\% \quad (16)$$

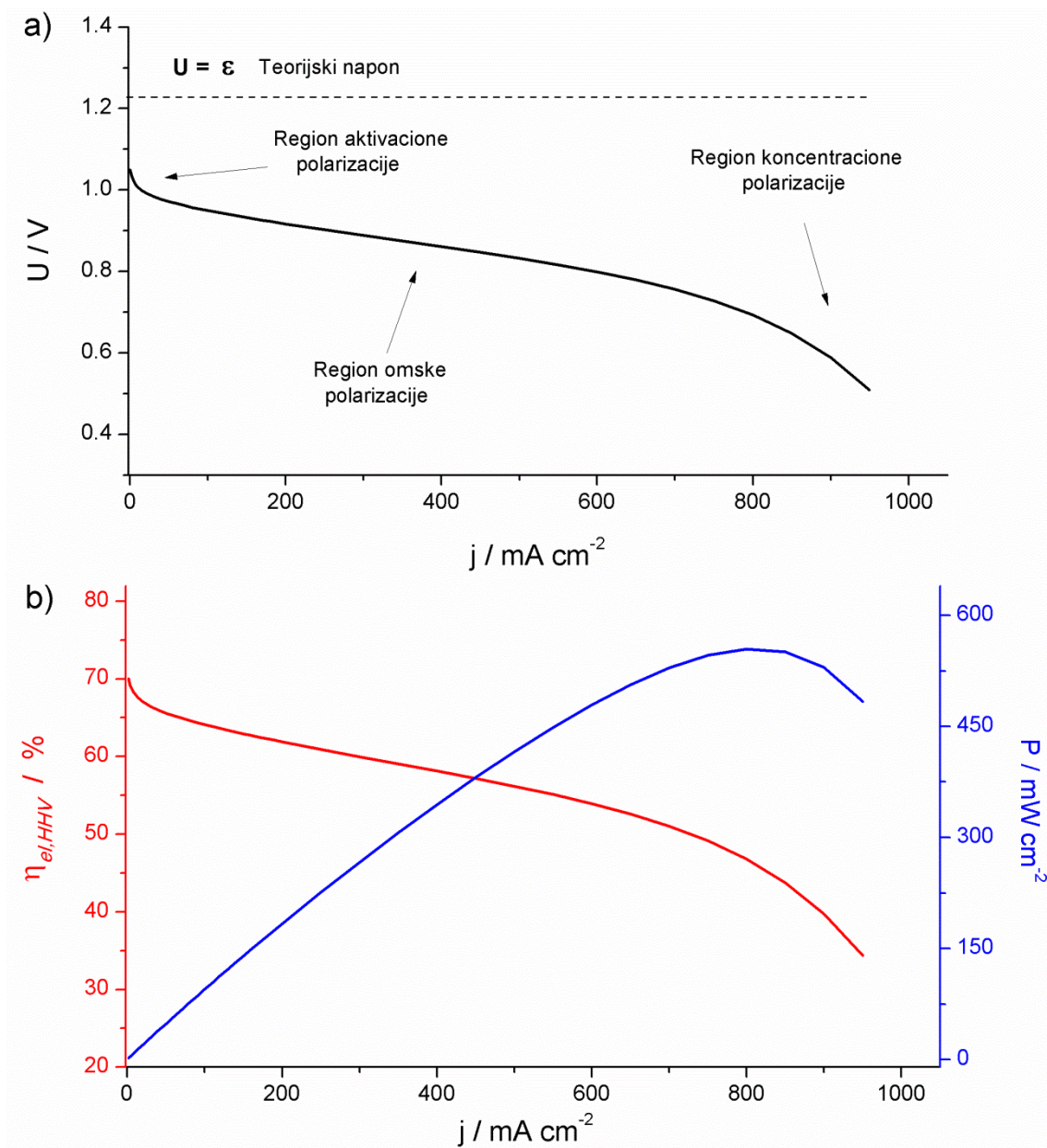
Vodonik se na anodu uglavnom doprema u višku, u odnosu na ono koliko je potrebno da bi se postigla određena struja, da ne bi došlo do potpunog pada pritiska. Stehiometrijski koeficijent, λ , je bezdimenziona veličina i jednaka je količniku zapremine ili količine gasa dopremljene do elektrode i zapremine ili količine koja je izreagovala. Ova efikasnost govori o tome koliki je deo hemijske energije vodonika dopremljenog do elektrode konvertovan u električnu na određenom naponu, za razliku od $\eta_{el,HHV}$, koji se odnosi samo na energiju izreagovalog vodonika. Mogu se definisati i druge efikasnosti u zavisnosti od potrebe [14,17].

Zavisnost napona gorivne ćelije sa strujom koju isporučuje potrošaču može se videti na polarizacionoj krivi (slika 4a). Na ordinati se umesto struje koristi gustina struje, j , koja je fundamentalnija veličina jer predstavlja odnos struje i aktivne površine elektrode. Kada bi gorivna ćelija radila reverzibilno, što je u praksi neostvarivo, napon ćelije bi bio konstantan sa porastom struje a efikasnost bi bila jednaka maksimalnoj mogućoj efikasnosti, $\eta_{el,HHV} = \eta_{max,HHV} = 83 \%$. Pad napona u odnosu na ravnotežni (nadnapon) kod gorivnih ćelija je uslovljen sledećim faktorima:

- kinetikom elektrohemijskih polureakcija,
- unutrašnjim električnim (elektronskim i jonskim) otporom,
- transportom reaktanata i produkata do i od aktivnih mesta na kojima se dešava reakcija i
- mogućim elektronskim transportom kroz membranu i prelaskom gasova kroz elektrolit do suprotne elektrode.

Na polarizacionoj krivi ($I-U$ kriva) realne gorivne ćelije (slika 4a) mogu se uočiti tri različite oblasti u kojima dolazi do pada napona zbog različitih gubitaka. Pri malim strujama (oblast aktivacione polarizacije), napon ćelije oštro pada najviše zbog kinetike reakcije redukcije kiseonika. Region omske polarizacije je dominantan u oblasti srednjih struja na polarizacionoj krivi, jer sa porastom struje raste pad napona po jednačini 23. Pri visokim strujama (oblast koncentracione polarizacije), brzina prenosa mase (reaktanata) do reakcionih mesta ne može da prati brzinu hemijske reakcije, već dostiže graničnu brzinu i zato dolazi do drastičnog pada napona. $I-U$ kriva je dobar indikator ukupnih performansi gorivnih ćelija pri datim radnim uslovima, ali ne daje

informacije o performansama pojedinih komponenti. Na slici 3b prikazani su gustina snage i efikasnost u funkciji gustine struje, a izvedeni su na osnovu polarizacione krive sa slike 3a uz korišćenje jednačina 14 i 15, respektivno. Snaga ćelije se deli sa aktivnom površinom elektrode da bi se dobila gustina snage, koja je prikazana na ordinati.



Slika 4. Strujno-naponska karakteristika, efikasnost i gustina snage gorivne ćelije: **a)** polarizaciona kriva i **b)** gustina snage (plava linija) i efikasnost (crvena linija) u funkciji gustine struje dobijeni na osnovu polarizacione krive pod a) uz korišćenje jednačina 14 i 15, respektivno.

Polarizaciona kriva na slici 4a je izračunata korišćenjem empirijski dobijene jednačine:

$$U = U_{ok,eksp} - b \cdot \ln(j) - j \cdot r - m \cdot e^{nj} \quad (17)$$

u kojoj su $m = 3 \cdot 10^{-4}$ V i $n = 0,007$ cm² mA⁻¹ empirijski koeficijenti koji definišu pad napona usled difuzionih ograničenja (transporta mase), $b = 0,04$ V dec⁻¹ je nagib Tafelove prave kada je ona predstavljena prirodnim umesto dekadnog logaritma, i $r = 0,2$ Ω cm² je specifična unutrašnja otpornost ćelije. Variranjem ovih parametara mogu se dobiti različite zavisnosti napona od struje, mada $I-U$ kriva niskotemperaturnih gorivnih ćelija ima oblik sličan onom na slici 4a.

Jednačina 17 je izvedena iz jednačine 18:

$$U = \varepsilon - b \cdot \ln\left(\frac{j}{j_o}\right) - j \cdot r - m \cdot e^{nj} \quad (18)$$

gde je prvi član sa desne strane jednačine 17, $U_{ok,eksp}$, realna vrednost napona otvorenog kola gorivne ćelije i ovde je radi pojednostavljenja jednačine 18 predstavljen kao:

$$U_{ok,eksp} = \varepsilon + b \cdot \ln(j_o) \quad (19)$$

Gustina struje izmene, j_o , predstavlja konstantu. $U_{ok,eksp}$ ima nižu vrednost od ε jer je drugi član sa desne strane jednačine 19 negativan.

Svaki član sa desne strane jednačine 18 opisuje određeni region polarizacione krive. Prvi član, ε , je teorijski napon otvorenog kola, dok se drugi član odnosi na aktivacionu (kinetičku) oblast polarizacione krive. U takvom obliku je dobijen empirijskim putem, dok iza njega stoji i detaljniji pristup u kome se zavisnost između gustine struje, j , i aktivacionog nadnapona, ΔU , mogu opisati Batler-Folmerovom jednačinom:

$$j = j_o \left(e^{-\frac{\alpha_R F \Delta U_{act}}{RT}} - e^{\frac{\alpha_O F \Delta U_{act}}{RT}} \right) \quad (20)$$

gde je α koeficijent prenosa, a j_o gustina struje izmene, kao što je već rečeno. Gustina struje izmene predstavlja gustinu struje određene elektrodne reakcije u katodnom ili anodnom smeru kada je reakcija u ravnotežnom stanju. Ova jednačina se može pojednostaviti i primeniti i za katodnu i za anodnu polureakciju. S obzirom da je nadnapon na anodi pozitivan, oksidacioni član Batler-Folmerove jednačine za anodnu polureakciju postaje dominantniji, pa se redukcionu zanemaruje. Na katodi je nadnapon

negativan, te se oksidacioni član zanemaruje. Anodni ($\Delta U_{act,a}$) i katodni ($\Delta U_{act,c}$) aktivacioni nadnaponi se tada mogu napisati kao:

$$\Delta U_{act,a} = \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln\left(\frac{j}{j_{o,a}}\right) \quad (21)$$

i

$$\Delta U_{act,c} = \frac{RT}{\alpha_c nF} \ln\left(\frac{j}{j_{o,c}}\right) \quad (22)$$

Treći član jednačine 18 se javlja zbog postojanja otpora pri transportu elektrona i jona unutar ćelije i predstavlja omske gubitke jer se pokorava Omovom zakonu:

$$\Delta U_{\Omega} = j \cdot r \quad (23)$$

gde je r ukupni unutrašnji otpor koji uključuje jonski, r_j , elektronski, r_e , i kontakti otpor, r_k :

$$r = r_j + r_e + r_k \quad (24)$$

Kada se reaktant brzo troši elektrohemijском reakcijom na površini elektrode može doći do koncentracione polarizacije tj. pada napona ćelije usled sporog stupnja prenosa mase. Koncentracioni pad napona u jednačini 18 (poslednji član sa desne strane) je dobijen empirijskim putem, dok se za detaljniji opis ovog procesa može koristiti sledeća jednačina:

$$\Delta U_{konc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (25)$$

gde je j_L granična difuziona struja, $j_L = nFDC/\delta$, a D , C i δ su difuzioni koeficijenti reakcionih vrsta, koncentracije reaktanata i debljine difuzionih slojeva, respektivno.

Uzimajući u obzir sve nadnapone i pretpostavljajući da su anodni gubici beznačajni u odnosu na katodne, dobija se sledeća jednačina, koja preciznije opisuje polarizacionu krivu od jednačine 18:

$$U_{cel} = \varepsilon - \frac{RT}{\alpha_c nF} \ln\left(\frac{j}{j_{o,c}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) - jR_i \quad (26)$$

2.3. Osnove gama-radijacionohemijskih sinteza PVA hidrogela i srebrnih nanočestica

Kada se radi o radijacionohemijskim sintezama ili postupcima pripreme materijala, umrežavanje polimera je jedan od komercijalno-najzastupljenijih metoda [18]. Ostali postupci radijacione obrade polimera, kao što su aktivacija graftovanjem tj. kalemljenjem i obrada post-radijacionim postupcima, koriste se u manjoj meri. Druga primena zračenja u pripremi materijala, koja sve više dobija na značaju, bar u istraživačkom pogledu, je sinteza metalnih nanočestica redukcijom metalnih jona iz rastvora. Svi ovi postupci se koriste u različitim istraživačkim studijama za pripremu komponenata gorivnih ćelija, mada u znatno manjoj meri u odnosu na hemijske metode pripreme. Naime, umrežavanjem polimera se sintetišu membrane, koje se dodatnim tretmanom graftovanja mogu funkcionalizovati određenim jono-izmenjivačkim grupama. Zatim, sintezom metalnih nanočestica mogu se dobiti katalizatori specifičnih dimenzija, što je veoma bitno za primenu u gorivnim ćelijama.

2.3.1. Osnovni pojmovi i veličine

Radijaciona hemija se bavi proučavanjem hemijskih efekata koji nastaju pri prolasku jonizujućeg zračenja (α -, β -, γ -, X-zračenje, protoni, deuteroni i dr.) kroz neku sredinu. Glavni izvori zračenja koji se koriste u radijacionoj hemiji i tehnologiji su elektronski akceleratori i radioaktivni izvori gama zračenja. Najčešće korišćen izvor γ -zračenja za industrijske i medicinske primene je kobalt-60 ($^{60}_{27}\text{Co}$), koji emituje dva fotona energije 1,332 MeV i 1,173 MeV.

Radijaciono-hemijske metode pripreme materijala se često zasnivaju na stvaranju slobodnih radikala u sistemu. U tom smislu se definiše *radijacionohemijski prinos* (G) kao veličina koja daje odnos broja nastalih produkata u sistemu i apsorbovane energije zračenja. To je osnovni parametar kojim se karakteriše neka radijacionohemijska reakcija i za datu hemijsku vrstu definiše se kao broj jedinki te vrste (molekuli, atomi joni, slobodni radikali itd.) koje se stvore ili nestanu na apsorbovanih 100 eV energije

zračenja. SI jedinica radijacionohemijskih prinosa je mol J⁻¹, a vrednosti prinosa zavise od tipa zračenja i brzine doze.

Veličina promene u materijalu pod dejstvom jonizujućeg zračenja zavisi od apsorbovane doze (*D*) i brzine apsorbovane doze (jačina doze). *Apsorbovana doza* je količina energije zračenja, *E_{aps}*, koja je apsorbovana po jedinici mase, *m*, ozračenog materijala: $D = dE_{aps}/dm$. SI jedinica za apsorbovanu dozu je grej (Gy), koji je definisan kao 1 Gy = 1 J kg⁻¹. Njena vrednost zavisi kako od vrste zračenja, tako i od prirode materijala. *Brzina doze* ili *jačina doze* se definiše kao apsorbovana doza po jedinici vremena, a izražava se u jedinicama Gy s⁻¹.

Radijaciono hemijski dozimetri su dozimetri kod kojih se apsorbovana doza meri putem merenja koncentracija hemijskih vrsta koje nastaju ili nestaju u nekom sistemu pod uticajem zračenja. Da bi se pomoću ovakvih dozimetara merila doza, neophodno je poznavati vrednost radijaciono-hemijskog prinosa za dati proizvod reakcije, zatim da prinos bude reproduktivan i da ne zavisi od jačine doze.

Apsorbovana energija se izračunava na osnovu proporcije:

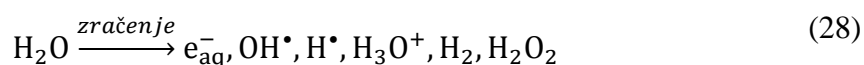
$$G : 100 \text{ (eV)} = n : E_{aps} \quad (27)$$

gde je *n* broj molova nastale (nestale) vrste, koji se meri.

2.3.2. Interakcija gama-zračenja sa vodom

Radijacionohemijske metode sinteze koje će biti opisane u ovom radu vrše se ozračivanjem vodenih rastvora određenih prekursora. U ovim sistemima, indirektni efekti, izazvani apsorpcijom jonizujućeg zračenja od strane molekula rastvarača (voda) dominiraju u odnosu na one koje zračenje izaziva direktnim uticajem na rastvorene supstance (polimeri ili metalni joni).

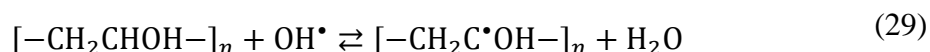
Jonizujuće zračenje u vodenim sistemima izaziva niz fizičkih i hemijskih procesa, koji zajedno sačinjavaju proces radiolize vode:



U procesu radiolize vode nastaje nekoliko primarnih produkata: hidratizirani elektroni (e_{aq}^-), joni, OH^\bullet i H^\bullet radikali, vodonik (H_2) i vodonik-peroksid (H_2O_2). Nastale vrste mogu imati oksidacioni (OH^\bullet radikali i vodonik-peroksid) ili redukcionu (hidratizirani elektroni i H^\bullet radikali) uticaj na okolinu. Radijaciono-hemijski prinosi primarnih produkata radiolize vode su $G(e_{aq}^-) = G(OH^\bullet) = 2,8$; $G(H^\bullet) = 0,6$; $G(H_2) = 0,45$ i $G(H_2O_2) = 0,8$ [19].

2.3.3. Mehanizam umrežavanja PVA

Proces umrežavanja PVA u vodenom rastvoru se vrši indirektno, preko oksidujućih produkata radiolize vode (reakcija 21). Umrežavanje PVA $^\bullet$ radikala je uglavnom indukovano hidroksilnim radikalima (OH^\bullet) [20]. Hidroksilni radikali mogu da izdvoje vodonik u α -poziciji u odnosu na hidroksilnu grupu, pri čemu nastaju tercijerni radikali (jednačina 29).



Tercijernih radikala ima oko 70 % od ukupnog broja PVA radikala [20]. Takođe, hidroksilni radikali mogu izdvojiti i vodonik iz metilenske grupe i tako stvoriti sekundarne PVA radikale, kojih ima oko 30 %:



Izdvajanjem atoma vodonika dolazi do disocijacije C–H veza, pri čemu je energija disocijacije veze sekundarnog H atoma u $-CH_2-$ grupi nešto veća u odnosu na energiju disocijacije iste veze tercijernog H atoma u $-CHOH-$ grupi. Zbog razlike u energijama disocijacije veza, sekundarni radikali prelaze u tercijerne, apstrakcijom H atoma iz $-CHOH-$ grupe.

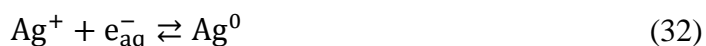
Nastali polimerni radikali reaguju sa radikalima smeštenim na istom ili različitom polimernom lancu, formirajući tako intra- i inter- molekulske veze, respektivno. Formiranje intermolekulskih veza je odgovorno za porast molekulske mase i umrežavanje polimerne matrice:



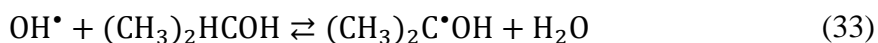
Umrežavanjem linearnog, rastvornog PVA lanca nastaje trodimenzioni molekul, koji postaje nerastvoran u vodi.

2.3.4. Mehanizam formiranja srebrnih čestica

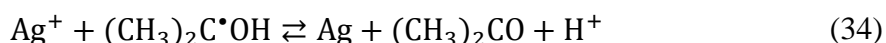
Kao prekursor srebrnih jona se najčešće koristi srebro-nitrat (AgNO_3) koji kada se rastvori u vodi disosuje na srebrne i nitratne jone. Prvi korak u radiolitičkoj redukciji srebrnih jona iz vodenog rastvora je isti kao i kod umrežavanja PVA. Voda, koja je u velikom višku u odnosu na rastvorenu supstanciju, apsorbuje gotovo celu količinu zračenja pri čemu dolazi do formiranja primarnih vrsta (jednačina 28 – radioliza vode). Solvatisani elektroni i vodonični radikali (H^\bullet) su najjača redukciona sredstva koja lako redukuju srebrne jone do atoma [21]:



S druge strane, hidroksidni radikali (OH^\bullet) kao oksidaciona sredstva mogu da oksiduju srebrne atome nazad do jona i time sprečavaju formiranje srebrnih čestica. Zato se kao „hvatač“ OH^\bullet radikala u rastvor dodaje 2-propanol. Ovaj alkohol konvertuje OH^\bullet radikale u 2-propanol radikale, koji su jaka redukciona sredstva:



Nastali sekundarni radikali takođe mogu da redukuju srebrne jone do atoma:



Nastali atomi srebra mogu da formiraju dimere (jed. 21) i/ili da se jedine sa prisutnim Ag^+ -jonima, te tako kroz uzastopne procese sudaranja prerastaju u veće klustere:



Brze reakcije sjedinjavanja jona sa atomima ili klasterima srebra igraju veoma značajnu ulogu u mehanizmu rasta klastera. Procesu redukcije slobodnih i adsorbovanih Ag^+ -jona su međusobno kompetitivni i kontrolisani brzinom nastanka redukujućih radikala.

Shodno tome, formiranje klastera direktnom redukcijom, koja je praćena procesima sudaranja, je dominantna pri većim brzinama doze zračenja, kada se kao produkti dobijaju klasteri manjih dimenzija.

Spajanje klastera sa drugim klasterima, atomima i jonima može se ograničiti dodatkom polimera u rastvor, čime se mogu dobiti čestice manjih dimenzija. Određeni polimeri deluju kao stabilizatori tako što svojim aktivnim grupama čvršće interaguju sa metalnom površinom, dok polimerni lanci sprečavaju spajanje klastera elektrostatičkim odbijanjem [21]. PVA se često upotrebljava kao stabilizator tokom radiolitičke sinteze srebrnih nanočestica [22–25]. To je zgodna činjenica koja otvara mogućnost da se PVA koji je korišćen kao stabilizator u sintezi katalizatora, dodatno upotrebi kao vezivo u katalitičkom sloju gorivne ćelije.

3. Sinteza, karakterizacija i primena PVA/KOH membrana

U ovom poglavlju su opisana istraživanja vezana za razvoj alkalnih membrana sa polimernim matriksom na bazi PVA i KOH elektrolita, za primenu u alkalnim gorivnim ćelijama. Membrane su sintetisane primenom dva različita postupka, radijaciono-hemijskim i hemijskim. Detaljno su opisane procedure i uslovi merenja jonske provodljivosti, permeabilnosti za gasove, stepena bubrenja, stabilnosti (hemijske i termalne), kao i aparature koje su izgrađene i korišćene u te svrhe. Jonska provodljivost je ispitivana variranjem parametara sinteze, kao što su apsorbirana doza zračenja, koncentracija rastvora, tretman nakon sinteze, kod radiolitičke pripreme i tipa umreživača, vremena sušenja i koncentracije polimera i umreživača, kod hemijske sinteze. Na osnovu dobijenih rezultata, membrane su upoređene međusobno, ali i sa onima iz literature i prodiskutovane su njihove prednosti i slabosti.

3.1. Pregled literature

Alkalne membrane gorivnih ćelija se mogu podeliti na dva tipa: 1) membrane sa čvrstim nosačem koji je natopljen tečnim elektrolitom (matriks-membrane) i 2) anjonski-izmenjive polimerne membrane, koje poseduju parcijalno pozitivno-naelektrisane funkcionalne grupe između kojih se kreću OH⁻ joni, kao jedini nosioci naelektrisanja kroz membranu. Anjonski-izmenjive membrane nemaju problema sa taloženjem karbonatnih soli (reakcijom slobodnog katjona iz elektrolita i CO₂ iz vazduha), kao što to imaju tečni alkalni elektroliti i matriks membrane, i zato su u naučno-istraživačkim krugovima trenutno vrlo aktuelne. Međutim, matriks-membrane poseduju znatno višu jonsku provodljivost zbog veće pokretljivosti jona tečnog elektrolita unutar matriksa, kao i veću hemijsku i termalnu stabilnost zbog nepostojanja funkcionalnih grupa, koje su najveći uzrok smanjenja provodljivosti anjonski-izmenjivih membrana pri visokim pH vrednostima ili povišenim temperaturama. Iz ovih razloga, ali i jednostavnosti pripreme i samim tim i niže cene, tip membrana koji je odabran u ovom istraživanju za primenu u gorivnim ćelijama, je matriks-membrana. Takođe, problem sa taloženjem karbonatnih soli u ovim membranama je često prenaplašen [26], a već je odavno razvijeno nekoliko metoda za prečišćavanje CO₂ iz vazduha, pre nego što se vazduh dopremi do elektrode [26,27]. S druge strane, ovaj problem se može potpuno izbeći u

sistemima alkalnih ćelija u kojima se katoda napaja čistim kiseonikom umesto vazduhom.

Polivinil alkohol (PVA) se zbog svojih pogodnih svojstava često ispituje kao osnovni materijal membrana ili separatora različitih elektrohemijskih uređaja. Na primer kada se umreženi PVA natopi odgovarajućim elektrolitom, može se koristiti kao separator u baterijama [28,29], ali se takođe na njega mogu kalemiti (graftovati) različite funkcionalne grupe i upotrebljavati kao anjonski-izmenjive membrane [30]. PVA je izabran kao polimer od koga će se praviti nosač (matriks), zbog niske cene, netoksičnosti, lake razgradivosti, visoke hidrofилnosti, dobre hemijske stabilnosti i rezistentnosti na baznu sredinu, kao i dobrih mehaničkih svojstava [30]. Umrežavanjem PVA nastaje umreženi polimer, koji je u stanju da apsorbuje velike količine vodenih elektrolita. Kao tečni elektrolit, u ovom radu korišćen je rastvor KOH koji se najčešće i koristi u alkalnim gorivnim ćelijama i elektrolizerima, zbog visoke jonske provodljivosti i dostupnosti kalijum-hidroksida. S obzirom da su ovde od interesa PVA matriks-membrane sa potencijalnom primenom u gorivnim ćelijama, biće razmotrena literatura koja se bavi ovim pitanjem [31–36].

Većina ovih membrana je sintetisana hemijskim metodama, umrežavanjem PVA pomoću glutaraldehida (GA). GA umrežava PVA vezujući se za OH grupe različitih PVA lanaca, čime se smanjuje hidrofилnost PVA zbog manjeg broja OH grupa. S druge strane, mehanizam radijaciono-hemijskog umrežavanja se odvija apstrakcijom H atoma sa PVA lanaca i tako se, teorijski, održava broj OH grupa u umreženom PVA. Zato PVA gelovi sintetisani ovom metodom imaju veću moć apsorpcije vodenih elektrolita i samim tim i veće jonske provodljivosti [32]. Dodatne prednosti radijaciono-hemijskih metoda su da se stepen umreženja može kontrolisati apsorbovanom dozom zračenja kao i brzinom apsorbovane doze, ali i da nema potrebe za umreživačem, koji često može biti toksičan.

Većina membrana sintetisanih u ovim istraživanjima, bilo hemijskim ili radijaciono-hemijskim metodama, poseduju jonske provodljivosti reda veličine $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. Ono čemu se teži je smanjenje kristalne faze tj. povećanje amorfности PVA polimernog matriksa, jer će se na taj način povećati moć apsorpcije i provodljivost. To se postiže dodatkom različitih polimera ili aditiva, kao što su ugljenične nanotube, titan-dioksid

itd., međutim, samo je par istraživačkih grupa dobilo membrane sa provodljivostima većim od $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ [31,33].

U ovom radu je prvenstveno ispitivana mogućnost povećanja jonske provodljivosti na osnovu davno poznate, ali izgleda zaboravljene činjenice da se dehidratacijom PVA gelova menja njihova struktura i smanjuje moć apsorpcije vode [37]. U skladu sa tom činjenicom, pretpostavljeno je da će PVA gelovi, ukoliko se ne osuše tokom sinteze (bilo radiolitičke ili hemijske) i kasnije pripreme, imati značajno veći stepen bubrenja elektrolitom i samim tim i veću jonsku provodljivost. Takođe, ispitivan je i uticaj različitih hemijskih umreživača, kao i ostalih parametara sinteze na provodljivost. Pored provodljivosti, vodilo se računa i o drugim svojstvima membrana koja su bitna za primenu u gorivnim ćelijama, permeabilnost za gasove i hemijska i termalna stabilnost.

3.2. Eksperimentalni deo

3.2.1. Sinteza i priprema membrana

Radiolitička sinteza membrana se sastoji iz nekoliko koraka: 1) pripreme vodenih rastvora PVA i PVA/hitozana, 2) njihovog ozračivanja gama-zračenjem u cilju dobijanja hidrogela, 3) post-radijacionog tretmana i 4) natapanja hidrogela rastvorom kalijum-hidroksida. PVA poseduje srednju molekulsku masu od 72000 g/mol i stepen hidrolize min. 99 %, a proizvod je Merck-a, dok je hitozan (CS) stepena deacetilacije 75-85 % i proizvod je Sigma-Aldrich-a. Napravljena su tri polimerna rastvora, 5 %-ni (mas.) i 10 %-ni (mas.) vodeni rastvori PVA i 5 %-ni (mas.) rastvor CS. PVA rastvori su pripremljeni rastvaranjem PVA na povišenoj temperaturi ($90 \text{ }^\circ\text{C}$) uz konstantno mešanje u trajanju od 6 h, dok je rastvor hitozana pripremljen u 5 %-nom (zapr.) rastvoru sirćetne kiseline (Zorka Pharma) na sobnoj temperaturi uz mešanje u trajanju od 3 h. Mešanjem 10 %-nog rastvora PVA i 5 %-nog rastvora CS, dobijen je PVA/CS rastvor sa međusobnim masenim odnosom PVA i CS od 9:1. Rastvori su potom izliveni u kalupe koji se sastoje od dve staklene ploče zaptivene po ivicama gumenom trakom debljine 1mm. Radi uklanjanja kiseonika rastvori su pre ozračivanja zasićeni argonom, stepena čistoće 99,5 %, (proizvođača Messer Tehnogas) u trajanju od 30 min. Nakon toga rastvori su izloženi dejstvu γ -zračenja (izvor ^{60}Co) na sobnoj temperaturi dok nije postignuta integralna apsorbovana doza od 15 kGy ili 25 kGy, pri brzini apsorbovane doze od $0,52 \text{ kGy/h}$. Zračenjem se PVA umrežava i nastaju hidrogelovi u nabubrelom

stanju. Dobijeni su sledeći hidrogelovi: 5%PVA_{15kGy}, 5%PVA_{25kGy}, 10%PVA_{25kGy} i PVA/CS, koji su nazvani prema koncentracijama ozračenih rastvora i dozama zračenja koje su ti rastvori primili.

Hidrogelovi su podvrgnuti različitim post-radijacionim tretmanima (šema na slici 8). Po jedan deo od svakog hidrogela je okarakterisan u nabubrelom stanju i potom potopljen u 6 M rastvor kalijum-hidroksida, nakon čega su mu ispitivana svojstva bitna za primenu u gorivnim ćelijama. Ostatak svakog hidrogela je podeljen na dva dela i oni su sušeni (dehidratirani) pri različitim uslovima. Jedan deo je sušen između dve teflonske ploče pod pritiskom od 20 kPa na temperaturi od 50 °C, dok je drugi sušen na 50 °C, ali bez primene pritiska. Nakon toga su okarakterisani i potopljani u 6 M rastvor KOH radi daljih merenja.

Hemijsko umrežavanje PVA sa glutaraldehydom (GA) vršeno je putem kiselinsko-katalisane reakcije upotrebom 1 M rastvora hlorovodonične kiseline (HCl). GA je pribavljen od Merck-a kao 25 %-ni vodeni rastvor. Izvesna količina 0,5 %-nog rastvora GA je dodata u 5 %-ni PVA rastvor da bi se dobio molarni odnos od 0,1:1 između GA i OH grupa PVA. Rastvor je mešan 30 minuta, nakon čega je dodat 1 M rastvor HCl uz intenzivno mešanje do maksimalno jednog minuta, jer inače dolazi do umrežavanja i formiranja gela nepravilnog oblika. Nakon jednog minutnog mešanja, rastvor je izliven u dva petrijeva suda. Oba odlivka su sušena na 50 °C, s tim da je jedan sušen 6 h i potpuno je osušen, dok je drugome sušenje prekinuto nakon 4 h (vlažan). Sušenjem, rastvarač isparava, rastvor se koncentruje i dolazi do umrežavanja, pri čemu se stvara gel. Oba dobijena gela su potopljena u vodu tokom 24 h da bi se uklonili neumreženi delovi, nakon čega su potopljani u 6 MKOH rastvor tokom istog perioda.

Hemijsko umrežavanje PVA pomoću polietilen glikol diglicidil etra (PEGDGE) je s druge strane vršeno pomoću bazno-katalisane reakcije, upotrebom 2 M rastvora KOH. Prvo je rastvor kalijum-hidroksida dodat u 5 %-ni rastvor PVA, a nakon kratkog mešanja dodat je PEGDGE, tako da maseni odnos PVA : PEGDGE bude 9 : 1. Koncentracija KOH u krajnjem rastvoru je 0,2 mol dm⁻³. Rastvor je kao i u prethodnom slučaju izliven u petrijevi sud i ostavljen da se suši tokom 24 h. Dobijeni gel je potopljen u 6 M rastvor KOH.

3.2.2. Aparature i uslovi merenja

3.2.2.1. Frakcija gela.

Frakcija gela, *Gel%*, je merilo koliko se polimera umrežilo tokom procesa umrežavanja i računat je prema sledećoj jednačini:

$$Gel\% = \frac{W_g}{W_o} \times 100 \quad (37)$$

gde su W_g i W_o mase suvih gelova posle i pre ekstrakcije neumreženih delova, respektivno. Ekstrakcija je vršena tako što je suvi deo gela, dobijen nakon sinteze (W_o), potopljen u dejonizovanu vodu koja je menjana svakih 24 časa. Nakon 7 dana, gelovi su izvučeni iz vode i sušeni do ustaljenja mase (W_g).

3.2.2.2. Stepen bubrenja.

Stepen bubrenja hidrogela, *DS*, definisan kao odnos mase apsorbovane tečnosti i mase suvog gela, koji apsorbuje tu tečnost, računat je prema jednačini:

$$DS = \frac{W_s - W_g}{W_g} \quad (38)$$

gde je W_s masa gela koji je upio tečnost (nabubrelog gela), a W_g masa suvog gela. Od značaja su bili stepen bubrenja vodom, DS_{H_2O} , i elektrolitom (6 M rastvorom KOH), DS_{KOH} tj. sposobnost gelova da apsorbuju ove tečnosti. Takođe, ispitivan je uticaj post-radijacionih tretmana na stepen bubrenja (slika 8). Gelovima koji su sušeni nakon ozračivanja, mase su merene u dehidratisanom stanju (W_g), nakon čega su potopljani u vodu ili elektrolit na 24 h, posle čega im je ponovo merena masa, ali sada u nabubrelom stanju (W_s). Onim gelovima koji nisu sušeni nakon ozračivanja (prvi post-radijacioni tretman) mase su merene prvo u nabubrelom stanju (natopljeni vodom, W_s), a nakon sušenja i u dehidratisanom, (W_g). Na taj način, pomoću jednačine 38, dobijen je stepen bubrenja vodom (DS_{H_2O}) tj. moć apsorpcije vode gela dobijenog odmah nakon ozračivanja (gela nepromenjene polimerne strukture). Stepen bubrenja elektrolitom, DS_{KOH} , nije moguće direktno dobiti s obzirom da se gel nabubreo vodom ne suši, već potapa u rastvor elektrolita. DS_{KOH} je u ovom slučaju određen tako što je prvo merena masa gela nabubrelog vodom (odmah nakon zračenja), W_s . Pošto je prethodno određen

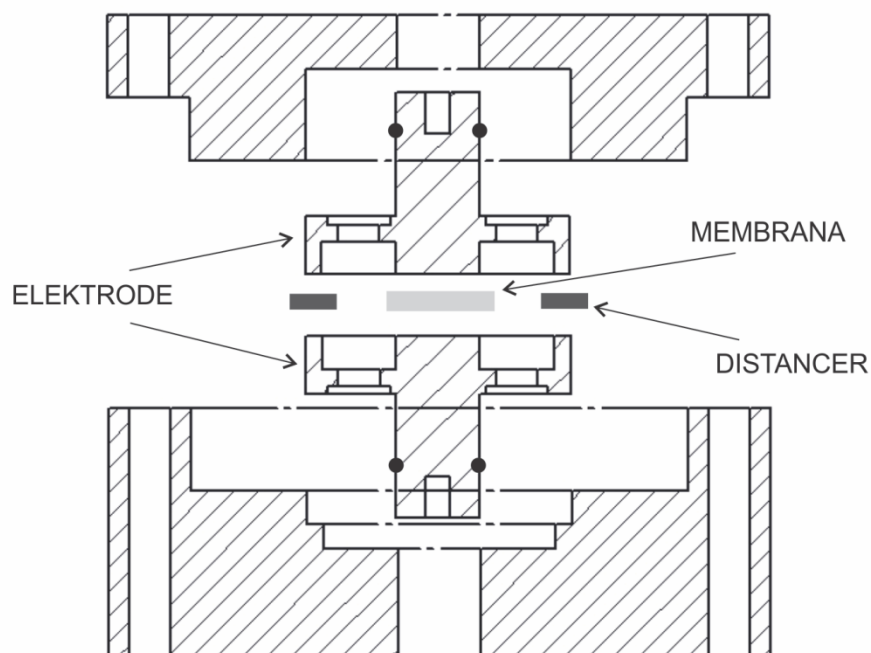
njegov stepen bubrenja vodom (DS_{H_2O}), moguće je pomoću jednačine 38 izračunati koju bi masu imao dehidratirani uzorak gela, W_g . Nakon toga se nabubrela gel potopi u rastvor elektrolita i nakon 24 h mu se meri masa, W_s . Sada se na osnovu jednačine 38 može izračunati DS_{KOH} uzimajući u obzir izračunati W_g .

3.2.2.3. Jonska provodljivost

Merenja jonske provodljivosti vršena su metodom impedansne spektroskopije pomoću potencioštata/galvanostata (model 273A – Princeton Applied Research) povezanog sa fazno-osetljivim pojačivačem, model 5210. Uređaj je povezan sa ćelijom (slika 5) u kojoj je smeštena membrana. Naizmenična struja (sinusna zavisnost jačine struje i napona sa vremenom) različitih frekvencija (od 100 kHz do 1 kHz) sa amplitudom napona od 10 mV pušta se između dve elektrode ćelije. Omski otpor membrane (kroz ravan), R , koji je u stvari njen jonski otpor, određivan je iz preseka krive $-Z_{im} = f(Z_{re})$ sa osom realne impedanse, gde su frekvencije oko 100 kHz. Jonska provodljivost membrane, σ , se dobija iz jednačine 39:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (39)$$

gde je l njena debljina, a A površina elektrode. Elektrode od nerđajućeg čelika (površine $0,785 \text{ cm}^2$), kao i kućište ćelije od poliamida namenski su napravljeni za ova merenja u sopstvenoj izradi. Distancer (tvrđi, plastični prsten) definisane debljine stavlja se između dve elektrode po spoljašnjem krugu (slika 5) da bi se odredila tačna debljina membrana. Merenja su sprovedena u temperaturskom opsegu od $20 \text{ }^\circ\text{C}$ do $70 \text{ }^\circ\text{C}$ u uslovima relativne vlažnosti vazduha od 100 %. U ćeliju je pre serije merenja ubačena dovoljna količina vode (nekoliko kapljica), tako da se na svakoj temperaturi, nakon određenog vremena uspostavlja ravnoteža između dve faze i dolazi do zasićenja vazduha vodenom parom. Pre merenja, membrane su bile potopljene 24 h u 6 M KOH rastvoru. Nakon toga su izvučene, obrisane filter papirom da bi se uklonio višak rastvora sa površine i smeštene između elektroda.



Slika 5. Poprečni presek ćelije za merenje jonskog otpora kroz ravan membrane.

3.2.2.4. Hemijska stabilnost

Hemijska stabilnost membrana ispitivana je praćenjem uticaja jako alkalne sredine na promenu jonske provodljivosti membrana i njihove boje. Membrane su čuvane u 6 M rastvoru KOH više od godinu dana i periodično im je određivana provodljivost. Morfologija površine membrana ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Uzorci su, nakon sušenja od 72 sata na temperaturi od 60 °C, naparavani zlatom i snimani na skenirajućom elektronskom mikroskopu Jeol JSM-6610.

3.2.2.5. Termalna analiza

Termo-gravimetrijska analiza (TGA) i diferencijalna termalna analiza (DTA) izvedene su koristeći instrument TA Instruments TGA model SDT 2960. Uzorci su zagrevani u atmosferi azota pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹, počevši od temperature od 25 °C pa sve do 700 °C.

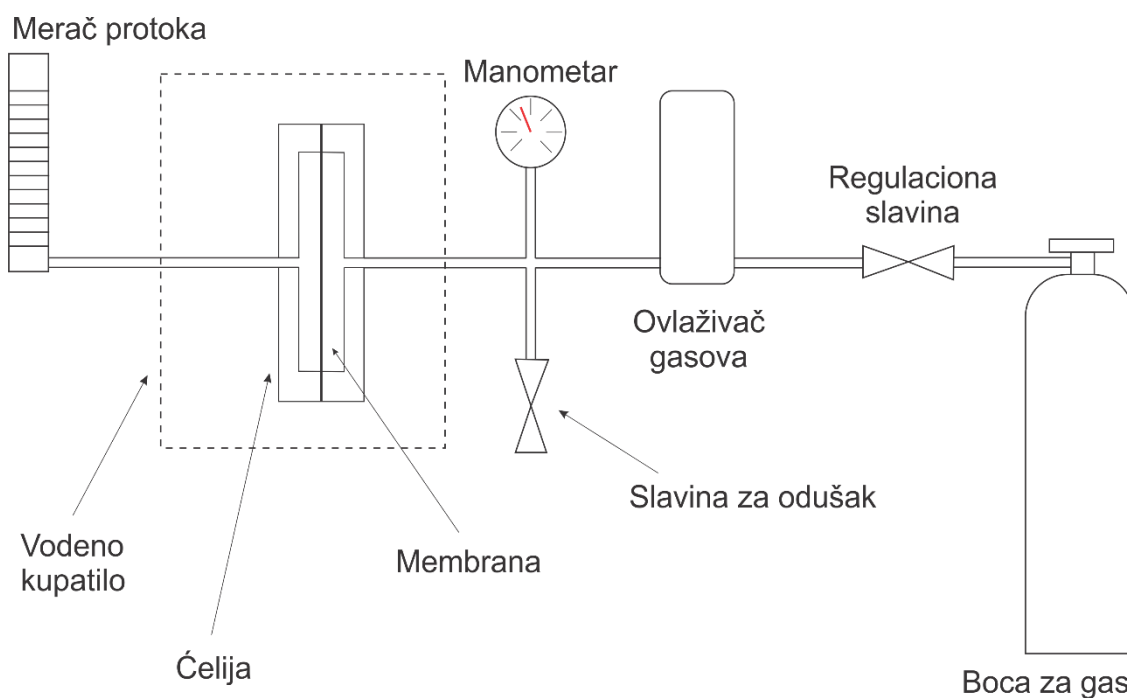
3.2.2.6. Merjenja permeabilnosti membrana za gasove

Propustljivost gasova kroz membranu ispitivana je pomoću aparature predstavljene na slici 6. Eksperiment se sastoji u merenju zapreminskog protoka gasa na izlazu iz ćelije,

pri datoj razlici pritisaka na ulaznoj i izlaznoj strani ćelije tj. membrane. Pritisak gasa (H_2 , N_2 , O_2) je na ulaznoj strani održavan regulacionom slavinom sve do 4 bar, u odnosu na izlazni (atmosferski) pritisak. Protok gasa na izlazu je jednak zapremini gasa koja u jedinici vremena prođe kroz membranu i zbog veoma malih vrednosti, meri se pomoću merača protoka sa mehurom od sapunice koji je veoma osetljiv. Znajući debljinu, l , i aktivnu površinu membrane, A , moguće je izračunati permeabilnost membrane za određeni gas, pri datom pritisku:

$$\text{Permeabilnost} = \frac{\text{Protok gasa kroz membranu} \times l}{\Delta p \times A} \quad (40)$$

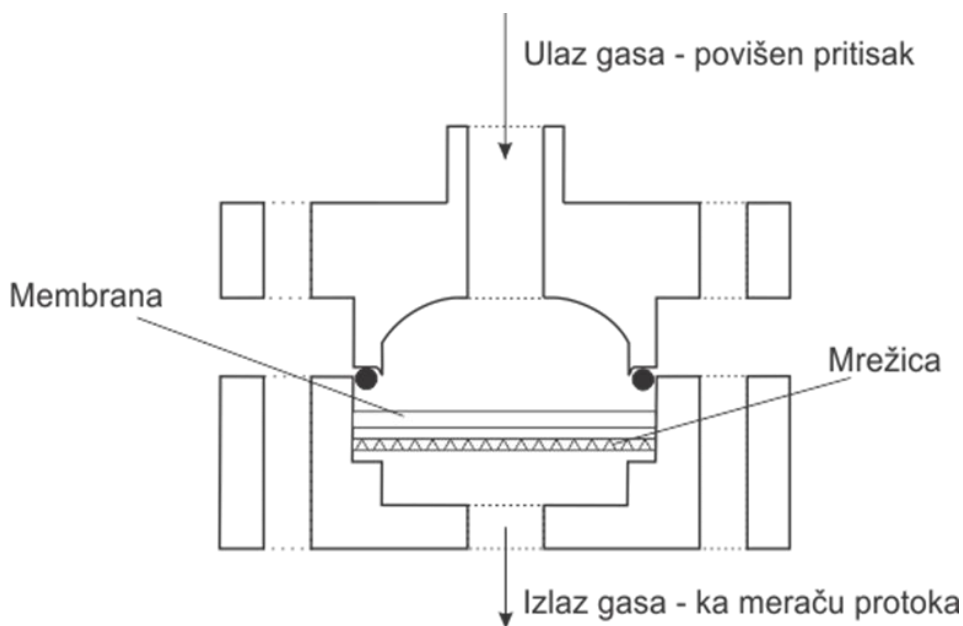
gde Δp predstavlja razliku pritisaka između dve strane membrane.



Slika 6. Shema aparature za merenje permeabilnosti za gasove membrana.

Centralni deo aparature je ćelija od nerđajućeg čelika, unutrašnjeg prečnika 3,2 cm, sopstvene izrade (slika 7). Napravljena je tako da sav gas koji uđe u ćeliju ima jedini izlaz kroz membranu ka meraču protoka, da bi detektovani protok bio jednak protoku kroz membranu. Eksperimenti su sprovedeni u uslovima što bližim onima u gorivnoj ćeliji - temperatura membrana je menjana u opsegu od 20 °C do 70 °C, a relativna vlažnost gasova je bila 100 % i 0 %. Detaljan prikaz procedure merenja permeabilnosti,

kao i aparature i ćelije, može se naći u radovima Bruneti-ja [38], Iulianelli-ja [39] i njihovih saradnika.



Slika 7. Poprečni presek ćelije za ispitivanje propustljivosti membrana.

3.3. Rezultati i diskusija

3.3.1. Radijacionohemijski umrežene membrane

Ozračivanjem vodenih rastvora PVA, dobijaju se PVA hidrogelovi u nabubrelom stanju. Nakon toga, hidrogelovi su podvrgnuti različitim post-radijacionim tretmanima (slika 8): 1) sušenju pod pritiskom, 2) sušenju bez pritiska i 3) čuvanju u vodi. U toj fazi su okarakterisani, u smislu određivanja gel frakcije i stepena bubrenja vodom, a nakon potapanja u 6 M rastvor KOH ispitivana su im svojstva bitna za primenu u gorivnoj ćeliji: jonska provodljivost, hemijska i termalna stabilnost i permeabilnost za gasove.

3.3.1.1. Stepen bubrenja i gel frakcija

Dobijene vrednosti gel frakcije i stepena bubrenja vodom su prikazane u tabeli 1 za gelove koji su dobijeni ozračivanjem PVA rastvora različitih koncentracija (5 % i 10 %) i koji su apsorbovali različite doze zračenja (15 kGy i 25 kGy). Takođe, može se videti i efekat post-radijacionog tretmana na stepen bubrenja. Frakcije gelova govore o udelu umreženog polimera i određuju se kao odnos masa suvih gelova posle i pre ekstrakcije

neumreženih delova, dok stepen bubrenja hidrogela pokazuje njegovu moć apsorpcije vode i računa se kao odnos masa apsorbovane vode i suvog gela.

Iz tabele 1 se vidi da gelovi 5%PVA_{15kGy} i 5%PVA_{25kGy} imaju sličnu gel frakciju iako su im doze različite, pa se može zaključiti da je dostignuta saturacija pri umrežavanju. To znači da je broj formiranih intermolekulskih veza u oba slučaja sličan. Međutim, ova dva hidrogela imaju različite stepene bubrenja, nezavisno od primenjenog tretmana. Mogući uzrok ove razlike leži u tome da je broj formiranih intramolekulskih veza u hidrogelu koji je ozračen manjom dozom (5%PVA_{15kGy}), manji nego u slučaju (5%PVA_{25kGy}), jer je broj formiranih veza, bilo intra- ili inter-molekulskih, proporcionalan apsorbovanoj dozi zračenja. Na drugoj strani, od hidrogelova nastalih iz 10 %-nog rastvora, 10%PVA_{25kGy}, je takođe dostigao zasićenje pri umrežavanju, dok se 10%PVA_{15kGy} nije dovoljno umrežio i mehanički je potpuno neupotrebljiv, pa je isključen iz daljih analiza. Gel frakcija je obrnuto proporcionalna koncentraciji polimera u rastvoru, pa je očigledno da je za 10 %-ni PVA rastvor potrebna veća doza od primenjene (15 kGy) da bi se polimer značajnije umrežio. Hidrogel na kome je primenjena veća doza, 10%PVA_{25kGy}, poseduje sličan stepen bubrenja kao i 5%PVA_{15kGy}, te se može zaključiti da doza zračenja od 15 kGy stvara sličan efekat na 5 %-ni rastvor PVA kao doza od 25 kGy na 10 %-ni rastvor.

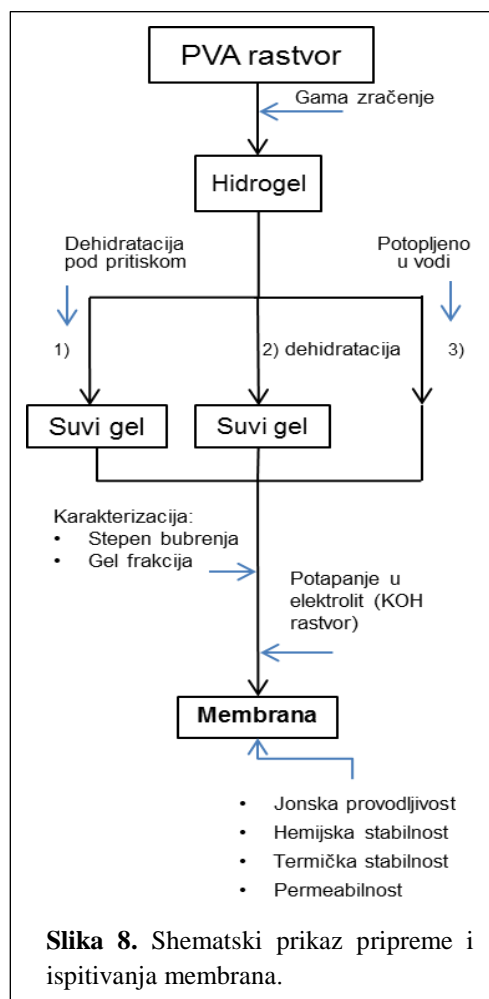


Tabela 1. Gel frakcija i stepen bubrenja gelova dobijenih iz 5 %-nog i 10 %-nog rastvora PVA, pri apsorbovanim dozama od 15 i 25 kGy.

Hidrogel	Gel frakcija (%)	Stepen bubrenja - voda (g g ⁻¹)		
		Sušeni pod pritiskom	Sušeni bez pritiska	Nesušeni
5%PVA _{15kGy}	86 ± 1	4,6 ± 0,1	6,6 ± 0,1	29 ± 3
5%PVA _{25kGy}	89 ± 1	3,2 ± 0,1	6,4 ± 0,1	19,2 ± 0,1
10%PVA _{25kGy}	88,2 ± 0,1	4,8 ± 0,2	6,7 ± 0,4	31,8 ± 0,1

Iz tabele 1 se može zapaziti da post-radijacioni tretman značajno utiče na stepen bubrenja gela, mnogo više nego koncentracija rastvora i apsorbovana doza zračenja, u ispitivanim opsezima. Nesušeni gelovi sadrže od tri do pet puta veću količinu vode u odnosu na gelove koji su sušeni, bilo sa primenom pritiska ili ne. Trajna promena strukture polimerne mreže (matriksa) usled dehidratacije je nesumnjivo glavni razlog ovakvog ponašanja. Sušenjem nabubrelog gela (debljine oko 1 mm, kolika je i debljina kalupa), njegova debljina se smanjuje na 0,1 - 0,12 mm. Ovoliko smanjenje debljine svakako dovodi do drastične strukturne promene, koja se naknadnim potapanjem gela u vodu ne može vratiti u prethodno stanje (debljina gela se poveća na maksimalnih 0,15 mm). Očigledno je da se tokom sušenja sam polimerni matriks skuplja i postaje znatno kompaktniji, što navodi na zaključak da se prostor između polimernih lanaca koji su zauzimali molekuli vode znatno smanjio, a gustina gela povećala. Verovatno, potpunim isušivanjem gelova, polimerni lanci stupaju u značajniju međusobnu interakciju preko vodoničnih veza OH grupa, koju molekuli vode ne uspevaju u većoj meri da naruše, kada se gel naknadno potopi u vodu.

Kudo i saradnici [40] su takođe zapazili da tokom sušenja dolazi do promene strukture PVA gela, koja se ponovnim bubrenjem gela ne može vratiti u prethodno stanje, što za posledicu ima manji stepen bubrenja. Peppas i Merril su ovo prvi uočili ispitujući svojstva PVA gelova za potencijalnu primenu u biomedicinske svrhe [37]. Oni su pokazali da stepen kristaličnosti polimernog matriksa PVA raste sa dehidratacijom i grejanjem suvih gelova. Uspostavljanjem veze između stepena kristaličnosti i stepena bubrenja gelova, vidi se da povećanje kristaličnosti smanjuje stepen bubrenja. Njihovo objašnjenje se zasniva na tome da molekuli vode teško mogu prodreti unutar kristalita, na sobnoj temperaturi, na kojoj samo amorfnu fazu apsorbuje vodu. Kristaliti ostaju nedostupni molekulima vode dok god se temperatura hidrogela ne poveća preko 70 °C

ili 80 °C i zato, na sobnoj temperaturi, gelovi koji su jednom sušeni, nemaju onu amorfnu strukturu koja je stanju da upije velike količine vode, kao nesušeni gelovi odmah nakon sinteze.

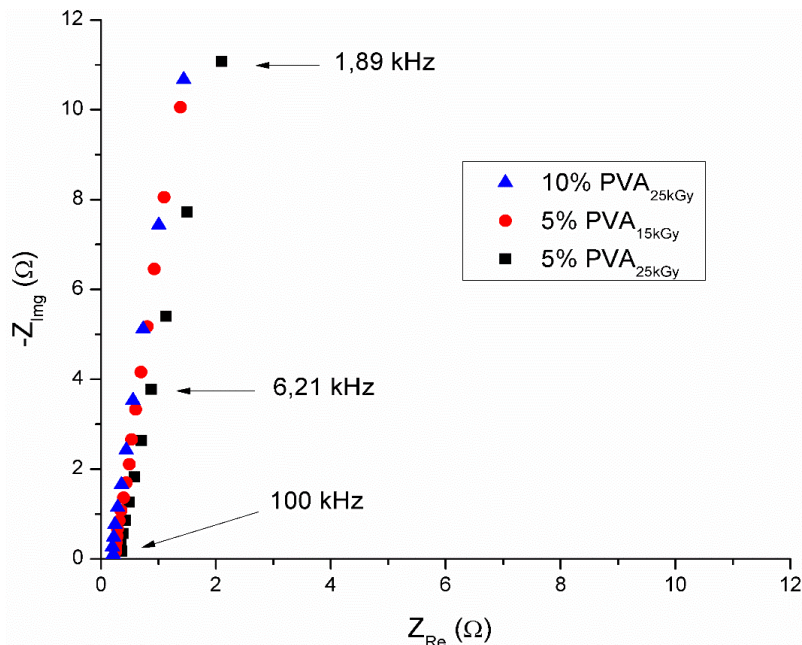
Nezavisno od razloga promene strukture i različitog stepena bubrenja, ovde su od primarnog interesa posledice koje takva promena ima na jonsku provodljivost membrana, jer je to od značaja za primenu u gorivnim ćelijama.

3.3.1.2. Jonska provodljivost

Kada se gelovi, i sušeni i nesušeni, potope u 6 M rastvor kalijum-hidroksida na 24 časa, postaju jonski-provodne membrane. Membrane koje su prethodno sušene postaju providno-žućkaste sa velikom mehaničkom čvrstinom, dok one nesušene, postaju providno-bele i njih karakteriše značajna elastičnost. Nesušeni gelovi natopljeni vodom imaju loša mehanička svojstva, u smislu da značajno menjaju dimenzije pod dejstvom pritiska, dok vrlo lako pucaju pod dejstvom malo većeg pritiska. Smanjivanjem sadržaja tečnosti u matriksu npr. potapanjem hirogela u rastvor kalijum-hidroksida, smanjuju se i dimenzije hidrogela (debljina se smanji sa 1 mm na oko 0,7 mm, dok se površina umanja za oko 50 %), pa polimerni lanci nisu više toliko zategnuti, već postaju relaksiraniji, a sam hidrogel gumolik i čvršći u odnosu na stanje kada je natopljen vodom. Kada se ovakva membrana izloži pritisku sa obe strane, isteže se, a debljina joj se može smanjiti do ispod 0,1 mm bez pucanja, što je jedan od preduslova za primenu u gorivnoj ćeliji. Testiranjem u gorivnoj ćeliji, o čemu će više reći biti kasnije, pokazano je da bez problema mogu izdržati pritiske koji se tamo primenjuju.

Merenje jonske provodljivosti, kao što je već rečeno, vršeno je metodom elektrohemijske impedansne spektroskopije upotrebom specijalno dizajnirane ćelije, pomoću koje je moguće precizno odrediti debljinu i aktivnu površinu membrane tokom merenja. Znajući ove dve veličine i omski otpor membrane, koji je jednak jonskom otporu, moguće je na osnovu jednačine 39 izračunati jonsku provodljivost. U uvodnom delu je opisan princip određivanja omskog otpora. Ukratko, sinusoidnim naponskim signalom perturbuje se sistem i meri se kompleksni otpor pri različitim frekvencijama sinusne funkcije, kojeg je moguće razdvojiti na imaginarni i realni. Nyquist-ov dijagram, koji predstavlja imaginarni i realni otpor na različitim frekvencijama, dobijen je za različite nesušene membrane (slika 9). Pri nultoj vrednosti imaginarne impedanse,

na frekvencijama oko 100 kHz, ukupna impedansa je jednaka realnoj, omskoj impedansi. Na tim frekvencijama, očitavana je vrednost realne impedanse membrane, koja predstavlja jonski otpor membrane.



Slika 9. Nyquist-ov dijagram nesusenih membrana.

Merenjem otpora na gore opisani način, izračunate su provodljivosti membrana dobijenih od rastvora različitih koncentracija PVA, različitih apsorbiranih doza i primenom različitih tretmana (tabela 2). Greška merenja jonske provodljivosti izračunata je kao maksimalna devijacija srednje vrednosti, dok je srednja vrednost dobijena na bazi tri merenja različitih delova membrane. Takođe, u tabeli 2 su prikazane i vrednosti stepena bubrenja rastvorom KOH ovih membrana, tako da se može videti efekat postradijacionog tretmana na apsorpciju elektrolita i njegov uticaj na provodljivost membrana.

Tabela 2. Jonska provodljivost (kroz ravan) i stepen bubrenja (6 M KOH rastvor) 5%PVA_{15kGy}, 5%PVA_{25kGy} i 10%PVA_{25kGy} membrana, na sobnoj temperaturi.

Membrana	Sušena pod pritiskom		Sušena bez pritiska		Nesusena	
	DS_{KOH} (g g^{-1})	Jonska provodljivost (S cm^{-1})	DS_{KOH} (g g^{-1})	Jonska provodljivost (S cm^{-1})	DS_{KOH} (g g^{-1})	Jonska provodljivost (S cm^{-1})
5%PVA _{15kGy}	$0,6 \pm 0,1$	$0,013 \pm 0,001$	$1,2 \pm 0,1$	$0,028 \pm 0,003$	$10,8 \pm 0,3$	$0,33 \pm 0,03$
5%PVA _{25kGy}	$0,6 \pm 0,1$	$0,011 \pm 0,001$	$1,1 \pm 0,1$	$0,026 \pm 0,002$	$8,6 \pm 0,1$	$0,30 \pm 0,03$
10%PVA _{25kGy}	$0,8 \pm 0,2$	$0,015 \pm 0,001$	$1,1 \pm 0,2$	$0,033 \pm 0,003$	$9,9 \pm 0,3$	$0,34 \pm 0,03$

Stepen bubrenja kalijum-hidroksidom menja se na isti način kao i stepen bubrenja za vodu, što indicira da su strukturne promene koje su se desile tokom tretmana imale isti efekat na apsorpciju elektrolita kao i na apsorpciju vode. Zavisnost jonske provodljivosti membrana od postradijacionih tretmana prati isti trend kao i njihova sposobnost apsorpcije tečnosti. Različiti tretmani uticali su na provodljivost mnogo više nego apsorbovana doza zračenja i koncentracija ozračenih polimernih rastvora. Sve nesusene membrane imaju međusobno sličnu jonsku provodljivost koja je približno za red veličine veća od provodljivosti sušenih membrana. Da bi se objasnila tolika razlika u provodljivosti između sušenih i nesusenih membrana, treba naglasiti da je jonska provodljivost proporcionalna koncentraciji, N_i , i mobilnosti, u_i , naelektrisanja prema jednačini: $\sigma = \sum N_i q_i u_i$, gde je q_i , količina naelektrisanja datog jona. Nesušena 10 %-na PVA membrana sadrži mnogo veću frakciju rastvora kalijum-hidroksida unutar polimernog matriksa nego sušena (tabela 3) i samim tim veću koncentraciju nosilaca naelektrisanja. Zatim, veća zapremina elektrolita unutar matrice povećava mobilnost jona, s obzirom da su joni u tečnom elektrolitu najpokretljiviji. Takođe, zbog manje kristaličnosti, polimerna mreža nesusene membrane je manje kruta. Svi ovi faktori doprinose velikoj provodljivosti nesusenih membrana. Ovim merenjima je pokazano da se poželjna struktura PVA matrica može zadržati tokom sinteze i pripreme membrana.

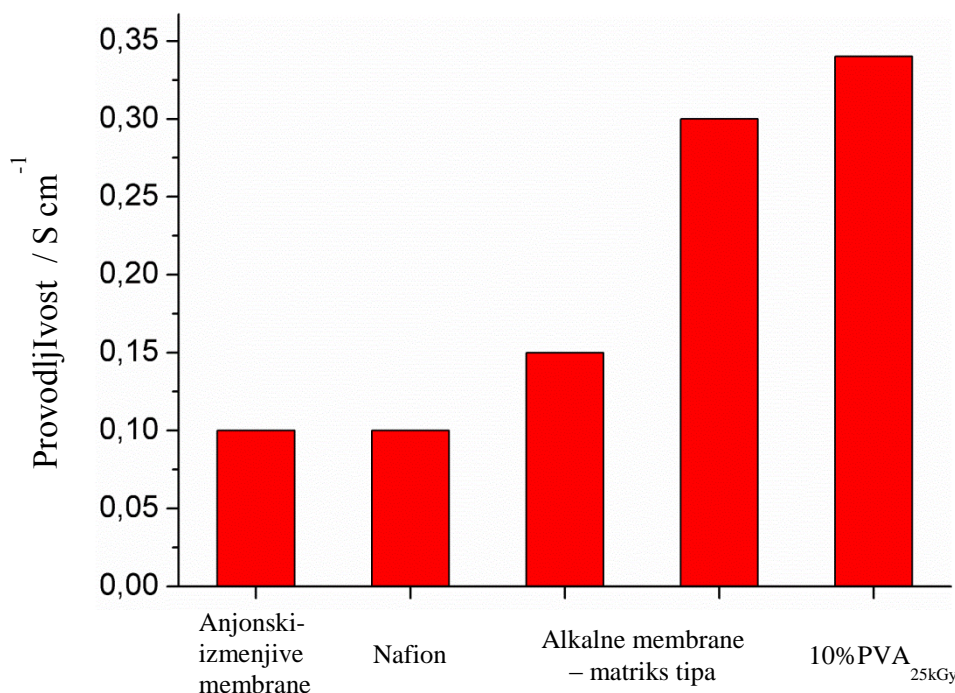
Tabela 3. Maseni procenti i frakcije sastavnih delova sušene i nesusene 10%PVA_{25kGy}/ KOH membrane.

Komponente membrana	Sušena	Nesusena
Polimer (%) ^a	48 ± 4	9,1 ± 0,1
KOH rastvor (%) ^a	52 ± 4	90,9 ± 0,1
KOH (maseni udeo) ^b	-	0,26 ± 0,2
H ₂ O (maseni udeo) ^b	-	0,74 ± 0,2

a Određeno merenjem masa membrana pre i posle potapanja u KOH rastvor.

b Određeno TGA analizom.

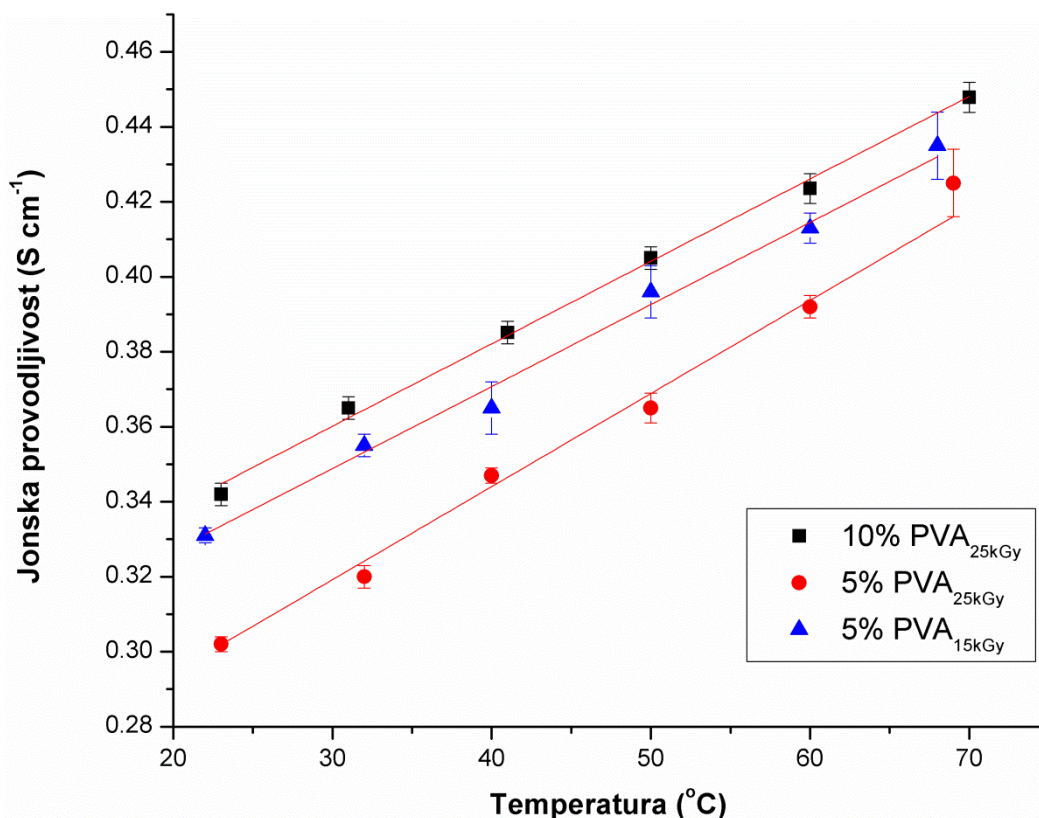
Poređenjem rezultata provodljivosti dobijenih iz dosadašnjeg istraživanja sa literaturnim podacima, može se steći utisak o doprinosu ovog istraživanja. Nesušene PVA membrane pokazuju visoke jonske provodljivosti, do $0,34 \text{ S cm}^{-1}$ (10%PVA_{25kGy}) na sobnoj temperaturi. U poređenju sa literaturom (slika 10), poseduju jednu najvećih provodljivosti - oko tri puta veće od provodljivosti komercijalne membrane, nafion-a, ali i od drugih PVA matriks membrana [32,34,35]. Matriks membrane generalno imaju veće provodljivosti od anjonski- i katjonski-izmenjivih membrana [30], što se vidi na slici 10. Visoka provodljivost 10%PVA_{25kGy} membrane u odnosu na ostale matriks membrane se može pripisati postizanju strukture polimerne mreže koja upija velike količine elektrolita uz održavanje dobrih mehaničkih svojstava. Treba napomenuti da u literaturi postoji membrana i sa većom provodljivošću, ali ona koristi 8 M KOH rastvor kao elektrolit, a matriks joj je na bazi PVA i polivinil-pirolidona [31].



Slika 10. Poređenje provodljivosti sa literaturom

Da bi se membrane koristile u gorivnim ćelijama, poželjno je da poseduju stabilnu i visoku jonsku provodljivost i na povišenim temperaturama. Temperaturska zavisnost jonske provodljivosti membrana je ispitivana do temperature od 70 °C i rezultati su prikazani na slici 11. Zbog znatno veće provodljivosti, nesušene membrane su korišćene u daljim merenjima. Provodljivost je merena nekoliko puta na svakoj temperaturi da bi se proverilo da li je membrana potpuno hidratizana. Nakon desetak minuta od dostizanja

željene temperature, provodljivost se ustalila. Vrednosti provodljivosti, prikazane na slici 11, sadrže grešku manju od 2 procenta, a izračunate su kao maksimalne devijacije srednjih vrednosti. Srednja vrednost je dobijena kao srednja vrednost tri merenja na istoj temperaturi u dve različite serije merenja (temperatursko-rastućem i opadajućem).



Slika 11. Temperaturska zavisnost jonske provodljivosti (kroz ravan) nesušanih PVA membrana natopljenih 6 M rastvorom KOH.

Kao što se može videti, temperaturska zavisnost jonske provodljivosti za sve nesušene membrane je linearno rastuća, i u ovom opsegu zavisnost je u skladu sa rezultatima Allebroda i saradnika [41]. Jonska provodljivost njihovih poroznih granula sa imobilisanim 35 %-nim rastvorom KOH konstantno raste sa temperaturom (nepromenljiv nagib) sve do 160 °C. Iznad ove temperature, nagib počinje da se smanjuje. Isti autori su merili jonsku provodljivost tečnog rastvora KOH u funkciji temperature i iz rezultata se vidi da su oni u priličnom slaganju sa literaturom [42]. Rezultati pokazuju da je nagib provodljivost-temperatura konstantan u temperaturskom intervalu od 25 °C do 75 °C (i većem, ali je ovde taj opseg od interesa). Ovo ukazuje da se provodljivost PVA/KOH membrana sa temperaturom ponaša slično tečnom KOH rastvoru i ostalim matriks membranama sa imobilisanim rastvorom KOH, a ne anjonski-

izmenjivim membranama koje imaju eksponencijalnu zavisnost sa temperaturom i prate Arenijusovu jednačinu. Moglo bi se zaključiti da provodljivost potiče od rastvora kalijum-hidroksida unutar polimernog matriksa. Iako stepen bubrenja PVA gela opada sa porastom temperature [37], pokretljivost jona raste, te ona u najvećoj meri određuje porast provodljivosti sa temperaturom.

3.3.1.3. Uticaj hitozana

Mehanizam umreženja PVA u vodenom rastvoru gama-zračenjem se odvija indirektno, putem OH[•] i H[•] radikala, koji nastaju radiolizom vode, kao što je već objašnjeno. S druge strane, kada se rastvor hitozana ozračuje gama-zračenjem, dolazi do njegove degradacije i smanjenja molekulske mase [16-18]. Tako, ozračivanjem rastvora PVA i hitozana, PVA se umrežava, a CS smanjuje molekulsku masu, te će udeo PVA/CS gela biti manji nego kod PVA gela dobijenog iz čistog PVA rastvora, pri istoj koncentraciji i dozi [19], jer se deo energije zračenja troši na razlaganje CS. To je potvrđeno i u ovim merenjima, s obzirom da je za PVA/CS gel određena gel frakcija od 69 %. Kada se ona uporedi sa vrednostima gel frakcije čistih PVA gelova, 10%PVA_{25kGy}, 5%PVA_{25kGy} i 5%PVA_{15kGy}, iz tabele 1, vidi se da se dodatkom hitozana, smanjuje gel-frakcija hidrogela, dok su gel frakcije PVA gelova međusobno skoro identične.

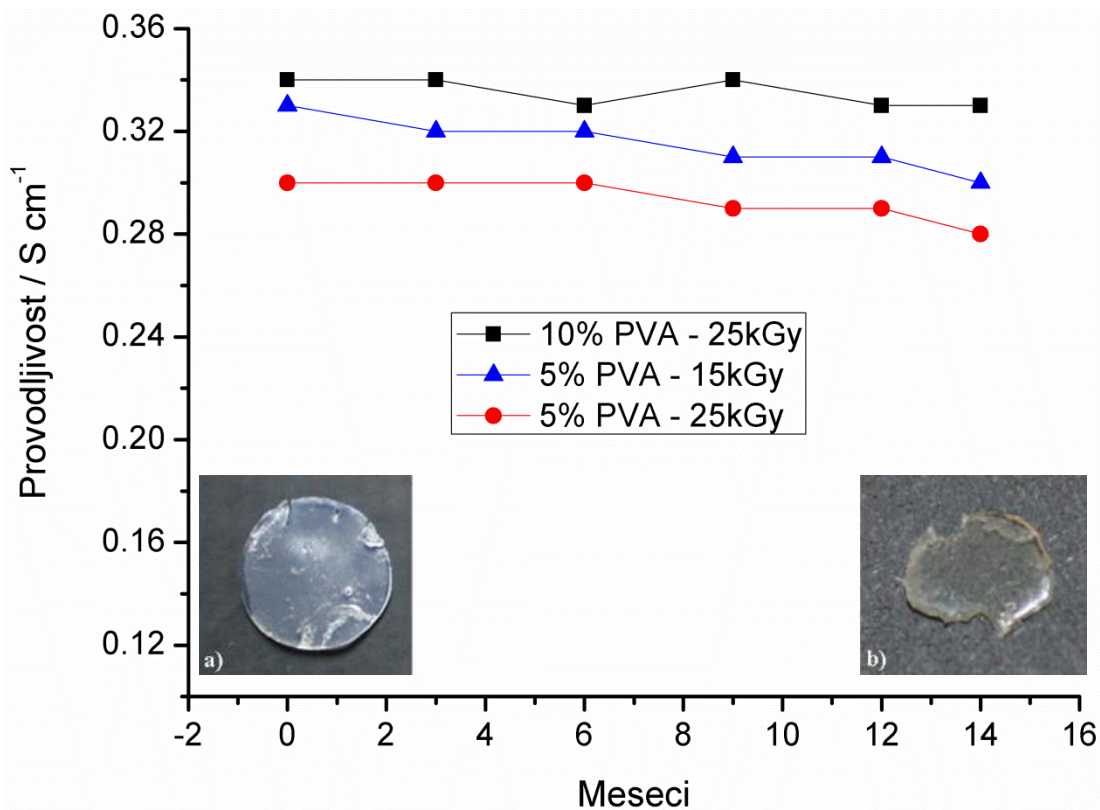
Dodatak hitozana je neznatno uticao na provodljivost nesusene membrane. Izmerena provodljivost nesusene PVA/CS membrane je $0,37 \pm 0,02 \text{ S cm}^{-1}$ u odnosu na $0,34 \pm 0,03 \text{ S cm}^{-1}$, koliko je dobijeno za nesusenu 10%PVA_{25kGy} membranu. Uzrok tome može biti manja gel-frakcija PVA/CS membrane. S druge strane, sušena PVA/CS membrana poseduje provodljivost od $0,056 \pm 0,002 \text{ S cm}^{-1}$, što je skoro duplo veća vrednost u odnosu na PVA membrane pripremljene na isti način (tabela 2). Zapaženo je da dodatak hitozana sprečava u određenoj meri kristalizaciju PVA gelova tokom sušenja, što bi mogao da bude jedan od razloga za ovakvo ponašanje.

3.3.1.4. Hemijska stabilnost

Da bi membrana imala što veći potencijal za primenu u gorivnim ćelijama, neophodno je da visoku provodljivost održi u što dužem vremenskom periodu, tj. neophodno je da ne dolazi do hemijskih i strukturnih promena koje bi uticale na provodljivost. Stabilnost je ispitivana periodičnim merenjem (nakon nekoliko meseci) jonske

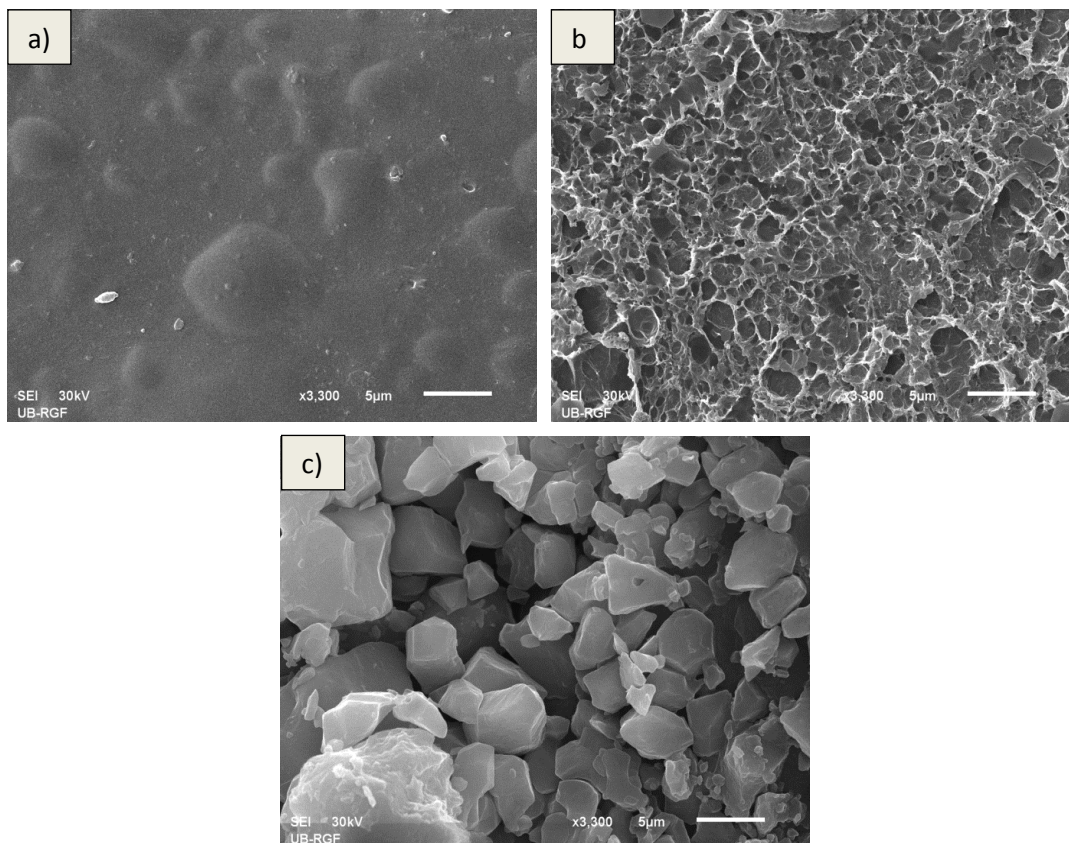
provodljivosti membrana koje se čuvane u jako baznoj sredini (6 M rastvor KOH). Provodljivost membrana je tokom 14 meseci čuvanja u elektrolitu ostala gotovo nepromenjena (slika 12). Na primer, provodljivost nesušene 10%PVA_{25kGy} membrane se promenila za 0,01 S cm⁻¹, a s obzirom da je greška merenja 0,03 S cm⁻¹, teško je reći da li se provodljivost zaista promenila. Održavanje provodljivosti pokazuje da se polimerna struktura očuvala i nije bitno hemijski izmenila i pri konstantom i dejstvu jake alkalije. Međutim, na umetcima na slici 12 (a i b), može se videti da je membrana promenila boju iz beličaste u žućkastu. Ovakva promena boje je zapažena i od strane Philipp-a i Hsu-a [32], koji su takođe primetili da to ne utiče na promenu provodljivosti. Oni su otišli i korak dalje i pokazali da određena redukciona sredstva, kao što su natrijum-borhidrid i natrijum-ditionit, mogu povratiti njihovu prvobitnu boju.

Stabilnost membrana je takođe ispitivana i pri uslovima ekstremnog isušivanja, kao i posledicama koje ono može imati na njene performanse, što može biti od značaja pri radu ćelije, ali i za način čuvanja u procesu pripreme membrane. Zapaženo je da su membrane koje su natopljene rastvorom kalijum-hidroksida i ostavljene nekoliko dana van elektrolita, na vazduhu, pri ambijentalnim uslovima (25 °C i relativna vlažnost 60-70 %), promenile boju u žuto, pa je pretpostavljeno da isušivanje dovodi do oštećenja na polimernoj mreži. Da bi se to ispitalo, 5%PVA_{25kGy} membrana je ostavljena da upije rastvor kalijum-hidroksida tokom 24 h, a potom je sušena 48 h na temperaturi od 60 °C. Nakon sušenja, njena boja je postala tamno-braon. SEM analizom površine membrane koja je sušena sa elektrolitom, utvrđeno je da dolazi do oštećenja strukture gela (slika 13b), kao i do formiranja kristala kalijum-hidroksida (slika 13c). S druge strane, površina membrane, 5%PVA_{25kGy}, koja prethodno nije bila potapana u rastvor KOH, izgleda relativno ravno i homogeno, uz prisustvo plikova, ali bez ikakvih oštećenja (slika 13a).



Slika 12. Jonske provodljivosti različitih PVA membrana u zavisnosti od perioda čuvanja u 6 M KOH rastvoru. Fotografije 10% PVA_{25kGy} membrane nakon: a) 24 sata i b) 14 meseci u 6 M KOH rastvoru.

Isparavanje vode iz membrane koja je natopljena kalijum-hidroksidom, povećava koncentraciju OH⁻-jona, što uzrokuje oštećenje na polimernim lancima i dovodi do promene boje. Daljim isparavanjem vode, dolazi do stvaranja kristala i potpunog isušivanja membrane. Isušivanjem membrane, natopljene elektrolitom, provodljivost se smanjuje, dok ne dostigne gotovo beznačajnu vrednost, za potpuno suhu membranu, jer velike vrednosti provodljivosti potiču od pokretljivosti jona u tečnom elektrolitu. Na osnovu svega izloženog, može se zaključiti da je zarad očuvanja visoke provodljivosti, neophodno membranu natopljenu elektrolitom čuvati u rastvoru elektrolita pre upotrebe ili je odmah upotrebiti. Zatim, ekstremno isušivanje, prilikom rada gorivne ćelije može dovesti do trajnog smanjenja provodljivosti, pa bi trebalo voditi računa da relativna vlažnost gasova kojima se ćelija napaja bude odgovarajuća.



Slika 13. SEM fotografije površina suvih 5%PVA_{25kGy} membrana: a) bez prethodnog potapanja u KOH rastvor, i b) i c) prethodno natopljene KOH rastvorom.

3.3.1.5. Termalna analiza

Poznato je da termalno razlaganje PVA polimera (neumreženog) u inertnoj sredini počinje na oko 230 °C, eliminacijom molekula vode sa osnovnog lanca PVA (raskidanjem OH-C i H-C veza), pri čemu se formiraju polieni [43,44]. Daljim porastom temperature, dolazi do raskidanja glavnog lanca. Temperatura topljenja PVA polimera zavisi od udela kristalne faze u polimeru i varira između 200 °C i 220 °C. Poželjno je da gorivne ćelije rade na povišenoj temperaturi zbog postizanja boljih performansi, međutim da bi to bilo ostvareno, neophodno je da njene komponente imaju stabilna svojstva na tim temperaturama. Stvar dodatno pogoršava prisustvo jake baze, koja u kombinaciji sa visokom temperaturom čini okruženje veoma korozivnim. Zato će ovde biti ispitan uticaj 6 M rastvora KOH na termalnu stabilnost PVA membrana.

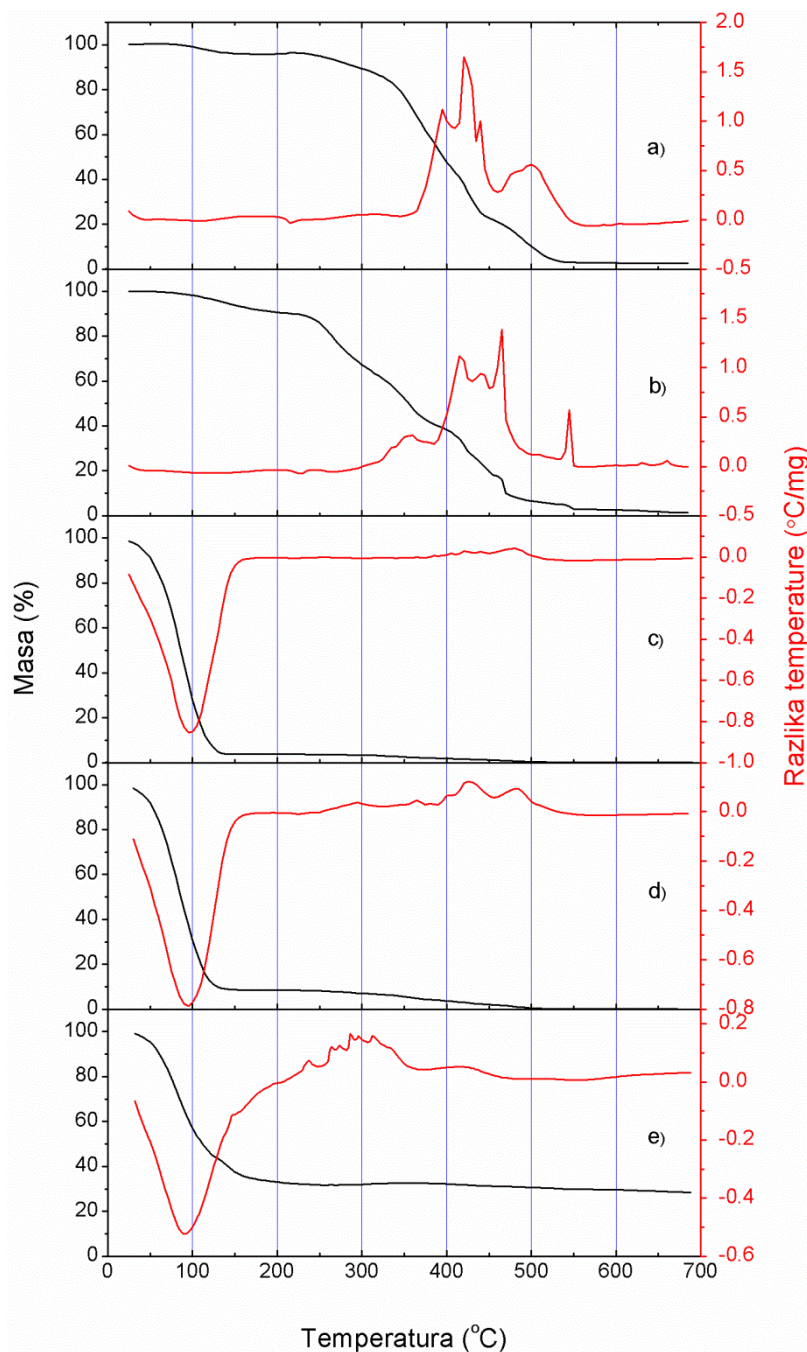
Termalna stabilnost je ispitivana termogravimetrijskom i diferencijalno-termalnom analizom. Na slici 14 su prikazane TGA-DTA krive uzoraka gela, 10%PVA_{25kGy}, dobijenog na različite načine. Pod a i b su prikazane TGA-DTA krive sušenih gelova,

netretiranih i tretiranih kalijum-hidroksidom, respektivno, na kojima se mogu uočiti dva temperaturna intervala u kojima je došlo do najveće promene mase: prvi, do 200 °C, koji je vezan sa isparavanjem vode, i drugi, od približno 230 °C do 600 °C, tokom kojeg dolazi do razgradnje PVA gela. Proces razlaganja netretiranog i KOH tretiranog PVA gela se razlikuju jedan od drugog, ali u oba slučaja, počinju na temperaturama preko 220 °C. Na DTA krivoj, slabi endotermni maksimumi koji se pojavljuju na 215 °C i 226 °C odgovaraju temperaturama topljenja PVA gelova.

Sa druge strane DTA krive vlažnih gelova (slike 14 c i d) imaju velike endotermne maksimume na 100 °C zbog isparavanja vode i egzotermne maksimume na temperaturama preko 230 °C koji odgovaraju razlaganju PVA gelova, što se poklapa sa procesima karakterističnim za prethodna dva uzorka. Sadržaj vode u netretiranom PVA gelu je između 96,5 % i 97 %, što odgovara stepenu bubrenja od $30 \pm 2 \text{ g g}^{-1}$, a to je u dobrom slaganju sa vrednostima za stepen bubrenja dobijenih merenjem mase suvih i vlažnih uzoraka gela (tabela 1). Na drugoj strani, sadržaj vode u pre-tretiranom PVA gelu je 92 %, što znači da gelovi, koji su prethodno bili natapani rastvorom KOH, imaju manju moć apsorpcije vode od onih koji to nisu.

Na slici 14e su prikazane TGA-DTA krive nesušene, 10%PVA_{25kGy} membrane natopljene rastvorom 6 M KOH. Ono što je već određeno za ovaj uzorak, merenjem masa gela, je procenti sastav polimera i rastvora KOH (tabela 3). Maseni udeo PVA je $9,1 \pm 0,1 \%$, dok je udeo apsorbovanog rastvora KOH $90,9 \pm 0,1 \%$. Sa TGA-DTA krive se može odrediti da čistog KOH ima $28,1 \pm 0,4 \%$. Greška usled zaostalog ugljenisanog ostatka je samo 0,4 %, jer je poznato iz literature da se pirolizom PVA u inertnoj atmosferi dobija oko 4 % ugljenisanog ostatka [43], što je takođe potvrđeno i u ovoj analizi – oko 3,5 % preostale mase za suvi gel (slika 14a) i 1,5 % zaostale mase za pretretirani suvi gel (slika 14b). S obzirom, da je uzorak čije su DTA-TGA krive prikazane na slici 14e sadrži oko 9 % PVA, što je određeno merenjem masa (tabela 3), maksimalna moguća greška zbog zaostalog ugljenisanog ostatka je 0,4 %. Znajući sadržaj KOH sa sigurnošću, može se odrediti sadržaj vode u membrani i on iznosi oko 63 %. Na TGA krivoj, može se uočiti da se gubitak mase između 60 % i 64 % dešava na temperaturi od 140 °C do 150 °C, a upravo u tom intervalu, postoji malo zakrivljenje TGA krive, koje se ne javlja kod vodom natopljenih gelova (slika 14c i 14d). Takođe, u

istom intervalu, na DTA krivoj se može uočiti mali egzotermni pik, superponiran na endotermni pik isparavanja vode, pa je moguće da na tim temperaturama kreće razlaganje PVA gela. Maksimum je veoma malog intenziteta, ali je to i očekivano s obzirom na mali udeo polimera u membrani.



Slika 14. TGA-DTA krive različitih 10%PVA_{25kGy} gel uzoraka: a) suvi gel; b) natopljen 6M KOH rastvorom tokom 72 sata, potom potopljen u vodu tokom 24 sata nakon čega je potpuno osušen; c) nesušeni gel; d) natopljen 6M KOH rastvorom tokom 72 sata i potom natopljen vodom tokom 24 sata; i e) gel potopljen u 6M KOH rastvor.

Na osnovu ovakvih merenja, nije jednostavno odrediti tačnu temperaturu na kojoj će se PVA natopljen rastvorom KOH početi razlagati, zbog mogućeg poklapanja procesa sa isparavanjem vode. Verovatnije je da će se membrana držanjem na određenoj temperaturi (čak i nižoj) u KOH rastvoru postepeno razlagati. Razlaganje se može povezati sa promenom boje od beličaste, preko žućkaste do tamno-braon, jer kako je to objašnjeno, eliminacijom vodonikovih atoma i hidroksidnih grupa sa PVA lanca, C/H odnos u polimeru raste i polimer poprima tamniju boju, sve do 400 °C, kada postaje potpuno crn, kao u slučaju neumreženog PVA [43]. U ovom istraživanju membrana je držana u 6 M rastvoru KOH koji ključa (oko 107 °C) i uočeno je da membrana poprima tamniju, žutu boju, dužim držanjem u rastvoru. Kao što je već pokazano prilikom ispitivanja provodljivosti sa temperaturom, maksimalna temperatura do koje su vršena merenja u ovom radu je 70 °C. Ova temperatura je odabrana, jer na njoj ne dolazi do značajne promene boje, a provodljivost je relativno velika.

3.3.1.6. Permeabilnost za gasove

Za primene membrana u gorivnim ćelijama od velikog je značaja da membrane budu nepropusne ili što manje propusne za gasove. U slučaju da je propusna, u vodoničnim ćelijama, vodonik bi se prolaskom kroz membranu do katode (s obzirom da bi on brže difundovao od kiseonika) oksidovao u direktnom kontaktu sa O₂ na katalizatoru. Na taj način bi se smanjila efikasnost ćelije, jer bi se smanjio napon otvorenog kola, ali bi takođe potencijalno došlo do oštećenja katalizatora i membrane, zbog razvijanja visokih temperature pri direktnom sagorevanju vodonika. Količina gasa koja prođe kroz membranu se kvantitativno izražava preko permeabilnosti i u ovom slučaju je ona merena. Merena je permeabilnost membrana za H₂, N₂ i O₂ i kao što je očekivano, najveće vrednosti su dobijene za vodonik. Zato je, kao najnepovoljniji slučaj, permeabilnost za H₂ iskorišćena za poređenje sa drugim membranama. Radi poređenja ispitivana je permeabilnost komercijalne membrane, nafion 117, (30 °C, relativna vlažnost H₂ je 0 %). Dobijena vrednost permeabilnosti je 0,11 cm³ mm⁻² h⁻¹ bar⁻¹.

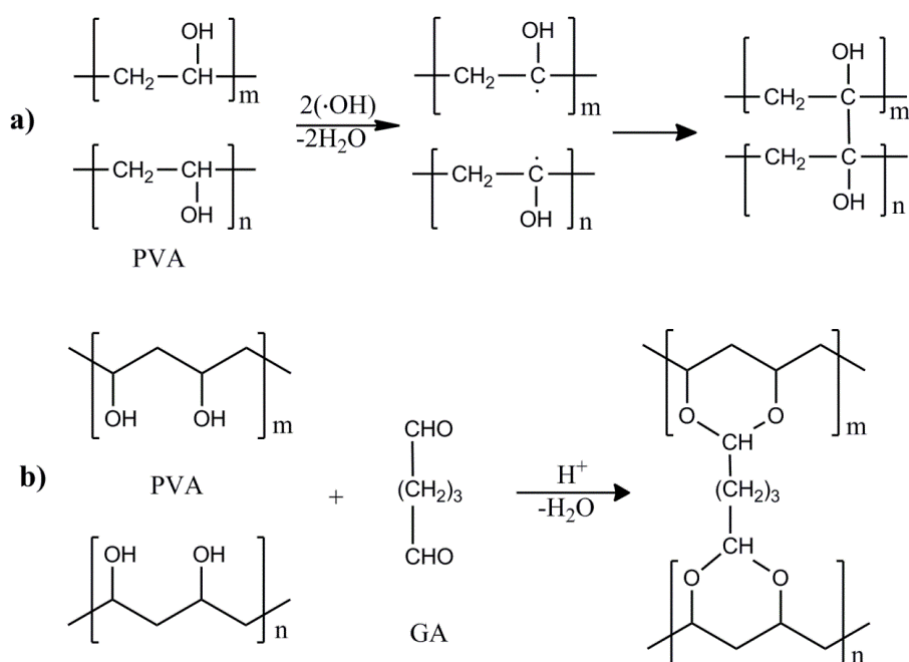
Permeabilnost PVA membrana, 10%PVA_{25kGy}, 5%PVA_{25kGy} i 5%PVA_{15kGy}, merena je pri više različitih uslova (20-70 °C). Ispostavilo se da vrednosti za permeabilnost PVA membrana imaju međusobno slične vrednosti, koje su u intervalu 0,04–0,06 cm³ mm⁻² h⁻¹ bar⁻¹. Poređenjem vrednosti sa nafionskom membranom, može se zaključiti da PVA membrane imaju oko 2 puta manju permeabilnost, tj. propusnost za vodonik, što je svakako od značaja za primenu u gorivnim ćelijama.

3.3.2. Hemijski umrežene membrane

Hemijsko umrežavanje PVA pomoću glutaraldehida (GA) se najčešće sastoji iz nekoliko koraka: izlivanja zajedničkog rastvora polimera, umreživača i kiseline, potpunog isparavanja rastvarača da bi se dobili tanki filmovi gela i na kraju, potapanja suvog gela u elektrolit. Uobičajene vrednosti provodljivosti koje se dobijaju ovakvim postupkom su oko 0,02 ili 0,03 S cm⁻¹. Primenom tog postupka, pri uslovima opisanim u eksperimentalnom delu, i u ovom radu su dobijene slične vrednosti (0,023 S cm⁻¹). Ono što su pojedini autori uspeali je da dodatkom različitih aditiva smanje udeo kristalne faze gela i dobiju provodljivosti do maksimalnih 0,15 S cm⁻¹.

U ovom istraživanju cilj je bio da se dobije struktura gela koja ima znatno veći stepen bubrenja i koja je slična strukturi nesušenih PVA matriksa dobijenih radiolitički (sa velikim provodljivostima), tako da je klasična procedura malo promenjena. Naime, postupak se sastojao u sprečavanju potpunog sušenja odlivka, tako što je gel u fazi formiranja (nekoliko sati pre potpunog isušivanja) potopljen u 6 M rastvor KOH. Potapanjem gelova u elektrolit u različitim momentima tokom sušenja, formirane su membrane različitih provodljivosti i gel frakcija. Duže sušenje dovodi do formiranja membrana manjih provodljivosti, većih gel frakcija i samim tim boljih mehaničkih osobina, i obrnuto. Optimalna svojstva, kao kompromis između provodljivosti i gel frakcije membrane su dobijena nakon potapanja gela u elektrolit u četvrtom času sušenja, pri uslovima koji su opisani u Eksperimentalnom delu. Optimalna provodljivost je 0,25 ± 0,02 S cm⁻¹, dok je u tom slučaju gel frakcija gela 93 %. Ova provodljivost je za red veličine veća nego konvencionalno pripremljene PVA/GA membrane, koje su dobijene u ovom istraživanju, ali i u literaturi. Ovim je potvrđeno da nezavisno kojom metodom se vrši sinteza PVA membrana, moguće je sprečavanjem isušivanja postići željenu fleksibilnu strukturu i time veliku provodljivost.

Međutim, provodljivost hemijski umrežene membrane je manja od membrana dobijenih radiolitički (tabela 2). Jedan od razloga leži u različitim mehanizmima umrežavanja radiolitičkim i hemijskim putem (slika 15). Glutaraldehid umrežava PVA vezujući se za OH grupe različitih PVA lanaca, čime se smanjuje hidrofilitnost PVA zbog manjeg broja slobodnih OH grupa na lancu. S druge strane, mehanizam radijaciono-hemijskog umrežavanja se odvija apstrakcijom H atoma sa PVA lanaca i tako se, teorijski, održava broj OH grupa u umreženom PVA. Zato PVA gelovi sintetisani radiolitičkom metodom imaju veću moć apsorpcije vodenih elektrolita i samim tim i veće jonske provodljivosti [32].



Slika 15. Šematski prikaz umrežavanja PVA: a) radiolitičkim putem i b) pomoću hemijskog umreživača glutaraldehida (GA). U slučaju radiolitičkog umrežavanja, prikazan je jedan od mogućih puteva umrežavanja.

Upotreba PEGDGE-a kao umreživača omogućava membranama da imaju relativno visoku jonsku provodljivost ($0,22 \pm 0,02 \text{ S cm}^{-1}$) čak i kada je gel potpuno osušen tokom sinteze. Ovo je moguće zahvaljujući relativno dugačkim lancima molekula

PEGDGE u poređenju sa glutaraldehydom, što dovodi do formiranja znatno fleksibilnije strukture.

3.4. Zaključci

U prvoj fazi istraživanja sintetisane su PVA matriks membrane sa KOH elektrolitom radijaciono-hemijskim i hemijskim putem. Ispitivanjem jonske provodljivosti membrana sintetisanih radiolitičkom metodom, ustanovljeno je da provodljivost membrane, sintetisane na isti način, može varirati za red veličine u zavisnosti od tretmana hidrogela nakon ozračivanja rastvora, a pre potapanja u elektrolit. Ova varijabla utiče na strukturu matriksa i samim tim i na stepen bubrenja i provodljivost membrana više od ostalih, koncentracije ozračenog rastvora i apsorbirane doze zračenja, u ispitivanim opsezima. „Tretman“ kojim se postiže najveća jonska provodljivost se sastoji u čuvanju gelova u vodi i/ili direktnog potapanja u elektrolit, bez prethodnog sušenja. Na taj način se održava fleksibilna struktura polimerne matrice, koja ima veliku moć apsorpcije elektrolita. Jonske provodljivosti membrana sa 6 M KOH elektrolitom dobijene ovakvim tretmanom imaju vrednosti do $0,34 \text{ S cm}^{-1}$ na sobnoj temperaturi, što je jedna od najvećih vrednosti u poređenju sa literaturnim podacima.

U slučaju umrežavanja glutaraldehydom, dobijene su provodljivosti do $0,25 \text{ S cm}^{-1}$, što je za oko red veličine veće od provodljivosti koje se dobijaju klasičnom hemijskom sintezom u kojoj se gel potpuno suši. Kada se kao umreživač koristi PEGDGE, uticaj ovog postupka nema nikakvog efekta, jer polimerna priroda umreživača omogućava da struktura matriksa bude fleksibilna i da stepen bubrenja, a samim tim i provodljivost ne zavise od prethodne istorije membrane u pogledu sušenja.

Što se tiče primene u gorivnim ćelijama, od hemijski umreženih membrana, upotreba PEGDGE ima prednost u odnosu na glutaraldehyd jer isušivanje membrane ne dovodi do redukovanja provodljivosti. To sa jedne strane pojednostavljuje pripremu tj. moguće je ostvariti potpuno isušivanje gela tokom umrežavanja, dok sa druge strane omogućava rad gorivnih ćelija i pri ekstremnijim uslovima (povremeno isušivanje membrane u ćeliji neće je trajno oštetiti i smanjiti provodljivost, jer ne utiče značajno na smanjenje stepena bubrenja elektrolitom). U tom pogledu, ova membrana ima prednost i u odnosu

na radiolitički sintetisane membrane. Međutim, s obzirom da poseduje nižu provodljivost, obe membrane, 10%PVA_{25kGy} i PVA/PEGDGE, treba razmatrati u pogledu primene u alkalnim gorivnim ćelijama.

4. Sinteza i karakterizacija Ag/C katalizatora

U ovom poglavlju opisana su istraživanja vezana za razvoj srebrnih katalizatora za reakciju redukcije kiseonika u baznoj sredini, koji su sintetisani postupkom radijacionohemijske sinteze. Čestice su okarakterisane transmisionom elektronskom mikroskopijom i difrakcijom X-zračenja. Elektrohemijaska aktivnost za redukciju kiseonika i stabilnost katalizatora su ispitivani metodama ciklične voltmetrije sa rotirajućom elektrodom. Dobijene vrednosti gustina struja su upoređene sa vrednostima iz literature i prodiskutovane u pogledu primene katalizatora u alkalnim gorivnim ćelijama.

4.1. Pregled literature

Aktivnost srebra za katalizu reakcije redukcije kiseonika je niža od aktivnosti koju ispoljava platina [45], ali zbog znatno niže cene i veće zastupljenosti u prirodi, često se ispituje kao mogući katodni katalizator alkalne gorivne ćelije. Svako poboljšanje, u smislu povećanja aktivnosti ili razvoja novih metoda sinteza pomoću kojih je moguća jednostavnija kontrola svojstava dobijenih čestica katalizatora, doprinelo bi široj upotrebi srebrnih katalizatora. Za potrebe redukcije kiseonika, srebrni katalizatori na nosaču od ugljenika (Ag/C) se uglavnom sintetišu hemijskim metodama [46–52]. Ove metode uključuju redukciju Ag^+ jona u vodenim rastvorima pomoću redukcionih sredstava kao što su bor hidrid, glicerol, hidrazin itd. Sastoje se od nekoliko koraka koji mogu biti vremenski zahtevni: uvođenja redukcionog sredstva u rastvor, filtriranja, ispiranja i sušenja. Pored hemijskih, Ag/C katalizatori su u nekoliko slučajeva sintetisani i elektrohemijskim metodama [53,54]. Iz dosadašnje literature može se videti da redukcija kiseonika na srebru počinje na oko 0,95 V u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (RHE), što znači da je potreban veći nadnapon u odnosu na platinske katalizatore. Aktivnost, izražena kao specifična kinetička gustina struje na potencijalu od 0,8 V u odnosu na RHE varira od 10 A g^{-1} do 15 A g^{-1} u zavisnosti od metode sinteze. Međutim, metodom „spaterovanja“ na ugljeničnim vlaknima dobijena je značajna elektrohemijaska aktivnost srebrnih katalizatora (67 A g^{-1}) [55].

U istraživanjima vezanim za biomedicinske primene, srebrne nanočestice se najčešće sintetisaju radijaciono-hemijskim metodama [22]. Na primer, metodom γ -ozračivanja

vodenih rastvora AgNO_3 , dolazi do indirektne redukcije Ag^+ u čitavoj zapremini rastvora preko produkata radiolize vode [21]. PVA, ali i drugi polimeri se koriste kao stabilizatori za kontrolu rasta Ag čestica. Poređenjem γ -radijacione sa ostalim metodama, može se istaći da radijaciono-hemijske metode poseduju čitav niz prednosti: kratko vreme sinteze, nema potrebe za hemijskim reagensima, mogućnost kontrole brzine redukcije i dužine njenog trajanja pomoću brzine doze i apsorbovane doze, kao i da nema nepoželjnih hemijskih produkata. Zbog navedenih prednosti, u ovom istraživanju srebrni katalizatori su sintetisani γ -radijacionom metodom.

4.2. Eksperimentalni deo

4.2.1. Priprema Ag/C katalizatora

Srebrne nanočestice deponovane na ugljeniku su sintetisane redukcijom putem gama-zračenja koristeći PVA ili PVA i CS polimere kao stabilizatore. Napravljena su tri rastvora koja sadrže 2, 4 i 6 % (mas.) PVA i dva rastvora koja sadrže 4 % (mas.) smeše PVA i CS (sa međusobnim masenim odnosom PVA:CS od 3:1). U svim rastvorima su rastvoreni srebro-nitrat (0,4 M) i 2-propanola (0,2 M). U četiri rastvora je dodat Vulcan XC 72R da bi se dobili maseni odnosi čvrstih komponenti kao što je prikazano u tabeli 1. Disperzije su homogenizovane ultrazvučno nakon čega je vršena deaeracija argonom u trajanju od 20 minuta. Disperzije su izložene gama-zračenju na temperaturi od 25 °C. Apsorbovana doza i brzina doze su 690 ± 20 kGy i $12,5 \pm 5$ kGy/h, respektivno. Maseni odnosi komponenata u dobijenim koloidnim disperzijama su prikazani u tabeli 4.

Tabela 4. Maseni udeli komponenata u koloidnoj suspenziji.

Katalizator	Ag : C : Polimer
A1	1 : 0 : 1
A2	1 : 0.3 : 1
A3	1 : 1 : 1
A4	1 : 1 : 2
A5	1 : 1 : 0.5

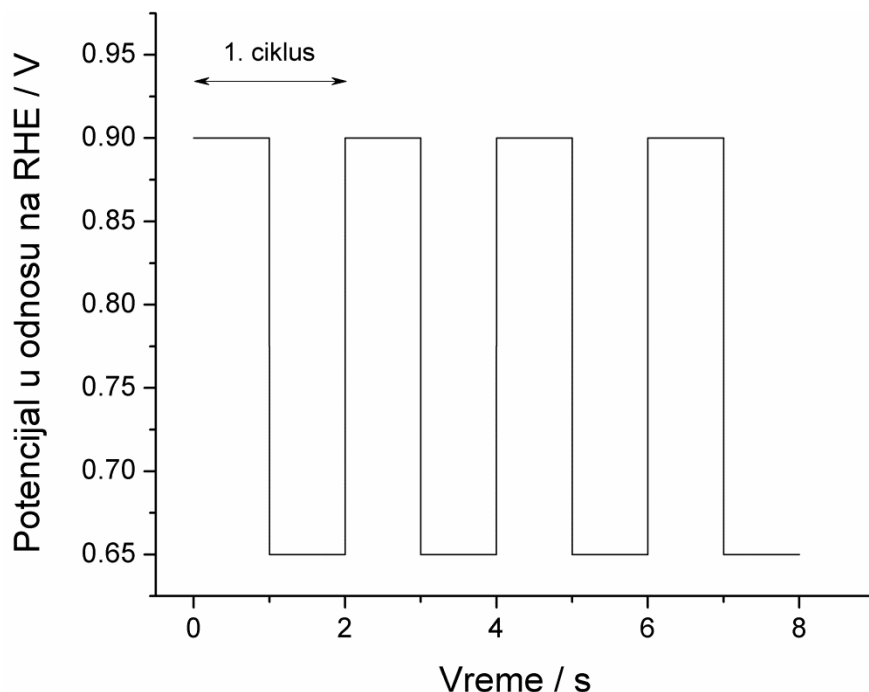
4.2.2. Karakterizacija

XRD (Difrakcija X-zračenja) merenja su vršena pomoću uređaja Bruker D8 Advance Diffractometer (Cu $K_{\alpha 1}$ radiation, $\lambda = 0.1541$ nm), dok je za merenje transmissionom elektronskom mikroskopijom korišćen mikroskop JEOL JEM-1400 plus.

4.2.3. Elektrohemijska merenja

Da bi se pripremila radna elektroda, GA rastvor (0,5 %) je dodat u svaku od katalitičkih disperzija da bi se dobio molarni odnos GA:PVA od 8,2 : 1. Razblaživanjem disperzija i dodatkom odgovarajuće zapremine 1 M HCl rastvora, dobijena je finalna koncentracija od 0,1 M HCl. Zapremina od 10 μL disperzija je kanuta na površinu elektrode od staklastog ugljenika površine 0,196 cm^2 . Tokom sušenja (u atmosferi azota) HCl je katalisao umrežavanje PVA glutaraldehidom. Količina srebra na elektrodi je 20 $\mu\text{g cm}^{-2}$.

Ciklovoltometrijska merenja sa rotirajućom disk-elektrodom su vršena pomoću potenciostata/galvanostata (Princeton Applied Research Instruments - Model 273A) i Pine rotora, koji su povezani sa standardnom termostatom (25 °C) troelektrodnom ćelijom. Kao pomoćna elektroda korišćena je platinska folija, dok je kao referentna upotrebljena živa/živa-sulfatna (zasićeni rastvor K_2SO_4) elektroda. Svi potencijali su preračunati u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (RHE). Ciklovoltamogrami su snimani u 0,1 M KOH elektrolitu zasićenom azotom ili kiseonikom. Za potrebe merenja rotirajućom disk elektrodom primenjena je brzina polarizacije od 20 mV s^{-1} i različite frekvencije rotacije (od 400 rpm do 3000 rpm). Bazne struje koje su dobijene u azotom zasićenom elektrolitu su oduzete od onih dobijenih u kiseonično-zasićenom elektrolitu. Sve predstavljene gustine struja su izračunate koristeći geometrijsku površinu elektrode. Testovi stabilnosti su izvedeni koristeći potenciostat/galvanostat Arbin BT-2042 primenjujući pravougaoni talasni potencijalski profil između 0,65 V i 0,9 V u odnosu na RHE sa zadržavanjem od 1 s (0,5 Hz) na svakom potencijalu (slika 16). Da bi se pratile promene aktivnosti katalizatora nakon ponavljanja 100, 500, 1000, 2000, 3000 i 4000 ovakvih ciklusa, snimljeni su ciklovoltamogrami pri frekvenciji rotacije od 600 rpm u O_2 -zasićenom elektrolitu.



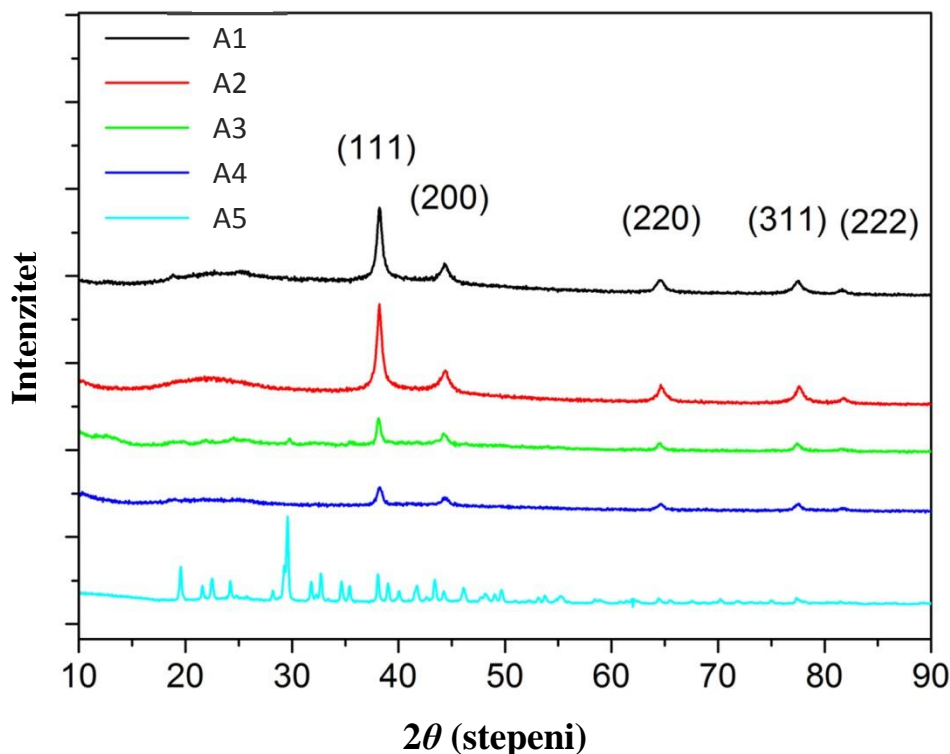
Slika 16. Ciklusi primenjeni tokom testa stabilnosti.

4.3. Rezultati i diskusija

4.3.1. Karakterizacija

Dobijeni difraktogrami uzoraka A1, A2, A3 i A4 (dobijenih iz različitih disperzija) prikazani su na slici 17. Difraktogrami su u skladu sa kubno centriranom kristalnom strukturom metalnog srebra (JCPDS) sa difrakcionim maksimumima i 2θ uglovima koji odgovaraju Bragovim refleksijama sa kristalnih ravni (111). Sa druge strane difraktogram uzorka A5 indicira postojanje srebro-oksida pored srebra. Na slici 17 se može videti da je postignut skoro savršen kristalni rast (111) ravni kod uzoraka A1 i A2, dobijenih iz disperzija u kojima je maseni odnos srebra prema polimeru 1:1, bez ugljenika ili malom količinom istog (tabela 4). Sa povećanjem koncentracije ugljenika i većom ili manjom koncentracijom polimera (A3, A4, A5) kristalna struktura je narušena.

Da bi se odredila veličina koherentnih difrakcionih domena pomoću difrakcionih maksimuma (111), korišćena je Šererova jednačina u kojoj je za konstantu kubne strukture korišćena vrednost od 0,9, a za talasnu dužinu X-zračenja 0,1541 nm. Određene veličine su prikazane u tabeli 5.

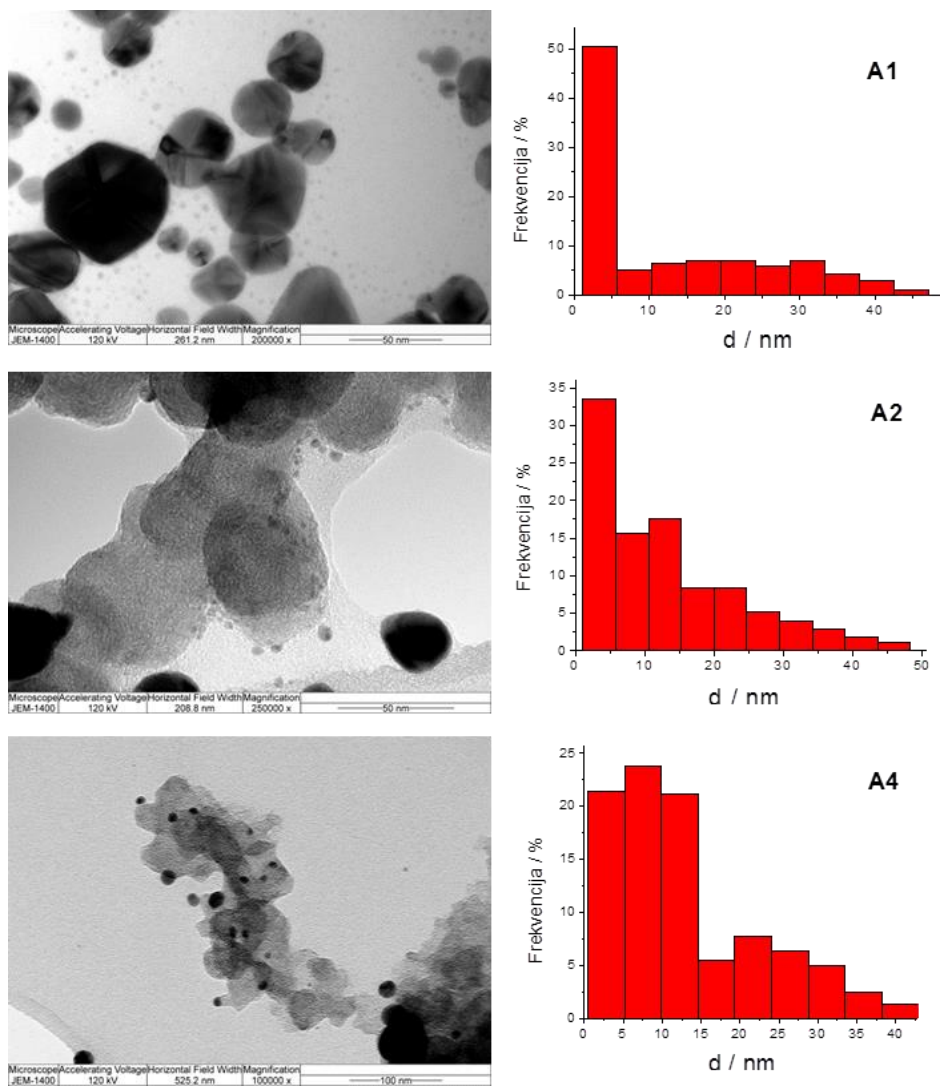


Slika 17. Difraktogrami X-zračenja uzoraka srebrnih katalizatora.

Reprezentativni TEM mikrografi različitih katalizatora kao i odgovarajuće distribucije čestica (obrađeno više od 300 čestica) prikazani su na slici 18. Može se videti da su najzastupljenije čestice najmanje veličine, dok je broj većih čestica znatno manji. Na primer, katalizator A1 ima otprilike 50 % čestica sa prečnikom do 5 nm ili 70 % njih sa prečnikom do 20 nm. Takođe katalizatori A2 i A4 imaju 75 % i 70 % čestica sa prečnikom do 20 nm, respektivno. Distribucija katalizatora A3 (nije prikazana na slici) pokazuje sličan trend. Izračunati srednji prečnici čestica koji su prikazani u tabeli 5 u dobroj su saglasnosti sa onima dobijenim pomoću rendgenostrukturne analize.

Na osnovu raspodela čestica može se uočiti bimodalna distribucija koja je verovatno uzrokovana velikom koncentracijom srebra u odnosu na stabilizator. Na taj način deo

čestica u rastvoru je stabilisan u manjoj meri. Takođe je moguće da je interakcija srebrnih čestica sa ugljenikom imala efekat stabilizacije.



Slika 18. TEM fotografije i distribucije veličine čestica katalizatora A1, A2 i A4.

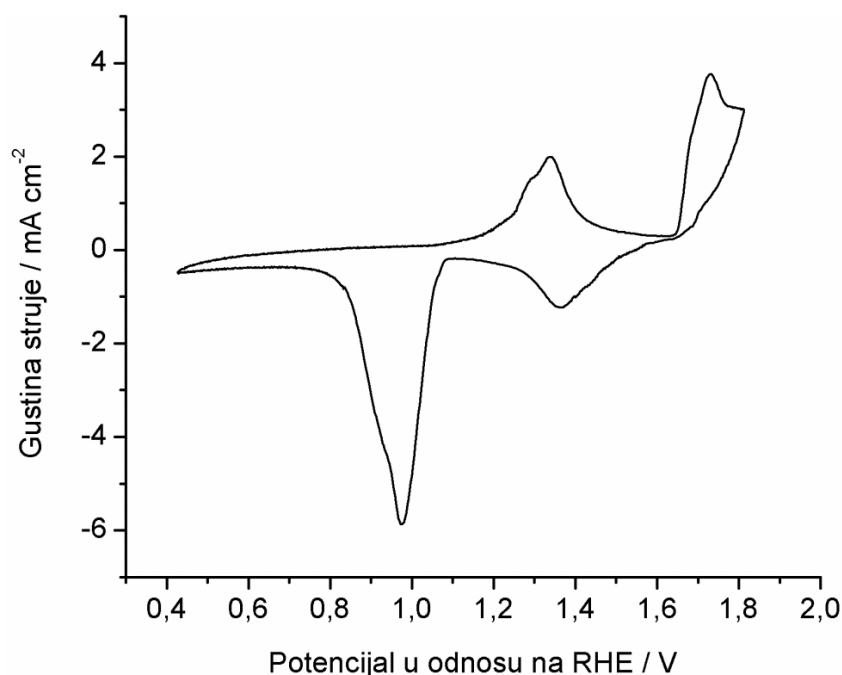
Tabela 5. Srednja veličina čestica i kristalita srebra dobijenih pomoću XRD-a i TEM-a.

Katalizator	Srednja veličina čestice/kristalita (nm)	
	TEM	XRD
A1	13,9	15,0
A2	13,7	15,2
A3	18,2	20,0
A4	16,0	14,6

4.3.2. Elektrohemijska ispitivanja

4.3.2.1. Ciklična voltometrija u inertnoj sredini

Elektrohemijsko ponašanje srebra u alkalnoj sredini je važno za različite primene kao što su alkalne gorivne ćelije i alkalne baterije, tako da je ciklična voltometrija srebra u alkalnoj sredini dobro poznata. Poznato je da se polarizacijom u pozitivnom smeru (anodni smer) Ag oksiduje do Ag_2O , što je praćeno daljom oksidacijom i formiranjem AgO na pozitivnijim potencijalima. Dva glavna anodna maksimuma koji odgovaraju ovim procesima, pojavljuju se na oko 1,30 V i 1,70 V u odnosu na RHE [53,56,57], respektivno. Prvi se sastoji od tri preklapajuća maksimuma. Prvi od njih na oko 1,11 V u odnosu na RHE može se pripisati faznoj transformaciji adsorbovanih OH^- jona u Ag-OH sloj, dok preostala dva maksimuma, locirana na potencijalima između 1,21 V i 1,41 V u odnosu na RHE odgovaraju formiranju kompaktnog i poroznog Ag_2O sloja [58,59], respektivno. U suprotnom smeru polarizacije (katodnom), redukcija srebrnih oksida se dešava na oko 1,3 V i 1,0 V u odnosu na RHE. Anodni i odgovarajući katodni maksimum koji se pojavljuju u potencijalnom opsegu 0,2 V – 0,5 V u odnosu na RHE odgovaraju adsorpciji/desorpciji OH^- [60].



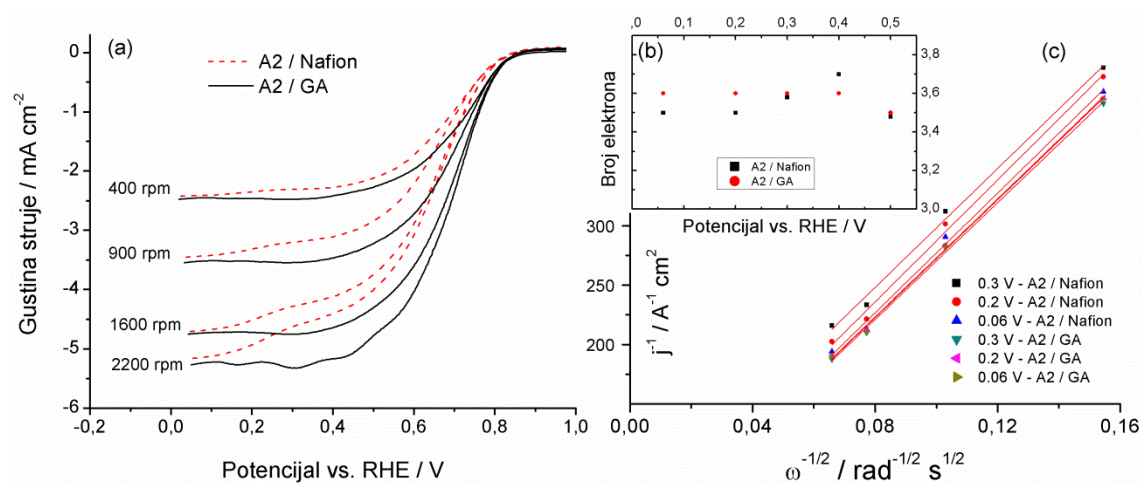
Slika 19. a) Ciklični voltamogram srebrnog katalizatora (A2) u N_2 -zasićenom 0.1 M KOH rastvoru snimljen pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} .

Ciklovoltamogram katalizatora A2 je predstavljen na slici 19. Snimljen je u N_2 -zasićenom 0,1 M rastvoru KOH pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} . Anodni maksimum koji odgovara formiranju Ag_2O pojavljuje se na oko 1,34 V. On ima rame na 1,29 V, dok se maksimum koji odgovara formiranju $AgOH$ sloja skoro preklapa sa glavnim maksimumom. Formiranje AgO na površini Ag_2O dešava se na potencijalu od oko 1,7 V, dok se redukcija Ag_2O i AgO na maksimumima 1 V i 1,35 V, respektivno. Na potencijalima na kojima se dešava redukcija kiseonika, tj. potencijalima manjim od 1,05 V može se uočiti da je površina srebra čista, tj. ne dolazi do formiranja oksida.

4.3.2.2. Ispitivanje redukcije kiseonika rotirajućom disk elektrodom

Ispitivanje katalitičke aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika se obično izvodi na osnovu tankog filma katalizatora nanetog na rotirajućoj elektrodi. Katalizator se homogeno nanosi na elektroprovodnu površinu za koju se vezuje dodatkom submikronskog polimernog (nafionskog) filma koji ne utiče na elektrodnu kinetiku. Upotreba nafiona je poželjna za ispitivanje katalizatora u kiselim elektrolitima jer je on katjonski-izmenjiv polimer koji se takođe upotrebljava kao membrana u PEM gorivnim ćelijama. Međutim, on se najčešće upotrebljava kao katalitičko vezivo u alkalnoj sredini, iako bi anjonski-izmenjiv ili neutralni polimer bio mnogo bolje rešenje. U ovom

radu je ispitivan uticaj dva veziva na katalitičku aktivnost, nafion i mešavina PVA/CS koja preostaje u katalitičkoj koloidnoj suspenziji nakon ozračivanja. Količina katalizatora A2 na elektrodi je identična u oba slučaja. Elektroda sa nafionom kao vezivom je pripremljena po standardnoj proceduri, dodavanjem 10 μL 0,05% rastvora nafiona preko katalizatora koji je prethodno nanet na elektrodu. Elektroda sa PVA/CS vezivom je pripremljena dodavanjem glutaraldehida u katalitičko mastilo da bi se PVA i hitozan umrežili tokom sušenja na elektrodi.



Slika 20. a) Voltamogrami A2 katalizatora sa nafionskim vezivom (crvena linija) i PVA/CS/GA vezivom (crna linija) u O_2 -zasićenom 0,1 M KOH rastvoru snimljene pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} i različitim frekvencijama rotacije; b) broj izmenjenih elektrona po O_2 molekulu u funkciji potencijala, i c) Koutecky-Levich dijagrami katalizatora A2 sa nafionskim i PVA/CS vezivom na različitim potencijalima.

Ciklovoltamogrami katalizatora A2 vezanog nafionskim vezivom (crvena linija) ili PVA/CS/GA vezivom (crna linija) u O_2 -zasićenom 0,1 KOH rastvoru snimljena je pri različitim brzinama rotacije i predstavljena je na slici 20a. Polarizacione krive Ag/C katalizatora u kiseonično-zasićenom rastvoru pokazuju da reakcija redukcije kiseonika na njegovoj površini počinje na potencijalu od oko 0,95 V i da sa daljim padom potencijala brzina reakcije naglo raste do određene vrednosti, ograničene difuzijom O_2 do aktivne površine katalizatora. Kao merilo aktivnosti katalizatora za ovu reakciju korišćena je specifična gustina struje koja predstavlja kinetičku struju na potencijalu od 0,8 V podeljenu sa masom srebra na elektrodi. Kinetička struja je izračunata pomoću Koutecky-Levich analize, uzimajući u obzir struje pri različitim frekvencijama rotacije. Izračunata vrednost spec. gustine struje za 75 % Ag/C katalizator je 24 A g^{-1} .

Kao što se može videti granična difuziona struja koja je posledica O₂ difuzije, ista je u oba slučaja, što je u saglasnosti sa prethodnom tvrdnjom da tanki film polimera na nju ne utiče. Međutim, region koji odgovara kinetici prenosa naelektrisanja za reakciju redukcije kiseonika na katalizatoru vezanom sa nafionom je malo drugačiji. Reakcija je sporija, što se manifestuje većim katodnim nadnaponima u oba regiona, oblasti prenosa naelektrisanja i u mešano-kinetičkom regionu.

Broj izmenjenih elektrona po molekulu O₂, n , u intervalu potencijala od 0,06 V do 0,5 V je upoređen za ova dva slučaja (slika 20b). Broj izmenjenih elektrona je izračunat korišćenjem Koutecky-Levich jednačine:

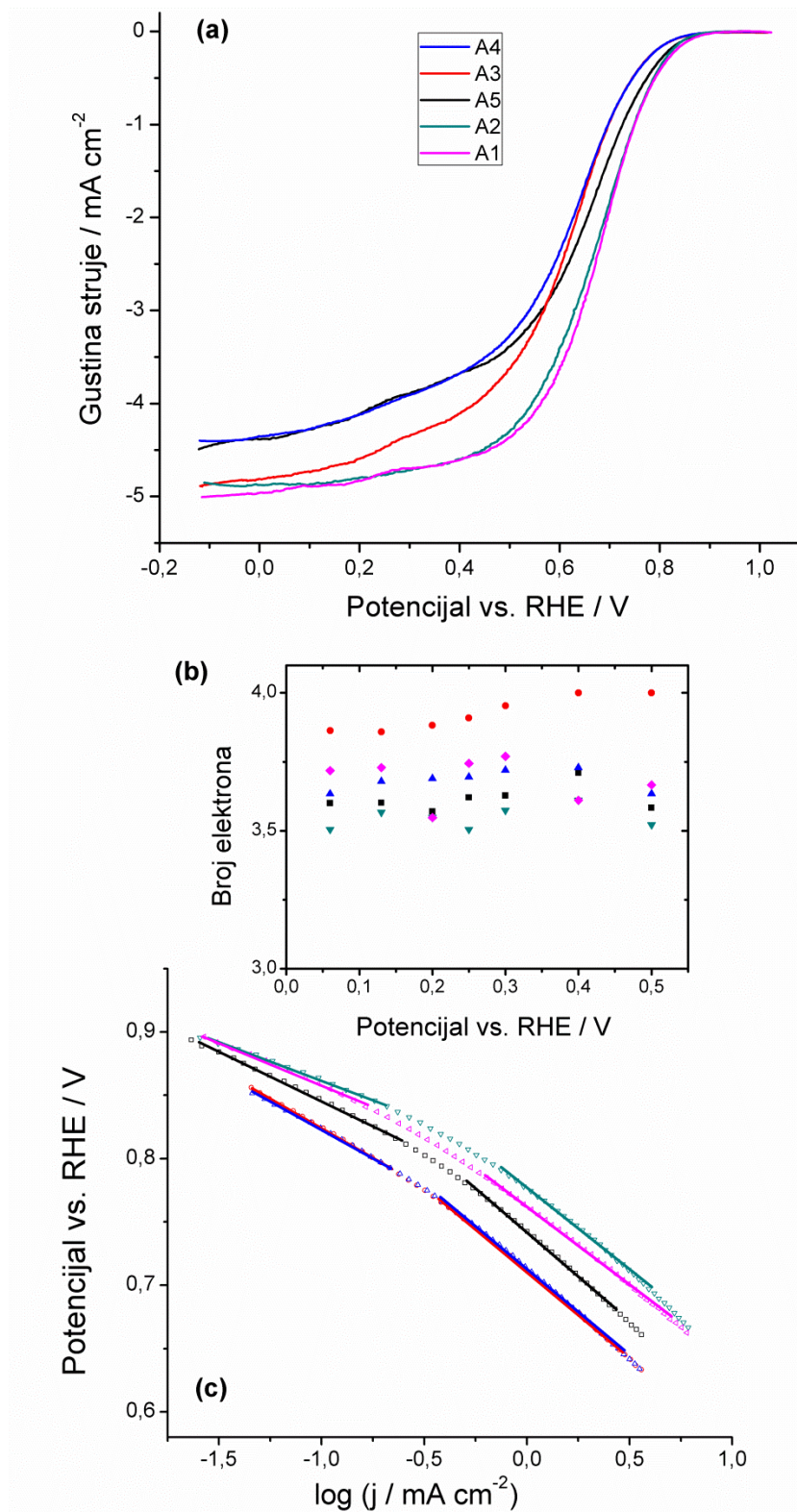
$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nFD_o^{2/3}v^{-1/6}C_o\omega^{1/2}} \quad (41)$$

gde su j , j_k i j_d merena, kinetička i difuziona gustina struje, respektivno. F je Faradejeva konstanta (96485 C mol⁻¹), ω brzina rotacije elektrode, C_o je rastvorljivost kiseonika u elektrolitu (1,21·10⁻⁶ mol cm⁻³), D_o je difuzioni koeficijent kiseonika (1,9×10⁻⁵ cm² s⁻¹) i ν je kinematička viskoznost rastvora (0,01 cm² s⁻¹) [61]. Koutecky-Levich dijagrami j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ na različitim potencijalima su dobijeni na osnovu voltamograma snimljenih pri različitim brzinama rotacije (slika 20c). Vrednosti n su izračunate na osnovu nagiba pravih. Rezultati pokazuju da se reakcija redukcije kiseonika u oba slučaja dešava dominantno četvoroelektronskim putem sa sličnim vrednostima n u celom intervalu potencijala. U alkalnim rastvorima, četvoro-elektronski put redukcije kiseonika na površini srebra se lako može postići, ali da li dominira direktni ili serijski 4e⁻ - mehanizam nije lako zaključiti [62]. U ovom slučaju broj elektrona je neznatno manji od 4, tako da se može zaključiti da je mehanizam reakcije bar u jednom delu serijski, preko peroksida kao intermedijera, i da kinetička redukcija intermedijera (hidroksidnih jona kao finalnih produkata) nije dovoljno brza da bi sprečila njihovo delimično odlaženje sa površine elektrode.

Kao što je pokazano, u ovom slučaju upotreba nafiona nije neophodna, dok je PVA/CS/GA doveo do prilično dobre aktivnosti katalizatora za reakciju redukcije kiseonika. Zato su sva dalja merenja vršena koristeći PVA/GA ili PVA/CS/GA vezivo. Pristup u kome se polimer, koji služi kao stabilizator tokom sinteze, koristi kao vezivo

tokom elektrohemijskih ispitivanja katalitičke aktivnosti, može značajno uprostiti i ubrzati sintezu katalizatora i pripremu elektrode. Ovaj pristup se može koristiti kao direktni, jednostepeni korak pripreme katalitičkog mastila za pripremu katalitičkog sloja, s obzirom da su PVA i CS materijali koji se koriste kao komponente za pripremu membrana u alkalnim ćelijama.

Polarizacione krive sintetisanih katalizatora u O₂-zasićenom 0,1 M rastvoru KOH pokazuju da redukcija kiseonika počinje na približno 0,9 V na A3, A4 i A5 i na oko 0,95 V na A1 i A2 katalizatorima (slika 21a). Aktivnosti katalizatora su izražene kao kinetičke struje na 0,8 V (tabela 6) i određene su kao recipročne vrednosti isečka i^{-1} sa Koutecky-Levich dijagrama. Broj izmenjenih elektrona po molekulu u ovoj reakciji je izračunat iz nagiba Koutecky-Levich dijagrama na različitim potencijalima (slika 21b). Za različite katalizatore njihove vrednosti variraju od 3,5 do 4 indicirajući da je mehanizam redukcije kiseonika predominantno četvoro-elektronski. Nešto niže vrednosti dobijene u ovom istraživanju mogu imati uzrok u zaklanjanju površine srebra polimerom i ugljenikom. Na slici 21c prikazani su Tafel-ovi dijagrami koji su dobijeni korigovanjem $I-E$ krivih za transport mase (sa slike 21a). Tafel-ovi nagibi su određeni na malim i velikim nadnaponima kao što je prikazano u tabeli 6. Može se videti da se vrednosti nagiba pri malim nadnaponima grupišu oko 80 mV po dekadi za sve katalizatore sem A2, za koji je nagib 60 mV po dekadi u opsegu potencijala 0,9 V–0,84 V. Međutim, treba spomenuti da u opsegu 0,84 V – 0,8 V Tafel-ovog dijagrama A2 katalizatora, može se povući prava linija sa nagibom od 80 mV po dekadi. Obe vrednosti Tafel-ovog nagiba pri malim nadnaponima (60 i 80 mV po dekadi) za redukciju kiseonika na srebru dobijene su i u literaturi [63].



Slika 21. Redukcija O₂ na srebrnim katalizatorima: **a)** polarizacione krive snimljene u O₂-zasićenom 0,1 M KOH rastvoru u anodnom smeru pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹ i pri frekvenciji rotacije elektrode od 1600 rpm; **b)** broj izmenjenih elektrona po O₂ molekulu na različitim potencijalima; i **c)** Tafel-ovi dijagrami katalizatora dobijenih pomoću I-E krivih pod (a).

Kao što je prikazano na slici 21, katalizatori sa većim procentom ugljenika, A3, A4 i A5, imaju manje difuzione struje, indicirajući da ugljenik možda blokira pristup kiseonika površini srebra. Dalje, na ovim katalizatorima, a naročito na A3 i A4, kinetika redukcije kiseonika je sporija nego na A1 i A2 što se manifestuje manjim kinetičkim strujama, većim nadnaponima i većim Tafel-ovim nagibima (tabela 6). Veličine čestica katalizatora imaju doprinos ovakvom ponašanju – katalizatori A1 i A2 imaju manje dimenzije čestica u poređenju sa uzorcima A3 i A4, a samim tim i veću specifičnu površinu. Drugi razlog za različite aktivnosti za redukciju kiseonika na ovim katalizatorima može biti struktura površine. Na osnovu ovih merenja ne mogu se sa sigurnošću utvrditi tačni razlozi različitih aktivnosti katalizatora.

Tabela 6. Poređenje Tafel-ovih nagiba i kinetičkih struja katalizatora, pre i nakon testa stabilnosti.

Katalizator	1. Ciklus			4000. Ciklus		
	Tafelov nagib (mV dec ⁻¹)		i_{kin} (μA)	Tafelov nagib (mV dec ⁻¹)		i_{kin} (μA)
	Mali nadnaponi	Veliki nadnaponi	na 0,8 V vs. RHE	Mali nadnaponi	Veliki nadnaponi	na 0,8 V vs. RHE
A1	75	121	129,4	82	135	80,9
A2	60	126	93,9	75	130	80,1
A5	80	137	75,3	90	183	46,3
A3	85	133	39,3	98	143	22,9
A4	84	133	39,3	96	159	23,6

Sa ekonomskog aspekta razvoja katalizatora masena aktivnost katalizatora igra veliku ulogu. Ona predstavlja unutrašnje merilo katalitičke aktivnosti i izražava se kao dobijena kinetička struja, i_k , po masi aktivnog materijala, $j_{mas} = i_k/m$. Za poređenje aktivnosti različitih katalizatora kao pogodna metoda se koristi rotirajuća disk elektroda na kojoj su deponovani katalizatori u tankom filmu. U tabeli 7 su upoređene masene aktivnosti katalizatora ispitivanih u ovom istraživanju i onih objavljenih u literaturi. Da bi se izbegla greška u određivanju masene aktivnosti, neophodna je potpuna iskorišćenost katalizatora u tankom filmu na elektrodi. Potrebno je količinu katalizatora na elektrodi optimizovati za svaki pojedinačni slučaj, na način opisan od strane Markovića i saradnika [62]. Kinetičke struje uzoraka na 0,8 V su u ovoj studiji određene na osnovu Koutecky-Levich analize, dok su struje preuzete iz literature korigovane za transfer mase, množenjem sa faktorom $j_L/(j_L - I)$. Srebrni katalizatori dobijeni radiolitičkom metodom pokazali su veće aktivnosti u odnosu na druge katalizatore,

izuzev Ag/MWCNT pripremljenih magnetnim spaterovanjem. Ovo pokazuje da radiolitička metoda sinteze pored brzine i jednostavnosti proizvodi katalizatore relativno velike aktivnosti za redukciju kiseonika. Izmerena aktivnost katalizatora umonogome zavisi od načina nanošenja katalizatora na elektrodu i stoga rezultate treba uzeti sa rezervom.

Tabela 7. Poređenje specifičnih gustina struje katalizatora dobijenih u ovom istraživanju sa onima iz literature.

Katalizator	Sinteza	d (nm)	Frekvencija rotacije (rpm)	Brzina polarizacije (mV s ⁻¹)	j_{mas}^* (A g _{Ag} ⁻¹)	Literatura
Ag	γ -radijaciona metoda	14,7	Koutecky- Levich	20	33,0	Ovaj rad
Ag/C	γ - radijaciona metoda	15,9	Koutecky- Levich	20	24,0	Ovaj rad
60% Ag/C	Komercijalni Ag prah (Kojundo Chemical Lab. Co. Ltd.) deponovan na Vulcan XC-72R	62	2500	20	6,7	[64]
60% Ag/C	Komercijalni Ag prah (Aldrich) deponovan na Vulcan XC-72R	38	2500	20	5,1	[64]
90% Ag/C	Komercijalni Ag prah (Kishida Chemical Co. Ltd.) deponovan na Vulcan XC-72R	113	2500	20	1,1	[64]
60% Ag/C	Komercijalni (E-Tek Co.)	79	2500	20	2,8	[64]
Ag/MWCNT	Spaterovanje	13	3100	10	67,5	[55]
60% Ag/C	Hemijska redukcija pomoću NaBH ₄	14	2500	20	13,7	[49]
40% Ag/C	Hemijska redukcija pomoću NaBH ₄	13,9	2500	20	11,6	[49]
30% Ag/MWCNT	Hemijska redukcija pomoću NaBH ₄	15,2	2000	10	10,9	[50]

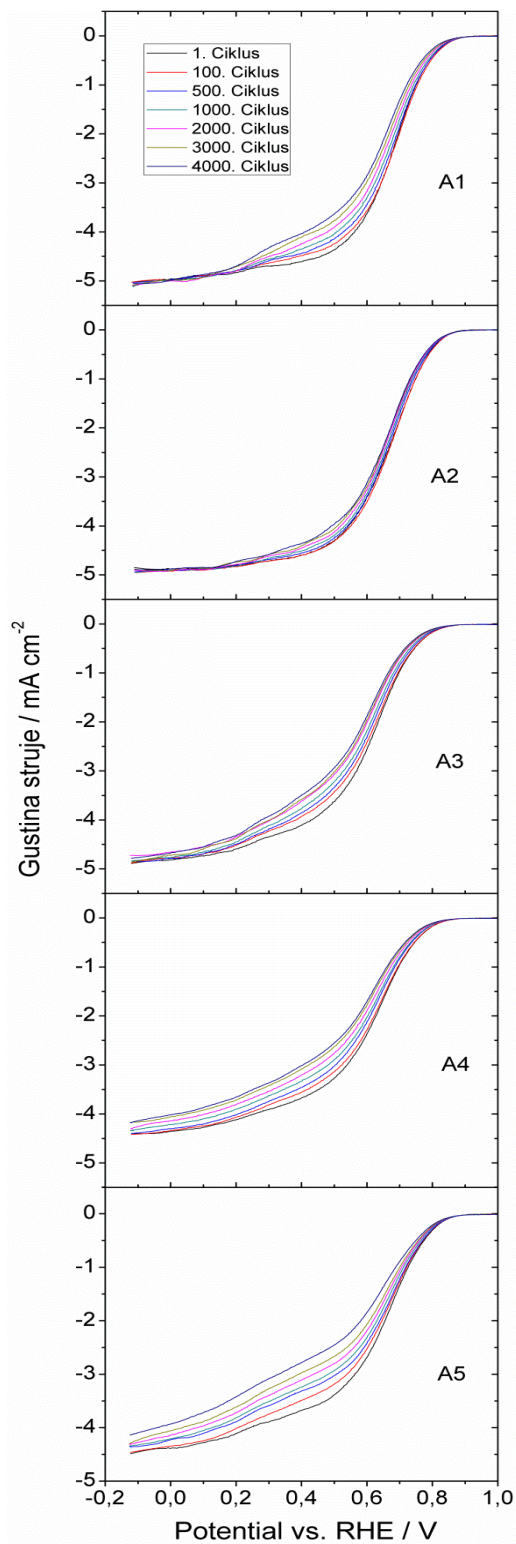
*Vrednosti specifičnih kinetičkih gustina struje (j_{mass}) dobijene su: **a)** pomoću Koutecky-Levich analize, u slučaju ovog istraživanja i **b)** korigovanjem ukupne struje na 0,8 V množenjem sa faktorom koji uključuje transfer mase, $j_L/(j_L - 1)$, u slučaju gustina struje preuzetih iz literature.

S obzirom da platinski katalizatori predstavljaju standard u ispitivanju redukcije kiseonika, interesantno je uporediti ih sa srebrnim katalizatorima. Poznato je da redukcija kiseonika počinje na 50 – 100 mV manjim potencijalima na platini u odnosu na srebro [45] i da srebrne elektrode rade na 50 – 100 mV višim nadnaponima. Tako, ako se uporede specifične gustine struja na istom potencijalu, one su mnogo veće u slučaju platine, naročito na potencijalima iznad 0,75 V u odnosu na RHE, dok su na

nižim, uporedive. U ovom istraživanju je to i potvrđeno, poređenjem specifičnih gustina struja (nekorigovanih za transfer mase) na potencijalu od 0,75 V katalizatora A1 sa dva Pt/C katalizatora koji su ispitivani od strane drugih autora. Specifične gustine struja Pt/C katalizatora merenih pri rotaciji elektrode od 2500 rpm, su 1,5 i 2,8 puta veće od one za uzorak A1, meren na 2200 rpm. Ako se uzme u obzir cena ova dva katalizatora, ovo čini srebro primamljivim kandidatom za katodni katalizator alkalne gorivne ćelije.

Za bilo koju primenu gorivnih ćelija (bilo stacionarnu ili u električnim vozilima) veoma je bitno da katalizatori imaju veliku izdržljivost. Degradacija katalizatora je više izražena u primeni u električnim vozilima nego u stacionarnoj primeni zbog nepovoljnijih uslova. Protokoli stabilnosti se sastoje od ciklusa potencijala različitih profila i frekvencija. Opseg potencijala na kome gorivna ćelija radi u tim uslovima je od oko 0,65 V do 0,9 V. Kocha i saradnici su ispitivali izdržljivost katalizatora na rotirajućoj disk elektrodi na tankom filmu i zaključili da najveću degradaciju katalizatora stvaraju ciklusi sa kvadratnim pulsним profilima.

Testovi stabilnosti sprovedeni u ovom radu sastojali su se od promene potencijala između 0,65 i 0,9 V u odnosu na RHE sa ponavljanjem ciklusa do 4000 puta. Anodne polarizacije nakon izvesnog broja ciklusa su predstavljene na slici 22. Da bi se utvrdilo da li se deo aktivnog materijala otkao sa elektrode tokom cikliranja, utrošene količine naelektrisanja za oksidaciju Ag do Ag_2O i za redukciju Ag_2O , upoređene su nakon prvog i četvrtohiljaditog ciklusa za slučaj katalizatora A1. Utvrđeno je da je upotrebljena količina naelektrisanja samo 3,5 % manja nakon cikliranja, dok je za redukciju manja za 10 %. Ovo jasno ukazuje da nije postojalo mehaničkog uklanjanja materijala sa elektrode. Polarizacione krive tokom cikliranja pokazuju različita ponašanja (slika 22). Difuzione struje su se smanjile za katalizatore koji su imali početne male difuzione struje, tj. za one sa većom količinom ugljenika. Na drugoj strani, struja je ostala ista za katalizatore A1 i A2. Kinetička struja se smanjila za oko 40 % nakon 4000 ciklusa za sve katalizatore sem za A2. U slučaju A2 smanjila se za 15 %, pokazujući odličnu stabilnost.



Slika 22. Stabilnost srebrnih katalizatora: Polarizacione krive srebrnih katalizatora snimljene nakon primene izvesnog broja ciklusa (1, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000). Snimljene su pri brzini polarizacije od 20 mV s^{-1} u kiseonično-zasićenom 0,1 M rastvoru KOH. Frekvencija rotacije radne elektrode je bila 1600 rpm.

4.4. Zaključci

Nanočestični srebrni katalizatori na ugljeniku su sintetisani radijaciono-hemijskom metodom, redukcijom srebrnih jona iz vodenih rastvora srebro-nitrata koji su ozračivani gama-zračenjem. Prosečna veličina srebrnih čestica varira između 15 nm i 20 nm u zavisnosti od uslova sinteze. Elektrohemijaska merenja su pokazala da se mehanizam redukcije kiseonika na srebru odvija četvoroelektronskim putem i da se na malim nadnaponima postižu kinetičke gustine struja koje su u poređenju sa literaturom odgovarajuće za srebro. Procedura dobijanja katalitičkog mastila je pojednostavljena tako što je mastilo dobijeno direktno iz suspenzije u kojoj su čestice sintetisane.

5. Optimizacija katalitičkog sloja i ispitivanje rada gorivne ćelije

Krajnji cilj ovog dela istraživanja, kao i čitavog rada je napraviti gorivnu ćeliju pomoću katalizatora i membrana koji su sintetisani u ovom radu i razmotriti mogućnost upotrebe srebra kao katodnog materijala alkalne gorivne ćelije umesto platine. Sastav i struktura katalitičkog sloja imaju ključnu ulogu u definisanju efikasnosti gorivne ćelije i zato je jedan deo istraživanja posvećen optimizaciji sastava i strukture katalitičkog sloja, određivanju odgovarajućeg načina pripreme katalitičkog sloja i membransko-elektrodnog sklopa. U te svrhe, izrađena je polućelija kojom se ovakva merenja izvode na pouzdaniji i jednostavniji način. Ona je omogućila da se predvide performanse gorivnih ćelija, ali i detektuju komponente koje su uzročnici njihove slabije efikasnosti. Nakon toga napravljena je gorivna ćelija sa katalitičkim slojem optimalnog sastava i razvijena aparatura za kontrolu i merenje temperature, pritiska i protoka gasova.

5.1. Pregled literature

Membranske gorivne ćelije se sastoje od membrane upresovane između dve elektrode (katode i anode) i strujnih kolektora na kojima se nalaze kanali za transport gasova. Elektrode se sastoje od gasno-difuzionog i katalitičkog sloja. Vodonične alkalne gorivne ćelije sa polimernom membranom matriks tipa, koje su u fokusu ovog rada, imaju velikih sličnosti sa ćelijama sa anjonski-izmenjivim membranama, ali i klasičnim alkalnim ćelijama sa tečnim elektrolitom. Takođe, po mnogim elementima su slične, a naročito po strukturi i sastavu katalitičkog sloja, i ćelijama sa protonski-izmenjivim membranama. Kako su ove bile predmet najvećeg broja istraživanja do sada, razvoj njihovih elektroda će biti ukratko razmotren.

Na optimizaciji sastava i pripremi katalitičkog sloja i membransko-elektrodnog sklopa dosta je urađeno u poslednjih par decenija. Prva generacija katalitičkih slojeva se sastojala od platinskih čestica, međusobno vezanih teflonom, pri čemu je korišćeno oko 4 mg Pt po kvadratnom centimetru elektrode [27]. Dodatkom jono-izmenjivačkog polimera (nafiona) u katalitički sloj i dispergovanjem Pt čestica na ugljenične čestice [28], omogućeno je da se sa samo 0,4 mg Pt po kvadratnom centimetru dobije ista gustina snage kao u prethodnom slučaju sa 4 mg cm⁻². Zatim je otkriveno da se

smanjenjem debljine katalitičkog sloja može povećati iskorišćenost katalizatora, pa je količina platine smanjena na $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ - $0,3 \text{ mg cm}^{-2}$ [29,30]. Na kraju, deponovanjem platine „spaterovanjem“ omogućeno da se sa veoma malim količinama katalizatora $0,01 \text{ mg cm}^{-2}$ - $0,02 \text{ mg cm}^{-2}$ dobiju zadovoljavajuće snage [31].

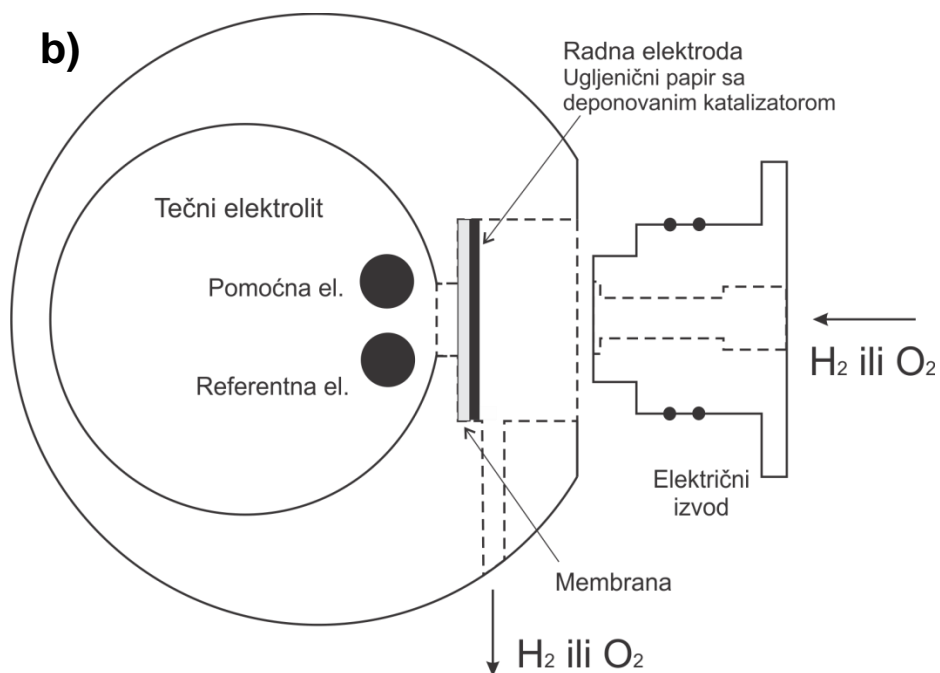
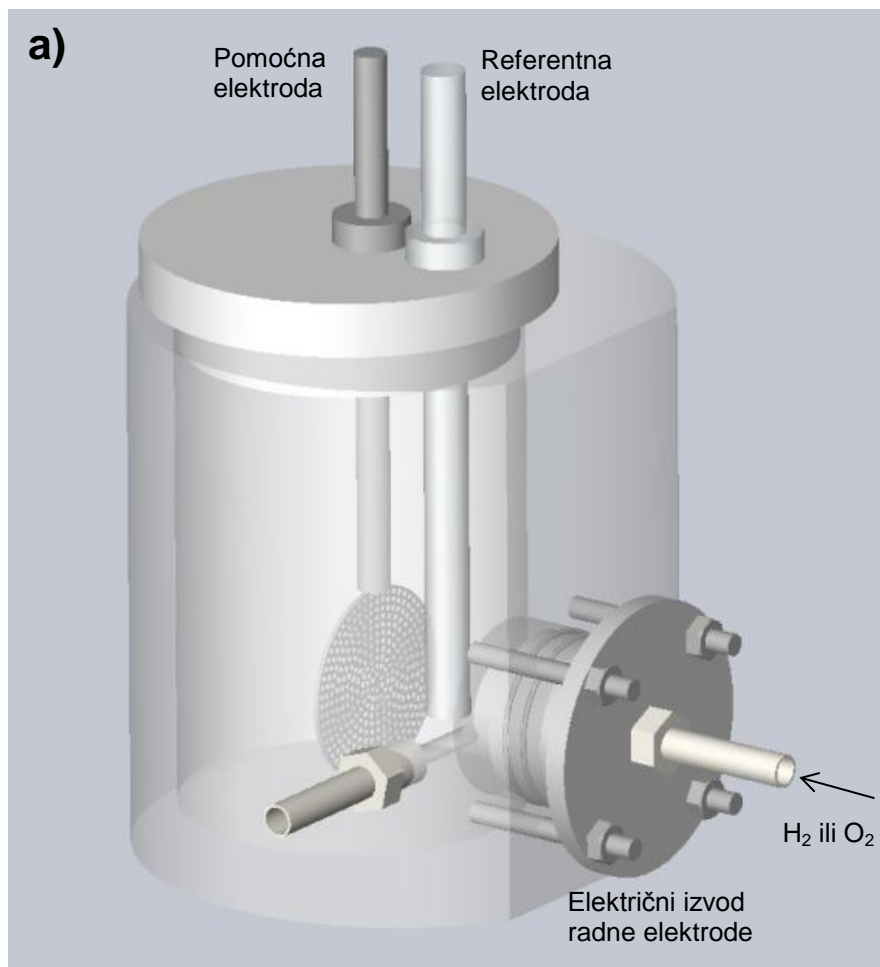
Da bi ćelija postigla što veću specifičnu snagu, gustinu snage i efikasnost, potrebno je u elektrodi minimalizovati otpore pri transportu jona, elektrona, gasova i povećati iskorišćenost katalizatora. To znači da sastav i struktura katalitičkog sloja imaju ključnu ulogu u definisanju efikasnosti gorivne ćelije. Zato su u fokusu ovog dela istraživanja optimizacija sastava i strukture katalitičkog sloja, određivanje odgovarajućeg načina pripreme katalitičkog sloja i membransko-elektrodnog sklopa. Za pripremu katalitičkih slojeva, korišćena je metoda raspršivanja katalitičke disperzije pod pritiskom (air-brush metoda) na membranu ili ugljenični papir. Ovom metodom postižu se relativno dobri rezultati, a jednostavna je i ne zahteva skupu opremu.

5.2. Eksperimentalni deo

5.2.1. Polućelija, aparatura i uslovi merenja

Da bi se na brz, jednostavan i pouzdan način, uz upotrebu lako dostupnih uređaja, izvršila optimizacija katalitičkog sloja, konstruisana je troelektrodna elektrohemijska ćelija sa gasnom radnom elektrodom i membranom (polućelija), u kojoj se radna elektroda nalazi u sličnom okruženju kao u gorivnoj ćeliji. Polućelija je grafički prikazana na slici 23 i može se videti da je membrana u kontaktu sa gasnom elektrodom sa jedne, i tečnim elektrolitom, sa druge strane. U elektrolit su uronjene pomoćna i referentna elektroda, dok se radna napaja gasom čija se reakcija ispituje. Radna elektroda se može ispitivati i kao anoda i kao katoda gorivne ćelije (oksidacija vodonika/redukcija kiseonika) i to pri različitim spoljašnjim uslovima (relativna vlažnost i protok gasova, temperatura, pritisak itd.).

Po potrebi moguće je koristiti različite tipove membrana ili čak uopšte ne koristiti membranu, već samo tečni elektrolit. Na taj način bi se simulirali uslovi različitih tipova gorivnih ćelija: alkalnih, sa tečnim elektrolitom (konvencionalnih) ili sa membranom (matriks tipa ili jono-izmenjivačkog tipa), ćelija sa protonski-provodnom membranom



Slika 23. a) Trodimenzioni prikaz troelektrodne elektrohemijske polućelije sa gasnom elektrodom i polimernom membranom, b) poprečni presek polućelije.

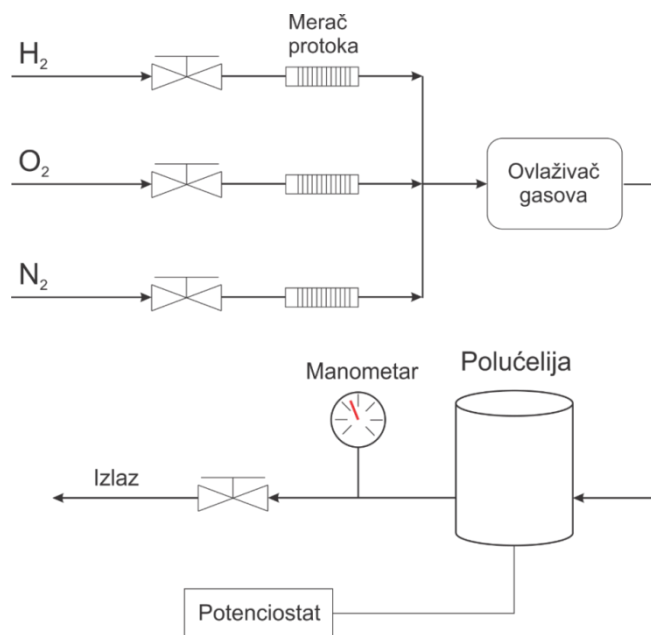
itd. U ovom radu, korišćena je PVA/PEGDGE membrana natopljena 2 M rastvorom KOH. Odabrane su hemijski umrežene membrane zbog jednostavnosti pripreme, s obzirom da je obavljen veliki broj merenja.

Radna elektroda se, kao i kod gorivne ćelije, sastoji od gasno-difuzionog i katalitičkog sloja. Gasno-difuzioni sloj je komercijalni, hidrofobizirani ugljenični papir sa mezoporoznim slojem (Toray 35BC, proizvođača *Fuel Cells Etc*), dok je katalitički sloj pripreman na različite načine. Njegova priprema se sastojala od raspršivanja katalitičke disperzije pod pritiskom nosećeg gasa (azota) od 2,5 bar na ugljenični papir ili membranu. Nakon isparavanja rastvarača iz deponovane disperzije, formira se katalitički sloj. Membransko-elektrodni sklop (MEA) tj. sklop membrane i jedne elektrode je napravljen na više načina: 1) presovanjem ugljeničnog papira (sa prethodno nanetim katalitičkim slojem) i membrane, 2) spajanjem uglj. papira i membrane u ćeliji pod pritiskom čeličnog, električnog izvoda radne elektrode (katalitički sloj na nanet uglj. papir ili membranu) i 3) postavljanjem uglj. papira (sa već nanetim katalitičkim slojem) da pluta po rastvoru polimera i umreživača, pri čemu se MEA formira istovremeno sa umrežavanjem membrane.

Ispitivanjem elektrohemijske aktivnosti za reakciju redukcije kiseonika različito pripremljenih MEA u polućeliji, određen je najpogodniji način pripreme. Pored toga, napravljeni su katalitički slojevi različitog hemijskog sastava i različite količine da bi se odabrao optimalan sastav i odgovarajuća količina katalizatora po jedinici površine elektrode. Kao katalizatori su korišćeni komercijalni platinski (40 % Pt/C) ili srebrni (75 % Ag/C, uzorak A2 iz poglavlja 4). U svim katalitičkim disperzijama sa platinskim katalizatorom, 50 mg Pt/C praha je dispergovano ultrazvučnim kupatilom u 1 mL vodeno-alkoholnog rastvarača (zapreminski odnos vode i 2-propanola je 0,85 : 0,15). Zatim su dodate određene količine PVA ili PTFE-a, nakon čega je katalitička disperzija raspršena vazдушnim pištoljem na odgovarajući supstrat (uglj. papir ili membranu). Disperzija na bazi srebra koja je dobijena nakon ozračivanja $\text{AgNO}_3/\text{C}/\text{PVA}/\text{CS}$ disperzije, korišćena je kao polazna komponenta. Jedna elektroda je napravljena raspršivanjem takve disperzije, bez ikakve promene sastava, dok su druge dobijene dodavanjem različitih količina PTFE ili PEGDGE pre raspršivanja, tako da su dobijeni međusobni maseni odnosi komponenata (u suvoj elektrodi) kao na slici 29.

Sve elektrode koje su u svom sastavu imale PTFE, žarene su na 360 °C po 30 minuta, da bi se PTFE sinterovao, a surfaktant razgradio. Na taj način, elektroda postaje hidrofobna i PTFE ima ulogu veziva katalizatora. S druge strane, elektrode koje u svom sastavu imaju PVA (bez PTFE-a), sadrže i PEGDGE koji tokom isparavanja rastvarača umrežava PVA i ima ulogu veziva (ovakve elektrode su hidrofilnije u odnosu na one sa PTFE-om).

Polućelija se preko radne elektrode napaja gasom (H_2 , O_2 ili N_2), dok se istovremeno snima polarizaciona kriva pomoću potenciostata koji je vezan za elektrode polućelije. Da bi se elektrohemijska merenja izvodila pod tačno određenim uslovima, napravljena je aparatura za napajanje ćelije gasovima određene vlažnosti, protoka, pritiska i temperature (slika 24). Takođe, ćelija se može



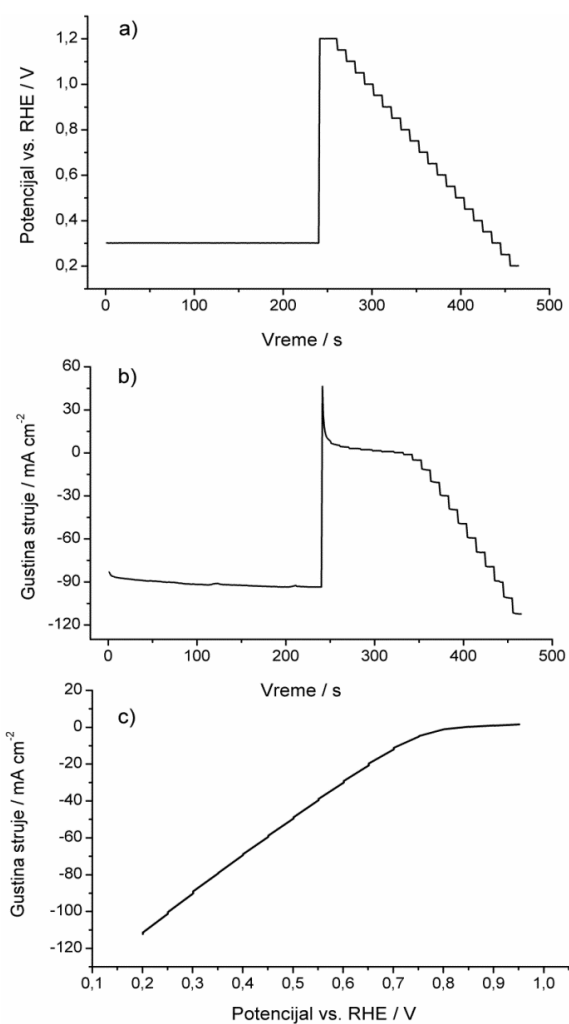
Slika 24. Šematski prikaz sistema za napajanje gasovima i testiranje elektroda u polućeliji.

termostatirati pomoću termoregulatora koji je povezan sa termoparom i grejačem koji su uronjeni u elektrolit polućelije. Pritisak se kontroliše regulacionom slavinom na izlazu, a meri manometrom koji se nalazi između izlazne slavine i ćelije. Željena relativna vlažnost gasova u ćeliji se postiže podešavanjem tačno određenih temperatura u uređaju za ovlaživanje gasova i u polućeliji, na način koji će biti opisan kasnije.

Akvizicija električnih podataka je vršena pomoću potenciostata-galvanostata (ciklitora - Arbin Battery Test System), proizvođača „Arbin Instruments“. Ispitivana je aktivnost elektroda u pogledu redukcije kiseonika i oksidacije vodonika. Nakon ispitivanja kiseonične elektrode, a pre napajanja vodonikom, elektroda je „ispirana“ azotom da bi se očistila od zaostalog kiseonika. Među-korak sa azotom je neophodan zato što bi inače dolazilo do direktne reakcije H_2 i O_2 na katalizatoru, koja oslobađanjem velike količine

energije dovodi do oštećenja i katalizatora i polimera. Sva merenja u polućeliji vršena su na sobnoj temperaturi (23 °C do 25 °C), pri protoku O₂ od 10 mL min⁻¹ ili pri protoku H₂ od 20 mL min⁻¹. Kao elektrolit u koji su uronjene pomoćna i referentna elektroda korišćen je 2 M rastvor KOH, kojim su takođe natapane i membrane, 24 h pre svakog merenja.

Procedura kojom je ispitivana reakcija redukcije kiseonika prikazana je na slici 25. Pre same procedure, vršena je ciklična voltametrija u opsegu od 0 V do 1,2 V vs. RHE u inertnoj sredini (propuštanjem N₂). Kada se elektroda počne napajati kiseonikom, primenjuje se katodni potencijal od 0,3 V (slika 25a) u vremenskom intervalu od 4 minuta, tokom kojeg redukciona struja lagano raste tj. postaje negativnija (slika 25b). Zatim se primenjuje potencijal od 1,2 V (ravnotežni potencijal) u periodu od 20 s, nakon čega se stepenasto smanjuje sve do 0,2 V sa trajanjem koraka od 10 s (slika 25a), da bi se postigli stacionarni uslovi i merenja bila slična onima u gorivnim ćelijama. Tokom primene potencijala od 1,2 V, struja se stabilizuje oko nule, a zatim postaje negativnija kako potencijal opada tj. kako brzina redukcije kiseonika raste. Ovo se ponavlja 3 puta jer je primećeno da struja na prvom koraku (0,3 V), tek nakon ponovljena tri ciklusa postaje konstantna. Ovakva procedura je primenjena za sve elektrode ispitivane za redukciju O₂ u polućeliji. Za ispitivanje oksidacije H₂, takođe su primenjene stepenaste promene potencijala, s tim da je početni potencijal 0 V, a krajnji 0,35 V.



Slika 25. Protokol za testiranje katalizatora: **a)** zadaju se koraci poencijala u funkciji vremena, **b)** meri se struja na datom potencijalu i **c)** određuje *I/E* polarizaciona kriva.

5.2.2. Priprema i ispitivanje rada gorivne ćelije

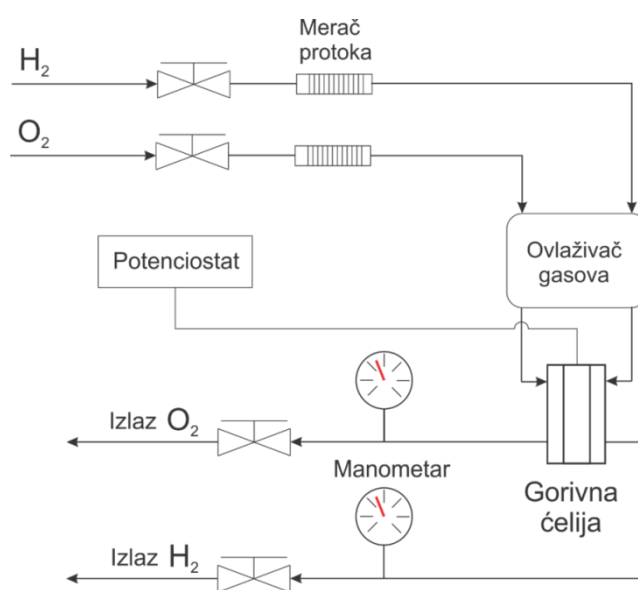
Sve konstruisane gorivne ćelije sadrže istu anodu, komercijalnu elektrodu proizvođača *Fuel Cells Etc*, koja sadrži 0,3 mg platine po kvadratnom centimetru elektrode u vidu nanočestične platine na nosaču od ugljenika sa teflonom kao vezivom. Kao katode u različitim gorivnim ćelijama, korišćene su elektrode na bazi platinskog (komercijalnog) ili srebrnog katalizatora, sintetisanog u ovom radu. Optimalni sastavi njihovih katalitičkih slojeva i količine katalizatora određene su merenjima u polućeliji, kao elektrode koje su postigle najveće gustine struja i specifične struje pri datim nadnaponima (za reakciju redukcije O₂). To znači da su elektrode pripremljene raspršivanjem katalitičkih disperzija na ugljenični papir sa mezoporoznim slojem, a da mase katalizatora po jedinici površine treba da budu između 0,1 mg i 0,2 mg po kvadratnom centimetru. U slučaju platinske katode, naneto je tačno 0,1 mg cm⁻² Pt, dok je maseni odnos Pt/C prema PTFE u elektrodi, 0,75 : 0,25. Naneta količina Ag na srebrnoj katodi iznosi 0,12 mg cm⁻², a odnos između Ag/C i PVA je 0,55 : 0,45. Ovaj odnos komponenata u srebrnoj disperziji odgovara odnosu u ozračenju disperziji, s tim što je ovde dodat PEGDGE pre raspršivanja na uglj. papir. Kao membrane, korišćene su hemijski umrežena PVA/PEGDGE i radiolitički umrežena 10%PVA_{25kGy} membrana.

Priprema MEA-e (u ovom slučaju membransko-elektrodni sklop se odnosi na sklop membrane i dve elektrode) se sastojala u spajanju membrane sa pripremljenom anodom i katodom između prirubnica gorivne ćelije koje su stegnute šrafovim momentom sile od 1,2 N m. Ovakav način pripreme MEA-e se pokazao najpogodnijim tokom merenja u polućeliji. Prirubnice gorivne ćelije imaju nikleni strujni kolektor sa urezanim gasnim kanalima (paralelnog tipa), debljine i dubine od 1 mm. Površina strujnih kolektora tj. aktivna površina je 8 cm², što je ujedno i površina elektroda. Kolektor je smešten u kućištu prirubnice od pleksiglasa koje ima izvode za dovod i odvod gasova. Prirubnice su napravljene u Institutu Vinča.

Polarizacione *I-U* krive predstavljaju strujno-naponsku karakteristiku gorivnih ćelija i na osnovu njih se mogu odrediti njihove performanse (gustine snaga i specifične snage). S obzirom da zavise od spoljašnjih uslova: relativne vlažnosti gasova, pritiska, temperature itd., neophodno je tokom snimanja, pouzdano kontrolisati i meriti spoljašnje parametre. U te svrhe konstruisana je aparatura prikazana na slici 26 koja je

slična onoj na slici 24. Kao što se vidi, ćelija se napaja gasovima - kiseonik snabdeva katodu, a vodonik anodu. Pre nego što dospeju do gorivne ćelije, gasovi se vlaže prolaskom kroz ovlaživač gasova (Hephas Mini). Ovaj uređaj sadrži sudove napunjene vodom, čije se temperature mogu kontrolisati, a relativna vlažnost gasova od 100 % na datoj temperaturi se postiže prolaskom gasova kroz njih. Željena relativna vlažnost gasova u ćeliji se postiže podešavanjem temperature ćelije. Na izlazu iz ćelije, pritisak se posebno na svakoj elektrodi kontroliše i meri (slika 26).

Katoda je napajana kiseonikom 100 %-ne relativne vlažnosti (temperatura katodne boce u ovlaživaču je 52 °C) i zapreminskog protoka 10 cm³ min⁻¹ ($\lambda \approx 3$). Anoda je napajana vodonikom zapreminskog protoka 140 cm³ min⁻¹ ($\lambda \approx 20$), koji je relativne vlažnosti 60 % (temperatura anodne boce u ovlaživaču je 41 °C). Merenja su vršena pri temperaturi ćelije od 60 °C, a izlazni nadpritisci na



Slika 26. Šematski prikaz sistema za napajanje gasovima i testiranje gorivnih ćelija.

katodi i anodi su bili 0,1 bar i 0,2 bar, respektivno. Ove vrednosti su dobijene pomoću računara koji je objašnjen u sledećem poglavlju.

I-U polarizacione krive snimane su pomoću test stanice (Arbin Battery Test System proizvođača „Arbin Instruments“) ili u slučajevima kada je jačina struje ćelija imala vrednosti više od 1 A, korišćen je sistem sastavljen od promenljivog otpornika, ampermetra i voltmetra. Polarizacija se sastojala u tome da se počevši od napona otvorenog kola, napon stepenasto smanjivao za 50 mV do napona ćelije od 0,2 V, sa zadržavanjem od 10 s na svakom koraku. Jačina struje ćelije je konstantno merena, ali je u polarizacionim krivama prikazana po jedna vrednost u desetoj sekundi svakog koraka, jer se pokazalo da je taj period potreban za stabilizaciju struje nakon promene potencijala.

5.3. Rezultati i diskusija

5.3.1. Merenja u polućeliji

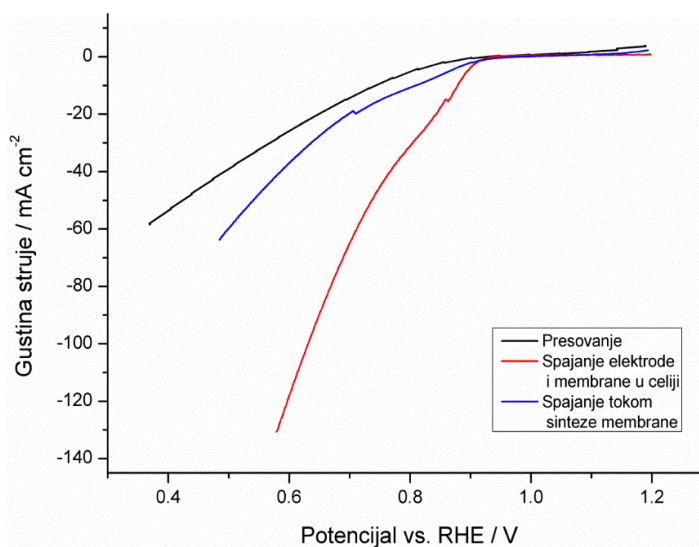
5.3.1.1. Optimizacija katalitičkog sloja

Idealna struktura katalitičkog sloja podrazumeva da čitava aktivna površina katalizatora bude dostupna gasovima (H_2 i O_2), jonima i elektronima, kao i da ove hemijske vrste, ali i voda mogu olakšano da se kreću. To bi značilo da struktura treba da bude dovoljno porozna i hidrofobna za efikasan transport gasova i uklanjanje viška formirane vode, a da sa druge strane bude dovoljno polimera tj. elektrolita kroz koji će se kretati joni. Da bi se po jedinici mase katalizatora ili po jedinici površine elektrode dobila što veća struja za dati napon, potrebno je da kontakt tri faze (katalizator, elektrolit i gas) u katalitičkom sloju ima što veću površinu. Optimizacija katalitičkog sloja podrazumeva kompromis između jonskog transporta i transporta gasova, s obzirom da povećanje poroznosti ide na uštrb smanjenja zapremine elektrolita, i obrnuto.

Najpogodniji način pripreme elektrode, optimalan sastav katalitičkog sloja i optimalna količina katalizatora u elektrodi određivane su pomoću troelektrodne polućelije. Polućelija omogućava da ispitivana elektroda ima identične uslove kao što bi imala u gorivnoj ćeliji, s tim da se ostali uticaji (otpor elektrolita i druge elektrode) mogu zanemariti i/ili otkloniti, te se na pouzdaniji, jednostavniji i brži način, uz upotrebu manje količine materijala može ispitivati kvalitet elektrode, nego što bi se postiglo testiranjem u gorivnoj ćeliji. Merenja su izvođena tako što su elektrode i katalitički slojevi pripremani na nekoliko različitih načina, nakon čega su im u polućeliji snimane polarizacione krive za reakciju redukcije kiseonika. Elektrohemijska aktivnost (gustina struje na datom nadnaponu) u pogledu redukcije kiseonika je korišćena kao konačno merilo za najbolje uravnoteženi sastav i način pripreme elektrode. Kasnije će biti pokazano da se na osnovu merenja u polućeliji mogu dosta pouzdano određivati polarizacione krive i performanse gorivnih ćelija sastavljenih od istih elektroda.

Polarizacione krive različito pripremljenih elektroda prikazane su na slici 27, dok su određene izostavljene jer nisu pokazale zadovoljavajuće gustine struja. Tokom izrade membransko-elektrodnog sklopa težnja je bila da postoji što bolji kontakt između membrane i elektrode, jer je smatrano će jonski transport i nedovoljna kontaktna

površina između elektrolita i katalizatora biti glavni uzroci pada napona tokom reakcije. Međutim, ispostavilo se da je najpogodniji način pripreme, deponovanje katalitičkog mastila na ugljenični papir koji se potom spaja sa membranom kada se sklopi ćelija (slika 27, crvena linija).

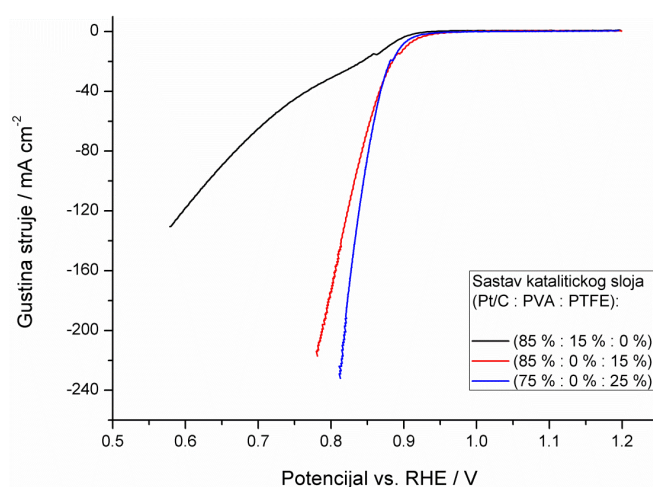


Slika 27. Određivanje najpogodnijeg načina pripreme katalitičkog sloja i membransko-elektrodnog sklopa. U sva tri slučaja katalitički sloj je nanet na ugljenični papir, s tim da su u jednom slučaju papir i membrana presovani (crna linija), u drugom spojeni prilikom sklapanja ćelije (crvena linija) i u trećem spojeni tokom sinteze membrane (plava linija). Protok kiseonika (0 % relativne vlažnosti) je 10 mL min^{-1} pri temperaturi ćelije od $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

a kod vlažne se polimer nije dovoljno umrežio i nije čvrsto vezao katalizator. Presovanje je očigledno narušilo poroznu strukturu katalitičkog sloja i napravilo ga kompaktnim (katalizator nedostupan gasovima). Verovatno je da bi se primenom manjeg pritiska tokom presovanja, postigli bolji rezultati.

Priprema od koje se očekivalo da će biti najefikasnija zbog najintimnijeg kontakta elektrode i membrane a samim tim i olakšanog jonskog transporta, predstavljena je plavom linijom na slici 27. Ta elektroda je pripremljena tako što je ugljenični papir (sa već deponovanim katalitičkim slojem) postavljen da pluta po rastvoru PVA i umreživača koji se suši tj. umrežava, tako da se MEA pravi istovremeno sa sintezom membrane. Na taj način je postignut odličan kontakt membrane sa katalitičkim slojem. Mogući razlog zbog kojeg se ne postižu zadovoljavajuće gustine struja je da rastvor PVA tokom sušenja, dejstvom kapilarnih sila, prodire u katalitički sloj i popunjava prazan prostor, blokirajući dotok gasova (reaktanata do katalizatora). Unapređenje ovog metoda bi se moglo postići korišćenjem viskoznijeg rastvora PVA tj. rastvora veće koncentracije.

Kada je odabran način pripreme, sve elektrode su nadalje pripremane na ovaj način, bilo za polućeliju ili gorivnu ćeliju. Određivanje optimalnog sastava katalitičkog mastila sa platinskim katalizatorom je predstavljeno na slici 28. Varirane su međusobne količine PVA, PTFE i Pt/C, menjajući hidrofilnost tj. hidrofobnost elektrode. Hidrofobni materijali kao što je PTFE, mogu služiti kao vezivo ali i da olakšaju transport gasova ka i od katalizatora. Kao što se sa slike 28 može videti, hidrofobnije elektrode postižu veće struje na datom naponu od hidrofilne, koja kao vezivo koristi PVA. Ovi rezultati idu u prilog tome da je transport gasova bio problem i kod načina pripreme, iako se očekivalo da će jonski transport kroz katalitički sloj biti ograničavajući faktor.



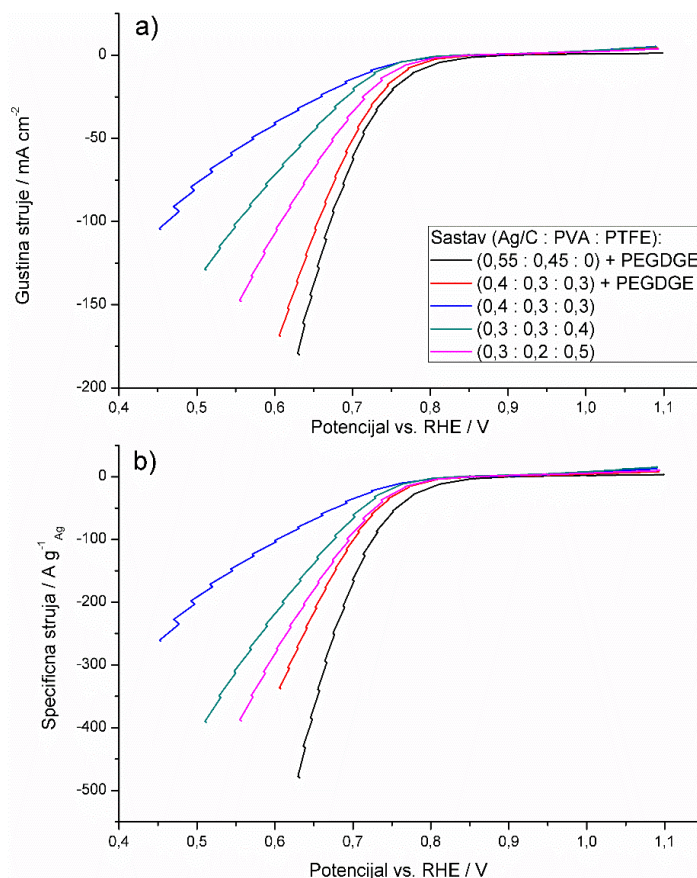
Slika 28. Određivanje optimalnog sastava elektrode sa platinskim katalizatorom. Polarizacione krive, korigovane za omski otpor ćelije, elektroda napravljenih od Pt/C, PVA i PTFE u različitim odnosima (predstavljeno u masenim procentima). Protok kiseonika (0 % relativne vlažnosti) je 10 mL min⁻¹ pri temperaturi ćelije od 25 °C.

Za razliku od elektroda napravljenih sa platinskim katalizatorom, elektrode na bazi srebra pokazuju bolju efikasnost kada su hidrofilnije (slika 29 a i b). Najveće iskorišćenje katalizatora je postignuto kada je međusobni maseni odnos Ag/C prema PVA u katalitičkom mastilu nepromenjen u odnosu na onaj koji je dobijen nakon sinteze (0,55 : 0,45). Pre nanošenja na elektrodu, u koloidnu disperziju je dodata mala količina umreživača (PEGDGE) da bi se PVA u katalitičkom sloju umrežio i imao ulogu veziva, ali i nosača za elektrolit. Odnos umreživača prema PVA je nekoliko puta manji nego u membrani da se ne bi formirala gusta mreža koja bi otežala transport gasa. Činjenica da elektroda pripremljena iz katalitičkog mastila, dobijenog direktno iz sinteze, značajno pojednostavljuje i ubrzava proces pripreme elektrode. Usled nemogućnosti da se uvek identična količina katalizatora nanese na elektrodu,

predstavljen je i grafik specifične struje u funkciji potencijala gde je spec. struja jednaka izmerenoj struji podeljenoj sa masom srebra u elektrodi. Vidi se da ove krive prate isti trend. U slučaju kada u elektrodi nema umreživača, bitno je dodati više PTFE. Bitniji je kao vezivo nego što doprinosi hidrofobnosti, jer kada ima umreživača ista elektroda pokazuje bolju aktivnost za redukciju O_2 (slika 29).

U razvoju elektroda gorivnih ćelija, težnja je da iskorišćenje katalizatora bude što veće. Merilo katalitičkog iskorišćenja je specifična struja na datom naponu. U nekim slučajevima se teži da struja po jedinici površine elektrode bude veća, makar to zahtevalo da iskorišćenje katalizatora ne bude maksimalno npr. kada je katalizator jeftin u odnosu na ostale komponente gorivne ćelije, pa je ekonomičnije upotrebljavati veću količinu katalizatora i dobiti veće snage po jednoj ćeliji, jer se time dobija na uštedi u pogledu broja komponentata.

Na slici 30 su predstavljene specifične struje i gustine struja za tri elektrode sa različitim količinama srebra. Vidi se da sa porastom količine srebra na elektrodi sa 0,185 mg na 0,22 mg raste i gustina struje elektrode, dok sa daljim porastom na 1 mg, gustina struje ostaje približno ista. Najčešći razlog dostizanja granične struje sa količinom je debljina katalitičkog sloja. Elektrode sa većom količinom katalizatora imaju veću aktivnu površinu za reakciju, ali zbog veće debljine sloja put reaktanata i produkata (jona,



Slika 29. Određivanje optimalnog sastava elektrode sa srebrnim katalizatorom. Gustina struje i specifična struja u funkciji potencijala korigovanog za omni otpor elektrolita. Međusobni odnos komponentata je predstavljen masenim udelima. Protok kiseonika (0 % relativne vlažnosti) je 10 mL min^{-1} pri temperaturi ćelije od $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

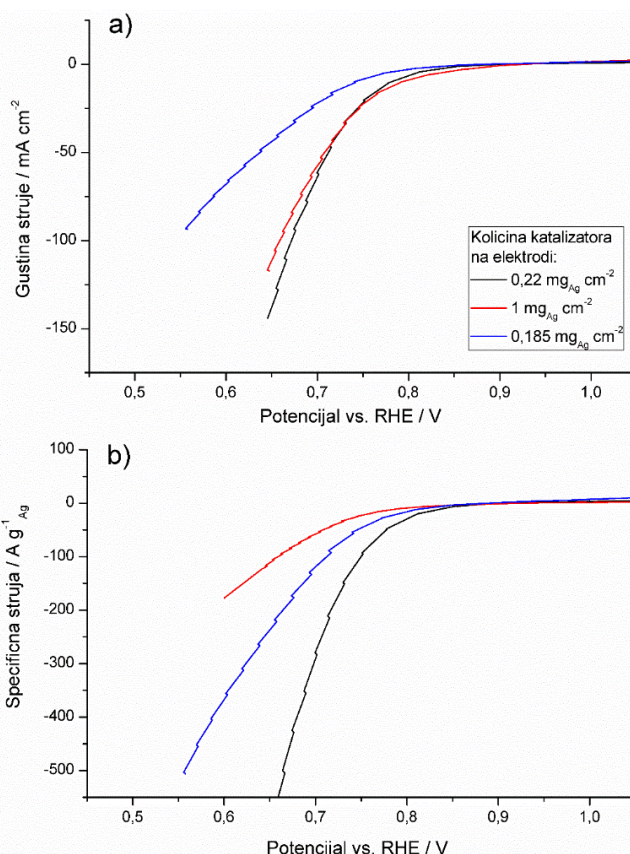
gasova i vode) je duži, te su otpori (omski i difuzioni) koji uzrokuju pad napona veći. Balans između debljine sloja i količine katalizatora u elektrodi se uglavnom određuje eksperimentalno, mada je poznato da se kod slojeva debljine preko desetak mikrona počinju javljati negativni efekti [65].

5.3.1.2. Predviđanje performansi gorivnih ćelija

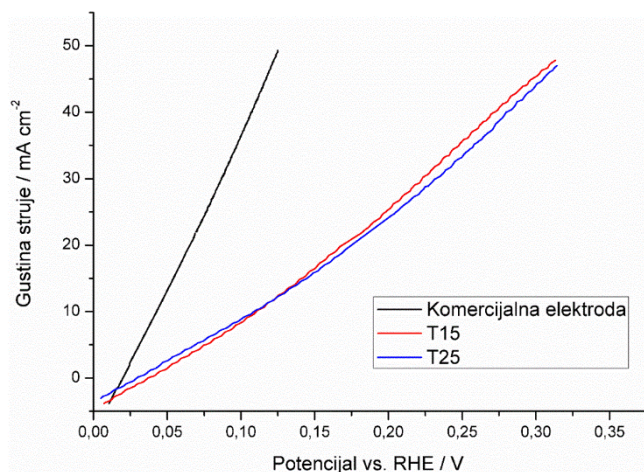
Promenom gasa kojim se napaja radna elektroda polućelije može se testirati aktivnost iste elektrode za različite reakcije. Na primer, elektrode koje su do sada ispitivane, ispitivane su u pogledu aktivnosti za redukciju kiseonika tj. katodu gorivne ćelije. Kada bi se umesto kiseonika, elektroda

napajala vodonikom, mogla bi se odrediti njena efikasnost u pogledu oksidacije vodonika tj. kao anode vodonične gorivne ćelije. Znajući polarizacione krive katode i anode i omski otpor elektrolita, koji je lako odrediti eksperimentalno, moguće je predvideti polarizacionu krivu i performanse gorivne ćelije, sastavljene od ispitivanih elektroda. U tom smislu se ovakva polućelija može koristiti, pored brze optimizacije pojedinačnih elektroda, i za predviđanje efikasnosti gorivne ćelije, ali i dijagnostifikovanje problematičnih komponenata.

Poznato je da je reakcija oksidacije vodonika veoma brza na platinskim katalizatorima [66], za razliku od redukcije kiseonika i da zato u gorivnim ćelijama postoji veoma mali pad napona na anodi u poređenju sa onim na katodi. Međutim, oksidacija vodonika na platinskim elektrodama koje su testirane u ovom radu odvija se nešto sporije u odnosu



Slika 30. Određivanje optimalne količine srebrnog katalizatora u elektrodi. Gustina struje i specifična struja u funkciji potencijala korigavonog za omski otpor elektrolita. Protok kiseonika (0 % relativne vlažnosti) je 10 mL min⁻¹ pri temperaturi ćelije od 25 °C.



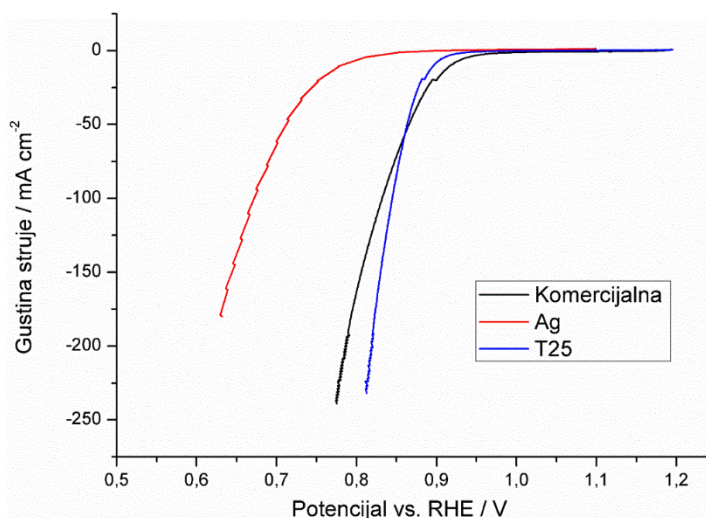
Slika 31. Reakcija oksidacije vodonika na tri različite platinske elektrode, komercijalnoj (crna linija), T15 (crvena linija) i T25 (plava linija). Polarizacione krive, korigavone za omski otpor elektrolita, snimane su u polučeliji sa PVA/KOH elektrolitom na temperaturi od 25 °C. Protok vodonika (0 % relativne vlažnosti) je 20 mL min⁻¹.

na to kako je predstavljeno u literaturi (slika 31), iako je jedna od ispitivanih elektroda komercijalna sa količinom platine od 0,3 mg cm⁻². S obzirom da reakcija oksidacije H₂ tj. anoda gorivne ćelije nije u fokusu ovog rada, a da će se ista vodonična elektroda upotrebljavati u kombinaciji i sa platinskim i sa srebrnim katodama, moguće je uporediti ove katode međusobno.

Pored komercijalne elektrode, ispitivane su i dve platinske

elektrode sa slike 28 sa masenim odnosom Pt/C prema PTFE od 75 : 25 (elektroda T25) i 85 : 15 (elektroda T15), koje su pokazale najbolje efikasnosti u pogledu redukcije O₂. I u ovom slučaju, one međusobno pokazuju sličnu aktivnost. Njihove gustine struja u pogledu oksidacije vodonika su manje u odnosu na komercijalnu elektrodu, ali su im i količine katalizatora dva do tri puta manje, tako da im i specifične struje imaju približne vrednosti.

Na slici 32 su prikazane polarizacione krive redukcije kiseonika elektroda koje su pokazale najveće aktivnosti, jedne platinske (75 mas.% Pt/C : 25 mas.% PTFE) i jedne srebrne (55 mas.% Ag/C : 45 mas.% PVA). Takođe, ispitana je redukcija O₂ i na komercijalnoj platinskoj elektrodi (crna linija). Može se videti da u



Slika 32. Reakcija redukcije kiseonika na dve platinske i jednoj srebrnoj elektrodi (A2). Polarizacione krive, korigavone za omski otpor elektrolita, snimane su u polučeliji sa PVA/KOH elektrolitom na temperaturi od 25 °C, pri protoku vodonika (0 % relativne vlažnosti) od 20 mL min⁻¹.

pogledu gustine struja, komercijalna elektroda ispoljava sličnu aktivnost platinskoj elektrodi pripremljenoj u ovom radu. Međutim, s obzirom da sadrži tri puta veću količinu Pt, njena specifična aktivnost će biti oko tri puta niža, čime je potvrđeno da su sastav i način pripreme elektroda optimizovani na odgovarajući način.

Kada se uporede aktivnosti srebrne i platinskih elektroda, vidi se da redukcija na srebru počinje na većim nadnaponima i da na 100 mA cm^{-2} ima 150 mV veći nadnapon. Takvo ponašanje je i bilo očekivano, jer je poznato da se redukcija kiseonika na srebru odvija za $100 \text{ mV} - 150 \text{ mV}$ većim nadnaponima nego na platini [45]. Kasnije će biti pokazano kako će se to odraziti na snagu gorivne ćelije.

Kada su poznate polarizacione krive redukcije kiseonika i oksidacije vodonika određenih elektroda, moguće je predvideti polarizacionu krivu gorivne ćelije koja bi bila napravljena od istih elektroda (slika 33). Pored potencijala na katodi, E_c , i anodi, E_a , neophodno je znati i omski otpor ćelije, r , u kome dominira otpor elektrolita. Njega je moguće odrediti eksperimentalno, impedansnom spektroskopijom, što i jeste učinjeno u slučajevima kada su konstruisane gorivne ćelije. Za sada je pretpostavljeno nekoliko različitih vrednosti otpora (slika 33b). Potencijali, E_c i E_a , se određuju sa katodne i anodne polarizacione krive (slika 33a). Napon gorivne ćelije pri određenoj struji dobija se kada se od potencijala na katodi oduzme potencijal na anodi i pad napona kroz elektrolit, ΔU_Ω , pri istoj struji:

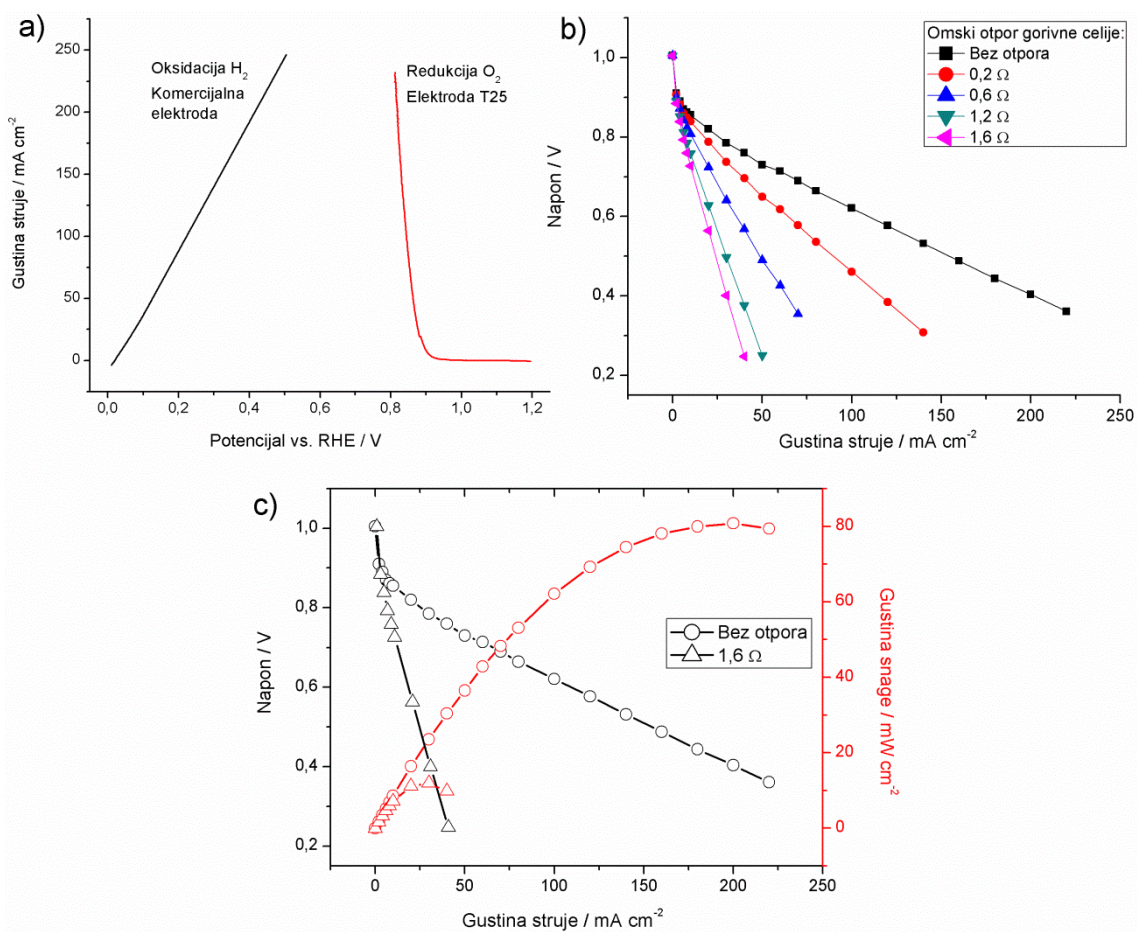
$$U = E_c - E_a - \Delta U_\Omega \quad (42)$$

što se dalje može napisati kao:

$$U = E_c - E_a - i \cdot r \quad (43)$$

Na taj način dobijene su polarizacione krive hipotetičkih gorivnih ćelija koje bi bile sastavljene od komercijalne platinske anode i T25 katode (slika 33c). Na slici 33 pod c, prikazane su polarizacione krive (i na osnovu njih izračunate gustine snaga) ovih ćelija, u slučaju kada bi unutrašnji omski otpor ćelije bio $1,6 \Omega$ i kada bi bio 0Ω . Prvo što se može uočiti je velika razlika u snagama tj. evidentan je uticaj otpora membrane na smanjenje performansi gorivne ćelije. Drugo, ako se posmatra samo gustina snage hipotetičke ćelije bez otpora, vidi se da su njene vrednosti manje od eksperimentalno

dobijenih ćelija u literaturi [67]. Postoje dva razloga za takvo ponašanje. Jedan je taj što je anodna reakcija sporija i stvara veći nadnapon nego što bi trebalo, a drugi je taj da je u ovom radu vršena optimizacija specifične snage tj. težnja za što većom efikasnošću po masi katalizatora, a ne po površini elektrode. Kada se gustina snage na maksimumu krive na slici 33c podeli sa masom katalizatora na katodi, dobija se specifična snaga od oko $0,8 \text{ kW g}^{-1}$, što je vrednost koja odgovara i specifičnim snagama alkalnih gorivnih ćelija sa platinom [68].

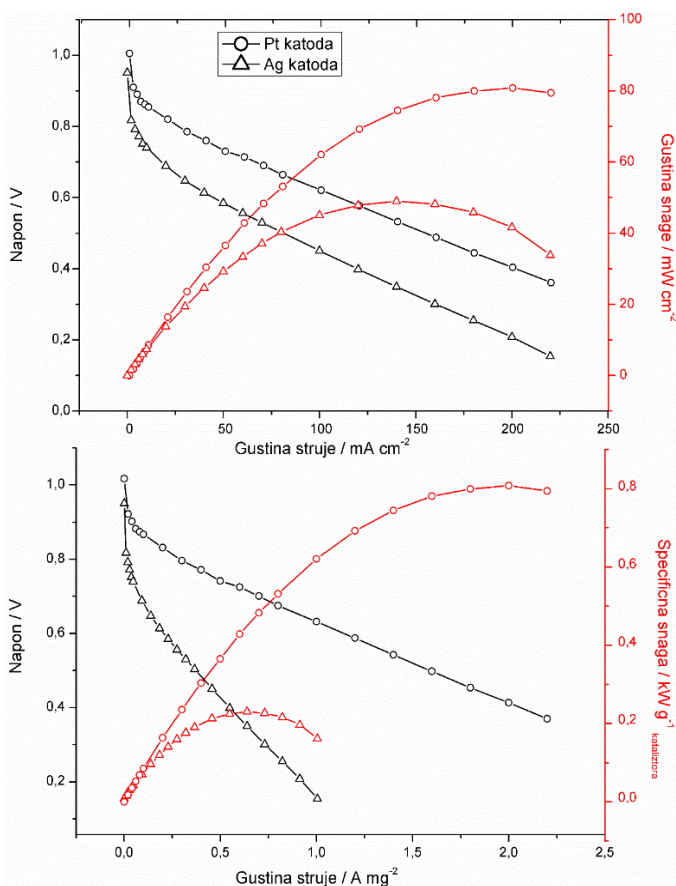


Slika 33. Određivanje polarizacione krive gorivne ćelije na osnovu izmerenih polarizacionih krivih za redukciju O₂ i oksidaciju H₂ u polućeliji (a). Kriva za oksidaciju vodonika je računski ekstrapolisana do 0,5 V. Izračunate su polarizacione krive gorivne ćelije, sastavljene od T25 katode i komercijalne platinske elektrode kao anode, kada bi njen omski otpor imao vrednosti između 0,2 Ω i 1,6 Ω (b). Gustine snage ćelije kada ne bi imala otpor i sa otporom od 1,6 Ω (c).

Na isti način određeni su polarizaciona kriva, gustine snaga i specifične snage gorivne ćelije koja bi bila sastavljena od komercijalne anode na bazi Pt/C (ista elektroda kao i prethodnom slučaju) i katode na bazi srebra. Izračunate krive su predstavljene zajedno, radi poređenja, sa izračunatim krivama gorivne ćelije napravljenih sa platinskom

katodom (slika 34). Maksimalna gustina snage srebrne ćelije ima za oko 40 % do 50 % nižu vrednost u odnosu na platinsku, dok je specifična snaga srebrne ćelije oko 4 puta manja. Slabije performanse gorivnih ćelija na bazi srebra su očekivane, jer srebro pokazuje slabiju aktivnost za redukciju O_2 . Na gornjem grafiku slike 34 vidi se kako se sporija kinetika srebrne gorivne ćelije odražava na njene performanse. Evidentno je da postoji veći pad napona u oblasti malih struja (kinetički region), a da sa daljim povećanjem struje polarizaciona kriva srebrne ćelije paralelno prati krivu platinske ćelije. S obzirom da su anodne elektrode u obe ćelije iste, a i otpor elektrolita je međusobno jednak ($r=0$), može se zaključiti da je srebrni katalizator na katodi uzročnik pada napona u kinetičkom regionu polarizacione krive.

Pogodno je analizirati gorivne ćelije na ovakav način, jer su one komplikovani sistemi kod kojih postoji mnogo različitih faktora koji mogu uticati na njihove performanse a čiji se doprinosi često ne mogu razdvojiti. Pomoću merenja u polućeliji, kao što je pokazano, mogu se razlikovati uticaji pojedinačnih komponenti, a sama merenja su jednostavnija i brža, uz utrošak manje količine materijala. To pruža mogućnosti za detaljniju analizu gorivnih ćelija i za detektovanje komponenti koje su najveći uzročnici pada napona ćelije. Moguće je i snimati polarizacione krive elektroda (sa različitim katalizatorima, katalitičkim nosačima, difuzionim slojevima ili katalitičkim slojevima različitih struktura itd.) i za katodne i za anodne reakcije i praviti svojevrsnu bazu podataka, na osnovu koje se mogu modelovati I/U krive gorivnih ćelija. Takođe,



Slika 34. Poređenje modelovanih polarizacionih krivih gorivnih ćelija sa katodama na bazi srebra i platine. Na gornjoj slici su snage i struje izražene po jedinici površine elektrode, a na donjoj po jedinici mase katalizatora.

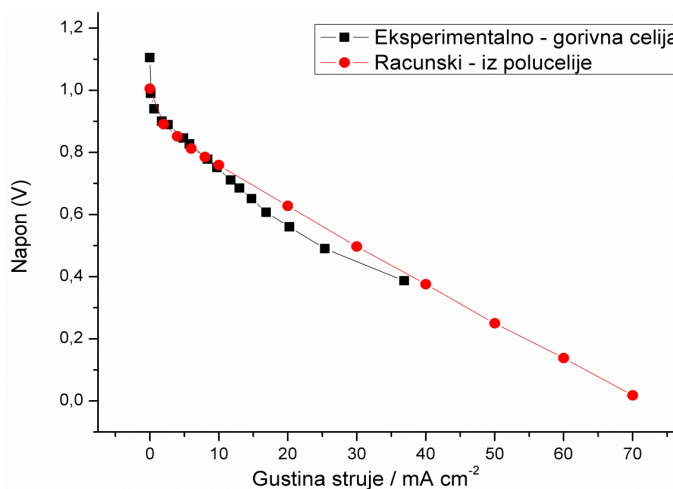
polućelija pruža mogućnosti i za fundamentalna ispitivanja katalitičkih ili gasno-difuzionih slojeva. Naravno, da bi sve to bilo moguće, neophodno je da su merenja pouzdana tj. da su uslovi u kojima se elektroda nalazi u polućeliji što približniji onima u gorivnoj ćeliji, o čemu će više reči biti u narednom poglavlju.

5.3.2. Ispitivanje rada gorivne ćelije

Da bi se proverila pouzdanost računski dobijenih I/U krivih gorivnih ćelija, napravljena je gorivna ćelija od identičnih elektroda i snimljena polarizaciona kriva pri identičnim uslovima (slika 35). Upoređivanjem sa odgovarajućom računski-dobijenom krivom, može se videti da postoji značajno slaganje. Malo odstupanje koje se javlja na oko 0,5 V je posledica osetljivosti ćelije na promenu spoljašnjih parametara. Ovo slaganje je dobra indikacija da polućelija tehnički simulira uslove gorivne ćelije za pojedinačne elektrode. Međutim, zarad potpune provere neophodno je merenje ponoviti još nekoliko puta i to sa različitim elektrodama i ako za tim postoji potreba, modifikovati ćeliju.

Treba napomenuti da je pre konstrukcije stabilnih gorivnih ćelija sa repetabilnim polarizacionim krivama (kao što je ova slici 35), bilo nekoliko neuspešnih pokušaja koje valja pomenuti zbog tehničkih i drugih problema koji su tom prilikom prevaziđeni.

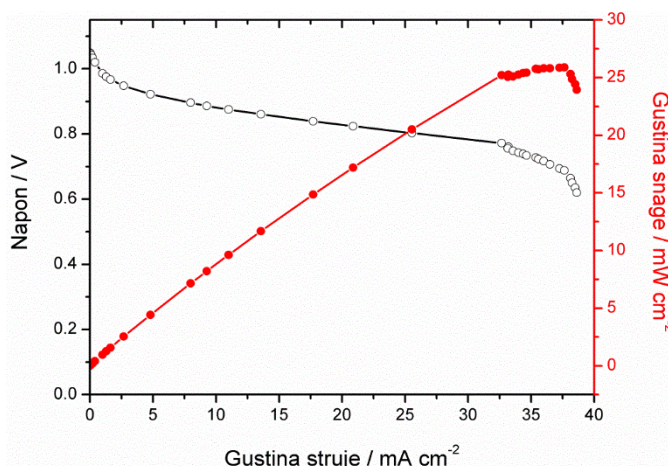
Zaključeno je da zaptivna sredstva na bazi acetata (silikon) nije preporučljivo upotrebljavati, jer tokom



Slika 35. Poređenje polarizacionih krivih eksperimentalne gorivne ćelije sastavljene od komercijalne Pt-anode i T25 katode (crna linija) i računski dobijene krive na osnovu merenja istih elektroda u polućeliji (crvena linija). Snimanje polarizacionih krivih u obe ćelije je vršeno na temperaturi od 25 °C, pri napajanju suvim gasovima.

sušenja dovode do potpunog isušivanja membrane (naročito ako su u kontaktu sa membranom), što smanjuje njenu jonsku provodljivost za nekoliko redova veličine. Umesto toga korišćena je silikonska guma debljine 0,3 mm. Nakon ove promene, dobijene su zadovoljavajuće gustine struja na datim naponima, međutim one su bile nestabilne sa vremenom. Jedna takva polarizaciona kriva (slika 36), koja iako pokazuje

veliku gustinu snage na naponu od 0,8 V, nije mogla biti ponovljena, sa istom ćelijom. Razlog tome je mešanje H₂ i O₂ u ćeliji. Iako membrana koja je korišćena, PVA/PEGDGE, nije značajnije propusna za gasove, ispostavilo se da zbog njene strukture i slabe adhezivnosti između membranske površine i drugih materijala, gas prolazi



Slika 36. *I-U* kriva gorivne ćelije sa PVA/PEGDGE membranom i komercijalnim 40% Pt/C katalizatorom i na anodi i na katodi.

između njene površine i zaptivnog sredstva, prodirući do druge elektrode. Jedan od „simptoma“ koje su pokazivale takve ćelije je nestabilnost napona otvorenog kola, što je karakteristično za ćelije kod kojih dolazi do mešanja gasova. Zato su u svim narednim merenjima korišćene membrane dobijene radiolitičkim putem, čime je ovaj problem rešen, a gorivne ćelije pokazivale stabilne i repetabilne polarizacione krive.

Gorivne ćelije efikasnije rade na povišenoj temperaturi, zbog brže kinetike, a ovde je odabrana temperatura od 60 °C. Ukoliko se na toj temperaturi ćelija snabdeva suvim gasovima iz boce, voda iz elektrolita tj. iz PVA matriksa bi intenzivno isparavala i time smanjivala jonsku provodljivost. S obzirom da je membrana debljine 100 μm – 200 μm, u kratkom vremenskom intervalu bi došlo do smanjenja provodljivosti za više redova veličine i do nepovratnog oštećenja membrane. Zato je neophodno odrediti relativnu vlažnost gasova, pritisak i stehiometrijski koeficijent tj. protok gasova pri kojima gasovi neće isušivati membranu, a imaće kapacitet da odnesu višak vode koja se formira na anodi. U daljim merenjima primenjeni su tačno određeni uslovi, koji su određeni računskim putem, iako se oni često određuju eksperimentalno.

Stehiometrijski gledano, na dva formirana elektrona, na anodi nastaju dva molekula H₂O, dok na katodi jedan molekul H₂O izreaguje (jednačine 2 i 3). Zato je na katodi bitno da voda ne isparava, pa je relativna vlažnost je podešena da bude 100 %, tj. parcijalni pritisak vodene pare na ulazu u katodu da bude jednak naponu pare elektrolita (6 M rastvor KOH). Da bi se održala konstantna količina vode u ćeliji, neophodno je da

na anodi polovina od stvorene količine vode ispari. Višak vode koja se kumulativno stvara na anodi (u odnosu na katodu), a nije isparila, difuzijom će se transportovati do katode. Formula koja omogućava da se odrede uslovi gasa na katodi PEM ćelije, da bi se održala konstantna količina vode u ćeliji, izvedena je u udžbeniku Larminie-a i Dicks-a [15]. Služeći se tom logikom, ovde je izvedena formula za anodu alkalne gorivne ćelije, koja polazi od toga da je odnos parcijalnog pritiska vodene pare, $p_{\text{H}_2\text{O},\text{izlaz}}$ i ukupnog pritiska na izlazu anode, p_{izlaz} , proporcionalan odnosu izlaznog molarnog protoka vodene pare (ulazne, $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}}$ i one koja se formira na anodi, $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{form}}$) i zbiru molarnih protoka $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}}$, $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{form}}$ i neizreagovalog H_2 , $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{neizr}}$, na izlazu anode:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{izlaz}}}{p_{\text{izlaz}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{form}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{form}} + \dot{n}_{\text{H}_2,\text{neizr}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} + \frac{I}{2F}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} + \lambda \frac{I}{2F}} \quad (44)$$

Slično važi i za odnos parcijalnog pritiska vodene pare, $p_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}}$ i ukupnog pritiska, p_{ulaz} , na ulazu u anodu:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}}}{p_{\text{ulaz}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} + \dot{n}_{\text{H}_2,\text{ulaz}}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}}}{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} + \lambda \frac{I}{2F}} \quad (45)$$

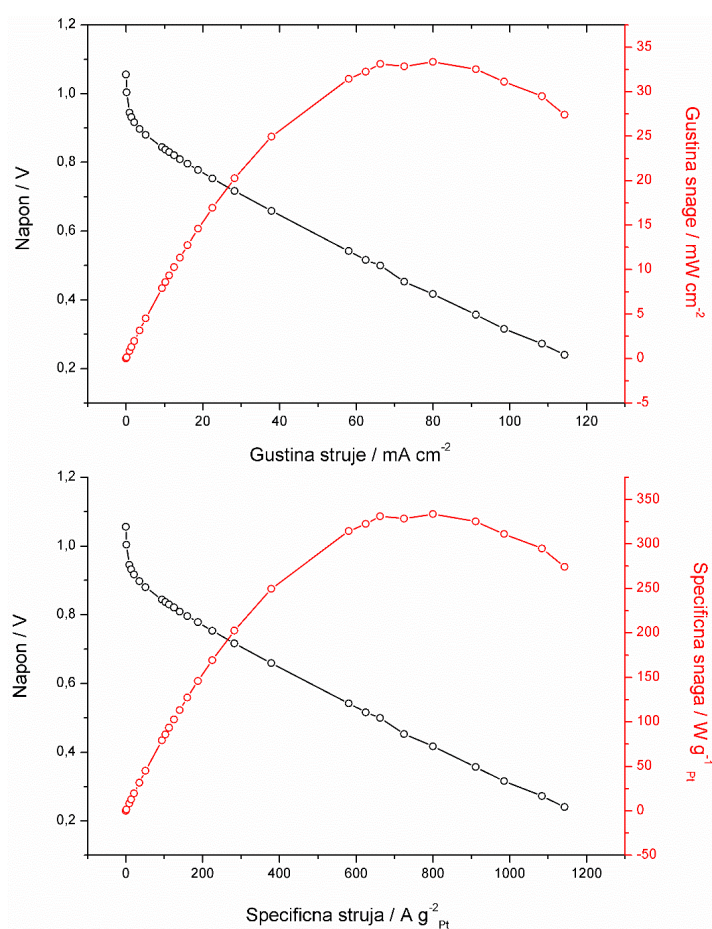
Prema Faradejevima zakonima elektrolize, broj molova H_2 koji je izreagovao u jedinici vremena može se izraziti preko jačine struje, I : $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{izreag}} = I/2F$. Na osnovu toga može se odrediti molarni protok ulaznog vodonika, $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ulaz}} = \lambda I/2F$, dok se molarni protok neizreagovalog H_2 , $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{neizr}} = (\lambda - 1)I/2F$, može dobiti iz $\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ulaz}} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{izreag}} + \dot{n}_{\text{H}_2,\text{neizr}}$. S obzirom da se na anodi potrošnjom jednog mola H_2 , nagradi 2 mol H_2O , brzina stvaranja vode jednaka je I/F . Međutim pošto je u računskom modelu pretpostavljeno da polovina od stvorene količine vode ispari, onda je $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{form}} = I/2F$, što je i ubačeno u jednačinu 44. Posledice toga su da će ulazni i izlazni pritisak na anodi alkalne ćelije biti isti, $p_{\text{izlaz}} = p_{\text{ulaz}}$, jer je odnos delioca u jednačinama 44 i 45 jednak jedinici. Kombinacijom jednačina 44 i 45 i uvrštanjem ove jednakosti i sređivanjem, dobija se krajnje jednostavan izraz:

$$p_{\text{H}_2\text{O},\text{ulaz}} = \frac{\lambda \cdot p_{\text{H}_2\text{O},\text{izlaz}} - p_{\text{izlaz}}}{\lambda - 1} = \frac{\lambda \cdot p_{\text{zas,KOH}}(T) - p_{\text{izlaz}}}{\lambda - 1} \quad (46)$$

u kome se svi parametri mogu eksperimentalno meriti i kontrolisati ili izračunati. U idealnom slučaju, izlazni H₂ bi trebalo da ima relativnu vlažnost od 100 %. Ako je na izlazu previše suv (manji od 100 %) znači da i dalje ima kapaciteta da primi vodene pare i da je vršio intenzivno isparavanje vode na anodi. Sa druge strane ako je rel. vlažnost veća od 100 %, znači da će se dešavati kondenzacija. Da bi izlazna rel. vlažnost H₂ bila 100 %, neophodno je da parcijalni pritisak vodene pare na izlazu, $p_{\text{H}_2\text{O,izlaz}}$, bude jednak naponu pare elektrolita (6 M rastvor KOH), $p_{\text{zas,KOH}}(T)$, na određenoj temperaturi (u ovom slučaju je to 60 °C). Ispunjavanjem ovog uslova tj. zamenom poznate vrednosti $p_{\text{zas,KOH}}(T)$ u jednačinu 46, variraju se λ , p_{izlaz} i $p_{\text{H}_2\text{O,ulaz}}$. Sve

vrednosti koje imaju fizičkog smisla dolaze u obzir, a među njima, odabran je onaj skup vrednosti koji je mogao eksperimentalno da se meri i kontroliše na najjednostavniji način (vrednosti parametara navedene su u Eksperimentalnom delu).

Pri ovim uslovima snimljene su polarizacione krive dve različite gorivne ćelije, jedne na bazi srebra i druge na bazi platine, radi ispitivanja mogućnosti upotrebe srebra kao katodnog materijala gorivne ćelije. Kao što je opisano u Eksperimentalnom delu, napravljene su od istih komponenti, sem katoda, koje su na bazi Ag/C katalizatora u jednoj, i na



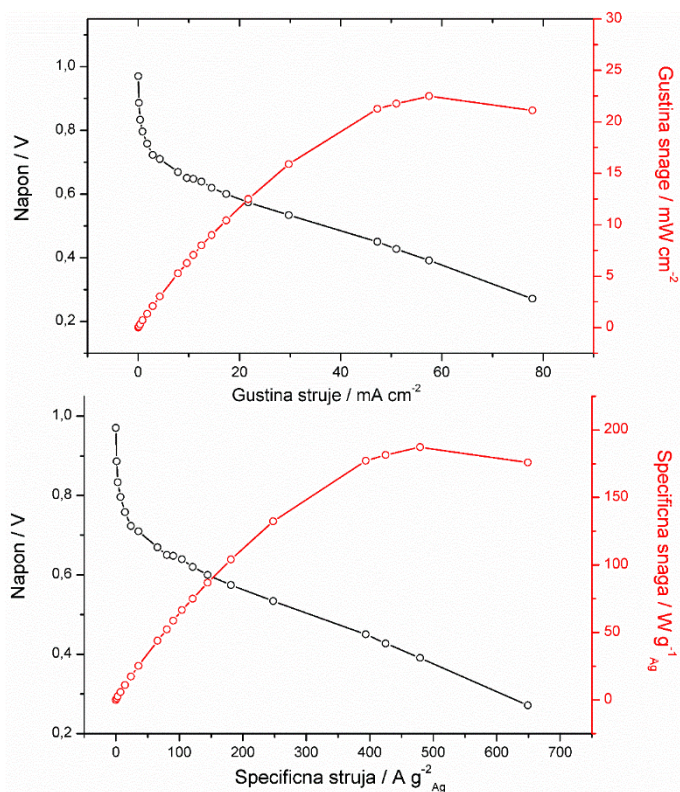
Slika 37. Polarizacione krive, gustine snaga i specifične snage gorivne ćelije sa platinskom katodom (T25, 0,1 mg Pt cm⁻²) i komercijalnom anodom (0,3 mg Pt cm⁻²) snimane na temperaturi od 60 °C. Na katodi je zapreminski protok O₂ 10 cm³ min⁻¹ sa relativnom vlažnošću od 100 %. Anoda je napajana vodonikom zapreminskog protoka 140 cm³ min⁻¹ i relativne vlažnosti 60 %. Izlazni nadpritisaci na katodi i anodi su 0,1 bar i 0,2 bar, respektivno.

bazi Pt/C katalizatora u drugoj ćeliji. Njihove performanse su prikazane na slikama 37 i 38.

Snimljene su polarizacione krive i na osnovu njih izračunate gustine snaga i specifične snage koje postižu svoje maksimalne vrednosti na određenim naponima. Maksimalne

specifične snage i gustine snaga su oko 180 W g^{-1} i 22 mW cm^{-2} za ćeliju sa srebrnim katalizatorom i 350 W g^{-1} i 35 mW cm^{-2} za onu sa platinskim katalizatorom. Dobijene snage, očekivano, imaju niže vrednosti u odnosu na one dobijene merenjima u polućeliji (sa slike 34) zbog otpora elektrolita koji tamo nije uračunat. Vrednosti snaga eksperimentalne i modelovane ćelije, sa srebrnom katodom, su relativno bliske

zato što je izmereni omski otpor gorivne ćelije samo $0,1 \Omega$ (izmereno metodom impedansne spektroskopije na naponu otvorenog kola gor. ćelije). Sa druge strane eksperimentalna gorivna ćelija sa platinom poseduje omski otpor od $1,2 \Omega$, te zato njene performanse odstupaju značajnije. Iako su u obe ćelije korišćene membrane dobijene na isti način, postoji velika razlika u unutrašnjem otporu, što se može pripisati slabijem kontaktu membrane i elektroda unutar platinske ćelije ili upotrebi komada membrane koji lokalno ima manju provodljivost (isečenog od većeg komada dobijenog nakon zračenja). Na primer, poznato je da delovi gela po obodu imaju manju provodljivost zbog slabije umreženosti.



Slika 38. Polarizacione krive, gustine snaga i specifične snage gorivne ćelije sa srebrnom katodom (A_2 , $0,12 \text{ mg Ag cm}^{-2}$) i komercijalnom anodom ($0,3 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) snimane na temperaturi od $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Na katodi je zapreminski protok O_2 $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ sa relativnom vlažnošću od 100% . Anoda je napajana vodonikom zapreminskog protoka $140 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ i relativne vlažnosti 60% . Izlazni nadpritisaci na katodi i anodi su $0,1 \text{ bar}$ i $0,2 \text{ bar}$, respektivno.

Međusobni odnos snaga eksperimentalnih ćelija, platinske i srebrne, trebalo bi da bude sličan odnosu snaga modelovanih ćelija sa platinskom i srebrnom katodom, sa slike 34. Eksperimentalna gorivna ćelija sa srebrom ima za 35 % manju maksimalnu gustinu snage i upola manju spec. snagu od platinske ćelije. Kod modelovanih ćelija, ova razlika je veća, a uzrok tome leži u različitim unutrašnjim otporima eksperimentalnih ćelija tj. većem otporu platinske ćelije. Upravo u tome se ogleda prednost ispitivanja u polućeliji, u kojoj je lakše ostvariti identične uslove u različitim merenjima i dobiti pouzdanije rezultate. Ono što je bilo karakteristično kod modelovanih ćelija, a može se uočiti i kod eksperimentalnih, je veći pad napona u kinetičkom regionu polarizacione krive srebrne ćelije, zbog slabijih katalitičkih svojstava srebra.

Maksimalne specifične snage vodoničnih alkalnih gorivnih ćelija sa srebrnim katalizatorima na katodi, koje se istražuju u literaturi [67,69], variraju između 40 W g^{-1} i 300 W g^{-1} i imaju nekoliko puta nižu vrednost od maksimalne specifične snage gorivnih ćelija sa platinskim katalizatorima [68]. Dobijene specifične snage i platinske i srebrne gorivne ćelije u ovom istraživanju su, kao što se može videti, u skladu sa literaturnim podacima, što pokazuje da je iskorišćenje katalizatora sasvim zadovoljavajuće. Najveće iskorišćenje katalizatora je dobijeno pri malim količinama katalizatora na elektrodi, a to je uzrokovalo da gustine snaga imaju niže vrednosti u odnosu na literaturne podatke.

6. Zaključci

U poslednjem poglavlju razvijen je efikasan metod za određivanje optimalnog sastava i strukture katalitičkih slojeva elektroda gorivnih ćelija. Metod uključuje upotrebu specijalno dizajnirane polućelije u kojoj su ispitivane elektrode na bazi srebra i platine. Na osnovu merenja je utvrđeno da se ovaj metod može pouzdano koristiti i za modelovanje polarizacionih krivih i određivanje snaga gorivnih ćelija, ali i za detektovanje komponenti koje uzrokuju pad performansi. Pokazano je da se ovakvim merenjima, elektrode mogu optimizovati za kraće vreme i uz utrošak manje količine katalizatora u odnosu na merenja u gorivnim ćelijama.

Napravljene su i gorivne ćelije od sintetisanih katalizatora i membrana i njihove performanse upoređene sa gorivnim ćelijama zasnovanim na platinskom, komercijalnom katalizatoru. Rezultati merenja i u gorivnoj ćeliji i u polućeliji su pokazali da srebro može da zameni platinu na katodi gorivne ćelije uz gubitke gustine snage od 40 % i specifične snage do 4 puta. Uzimajući u obzir da je cena srebra oko 60 puta niža od cene platine, može se zaključiti da će gorivne ćelije sastavljene od jeftinijih i dostupnijih katalizatora imati veći potencijal za širu primenu od onih baziranih na platinskim katalizatorima.

Literatura

- [1] U.S. Energy Information Agency. International Energy Outlook 2013. doi:EIA-0484(2013).
- [2] The State of Food Insecurity in the World: Meeting the 2015 international hunger targets: taking stock of uneven progress. 2015. doi:I4646E/1/05.15.
- [3] World Wildlife Fund. Living Planet Report 2014.
- [4] NASA. Dostupno na: <https://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2003/1023esuice.html>.
- [5] Our Finite World. Dostupno na: <https://ourfiniteworld.com/2011/08/11/recession-we-are-hitting-an-economic-growth-ceiling-caused-by-limited-cheap-oil/>.
- [6] Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt M, Peteves S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3797–810. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.05.027.
- [7] Braun H. The Phoenix Project - An energy Transition to Renewable Resources. Salt Lake City: Publisher Press; 1990.
- [8] School of Chemical Engineering - UNSW Australia n.d.
- [9] Miljanic SS, Maksic AD, Lausevic Z V. Isotope Effects in: a) Catalytic Generation of Hydrogen from Sodium Tetrahydridoborate and b) Oxydation of hydrogen in Fuel Cells. *CI&CEQ* 2005;1:124–8.
- [10] Miljanić Š. Some Isotope Aspects of a Hydrogen Energy Concept. *Trans Adv Res* n.d.;7:26–9.
- [11] Perry ML, Fuller TF. A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century. *J Electrochem Soc* 2002;149:S59. doi:10.1149/1.1488651.
- [12] Barbir F. *Pem Fuel Cells - Theory and Practice*. 2nd ed. 2013. doi:10.1016/B978-0-12-387710-9.01001-8.
- [13] Energy USD of. *Fuel Cell Technologies Market Report 2014*. 2014.
- [14] EG&G Technical Services I. *Fuel Cell Handbook*. vol. 7 Edition. Morgantown: 2004.
- [15] Larminie J, Dicks A. *Fuel Cell Systems Explained*. Second Edi. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2003.
- [16] O'Hayre R, Cha S-W, Colella W, Prinz FB. *Fuel Cell Fundamentals*. 2nd Editio. John Wiley and Sons; 2009.
- [17] Carrette L, Friedrich K A, Stimming U. *Fuel Cells - Fundamentals and Applications*. *Fuel Cells* 2001;1:5–39. doi:10.1002/1615-6854(200105)1:1<5::AID-FUCE5>3.0.CO;2-G.
- [18] Coqueret X, Sabharwal, S, Zaman, H K, Czechowska-Biskup, R., Wach R, Rosiak J, Phillips G. *Polymers 2. Introduction to Radiation Chemistry of Polymers*.
- [19] Draganic IG, Draganic ZD. *The Radiation Chemistry of Water*. vol. 26. New York: Academic Press; 1971.
- [20] Sonntag C. Free-radical-induced chain scission and cross-linking of polymers in aqueous solution—an overview. *Radiat Phys Chem* 2003;67:353–9. doi:10.1016/S0969-806X(03)00066-5.
- [21] Belloni J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis. *Catal Today* 2006;113:141–56. doi:10.1016/j.cattod.2005.11.082.
- [22] Krklješ a., Nedeljković JM, Kacarevic-Popovic ZM. Fabrication of Ag-PVA hydrogel nanocomposite by γ -irradiation. *Polym Bull* 2007;58:271–9. doi:10.1007/s00289-006-0593-4.
- [23] Saion E, Gharibshahi E, Naghavi K. Size-controlled and optical properties of monodispersed silver nanoparticles synthesized by the radiolytic reduction method. *Int J Mol Sci* 2013;14:7880–

96. doi:10.3390/ijms14047880.
- [24] Temgire MK, Joshi SS. Optical and structural studies of silver nanoparticles. *Radiat Phys Chem* 2004;71:1039–44. doi:10.1016/j.radphyschem.2003.10.016.
- [25] Krstic J, Spasojevic J, Radosavljevic A, Siljegovic M, Kacarevic-Popovic Z. Optical and structural properties of radiolytically in situ synthesized silver nanoparticles stabilized by chitosan/poly(vinyl alcohol) blends. *Radiat Phys Chem* 2014;96:158–66. doi:10.1016/j.radphyschem.2013.09.013.
- [26] McLean G. An assessment of alkaline fuel cell technology. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:507–26. doi:10.1016/S0360-3199(01)00181-1.
- [27] Ni M, Leung MKH, Leung DYC. Technological development and prospect of alkaline fuel cells 2006:1–7.
- [28] Sheibley DW, Manzo MA, Gonzalez-Sanabria. *Journal of Electrochemical Society* 1983:255–259.
- [29] Hsu L-C, Sheibley DW. Inexpensive cross-linked polymeric separators made from water-soluble polymers 1982:251–4. doi:10.1149/1.2123807.
- [30] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J Memb Sci* 2011;377:1–35. doi:10.1016/j.memsci.2011.04.043.
- [31] Qiao J, Fu J, Lin R, Ma J, Liu J. Alkaline solid polymer electrolyte membranes based on structurally modified PVA/PVP with improved alkali stability. *Polymer (Guildf)* 2010;51:4850–9. doi:10.1016/j.polymer.2010.08.018.
- [32] Philipp WH, Hsu L-C. Three methods for in situ cross-linking of polyvinyl alcohol films for application as ion-conducting membranes in potassium hydroxide electrolyte. *NASA Technical Paper, Issue 1407 (April 1979)*
Dostupno na: <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19790012957.pdf> (pristupljeno Marta 2015. god)
- [33] Jen MY, Hung ZW, Chun CY. Modification and characterization of semi-crystalline poly(vinyl alcohol) with interpenetrating poly(acrylic acid) by UV radiation method for alkaline solid polymer electrolytes membrane. *J Memb Sci* 2008;322:74–80. doi:10.1016/j.memsci.2008.05.035.
- [34] Huang CC, Liu YL, Pan WH, Chang CM, Shih CM, Chu HY, et al. Direct borohydride fuel cell performance using hydroxide-conducting polymeric nanocomposite electrolytes. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2013;51:1779–89. doi:10.1002/polb.23250.
- [35] Lue SJ, Pan WH, Chang CM, Liu YL. High-performance direct methanol alkaline fuel cells using potassium hydroxide-impregnated polyvinyl alcohol/carbon nano-tube electrolytes. *J Power Sources* 2012;202:1–10. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.10.091.
- [36] Nikolic VM, Krkljes A, Popovic ZK, Lausevic Z V., Miljanic SS. On the use of gamma irradiation crosslinked PVA membranes in hydrogen fuel cells. *Electrochem Commun* 2007;9:2661–5. doi:10.1016/j.elecom.2007.08.022.
- [37] Peppas N a, Merrill EW. Development of semicrystalline poly(vinyl alcohol) hydrogels for biomedical applications. *J Biomed Mater Res* 1977;11:423–34. doi:10.1002/jbm.820110309.
- [38] Brunetti A, Fontananova E, Donnadio A, Casciola M, Di Vona ML, Sgreccia E, et al. New approach for the evaluation of membranes transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2012;205:222–30. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.108.
- [39] Iulianelli a., Gatto I, Trotta F, Biasizzo M, Passalacqua E, Carbone a., et al. Electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for PEM fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:551–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.115.
- [40] Kudo K, Ishida J, Syuu G, Sekine Y, Ikeda-Fukazawa T. Structural changes of water in poly(vinyl alcohol) hydrogel during dehydration. *J Chem Phys* 2014;140. doi:10.1063/1.4862996.
- [41] Allebrod F, Chatzichristodoulou C, Mollerup PL, Mogensen MB. Electrical conductivity measurements of aqueous and immobilized potassium hydroxide. *Int J Hydrogen Energy*

- 2012;37:16505–14. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.088.
- [42] Gilliam RJ, Graydon JW, Kirk DW, Thorpe SJ. A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:359–64. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.062.
- [43] Gilman JW, VanderHart D, Kashiwagi T. Thermal Decomposition Chemistry of Poly (vinyl alcohol). *Fire Polym II Mater Test Hazard Prev ACS* 1995;599:161.
- [44] Xiao S, Huang RYM, Feng X. Preparation and properties of trimesoyl chloride crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. *J Memb Sci* 2006;286:245–54. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.042.
- [45] Spendelov JS, Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:2654–75. doi:10.1039/b703315j.
- [46] Fazil a., Chetty R. Synthesis and Evaluation of Carbon Nanotubes Supported Silver Catalyst for Alkaline Fuel Cell. *Electroanalysis* 2014;26:2380–7. doi:10.1002/elan.201400246.
- [47] Demarconnay L, Coutanceau C, Léger JM. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts - Effect of the presence of methanol. *Electrochim Acta* 2004;49:4513–21. doi:10.1016/j.electacta.2004.05.009.
- [48] Garcia AC, Gasparotto LHS, Gomes JF, Tremiliosi-Filho G. Straightforward Synthesis of Carbon-Supported Ag Nanoparticles and Their Application for the Oxygen Reduction Reaction. *Electrocatalysis* 2012;3:147–52. doi:10.1007/s12678-012-0096-z.
- [49] Guo J, Hsu A, Chu D, Chen R. Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions. *J Phys Chem C* 2010;114:4324–30. doi:10.1021/jp910790u.
- [50] Cheng Y, Li W, Fan X, Liu J, Xu W, Yan C. Modified multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle composite catalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline solution. *Electrochim Acta* 2013;111:635–41. doi:10.1016/j.electacta.2013.08.034.
- [51] Guo J, Zhou J, Chu D, Chen R. Tuning the electrochemical interface of Ag/C electrodes in alkaline media with metallophthalocyanine molecules. *J Phys Chem C* 2013;117:4006–17. doi:10.1021/jp310655y.
- [52] Pasqualetti AM, Olu P-Y, Chatenet M, Lima FHB. Borohydride Electrooxidation on Carbon-Supported Noble Metal Nanoparticles: Insights into Hydrogen and Hydroxyborane Formation. *ACS Catal* 2015;5:2778–87. doi:10.1021/acscatal.5b00107.
- [53] Boskovic I, Mentus S V., Pjesic M. Electrochemical behavior of an Ag/TiO₂ composite surfaces. *Electrochim Acta* 2006;51:2793–9. doi:10.1016/j.electacta.2005.07.054.
- [54] Salomé S, Rego R, Oliveira MC. Development of silver-gas diffusion electrodes for the oxygen reduction reaction by electrodeposition. *Mater Chem Phys* 2013;143:109–15. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.08.026.
- [55] Tammeveski L, Erikson H, Sarapuu A, Kozlova J, Ritslaid P, Sammelseig V, et al. Electrocatalytic oxygen reduction on silver nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in alkaline solution. *Electrochem Commun* 2012;20:15–8. doi:10.1016/j.elecom.2012.04.003.
- [56] Lacconi GI, Gioda a. S, Macagno V a. Enhancement of the rate of the hydrogen evolution reaction on polycrystalline silver in alkaline solutions. *Electrochim Acta* 1985;30:211–5. doi:10.1016/0013-4686(85)80084-0.
- [57] Hepel M. Study of the Initial Stages of Anodic Oxidation of Polycrystalline Silver in KOH Solutions. *J Electrochem Soc* 1984;131:1288–94. doi:10.1149/1.2115808.
- [58] Savinova ER, Zemlyanov D, Pettinger B, Scheybal a., Schlögl R, Doblhofer K. On the mechanism of Ag(111) sub-monolayer oxidation: A combined electrochemical, in situ SERS and ex situ XPS study. *Electrochim Acta* 2000;46:175–83. doi:10.1016/S0013-4686(00)00571-5.
- [59] Jovic B, Jovic V. Electrochemical formation and characterization of Ag₂O. *J Serbian Chem Soc* 2004;69:153–66. doi:10.2298/JSC0402153J.

- [60] Jovic B., Jovic V., Stafford G. Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions. *Electrochem Commun* 1999;1:247–51. doi:10.1016/S1388-2481(99)00049-1.
- [61] Gasteiger H a, Ross PN. Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskPt(hkl) Studies. *J Phys Chem* 1996;100:6715–21. doi:10.1021/jp9533382.
- [62] Blizanac, B B; Ross, Philip N; Marković NM. Oxygen Reduction on Silver Low-Index Single-Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Rotating Ring DiskAg(hkl) Studies. *J Phys Chem B* 2006;110:4735–41. doi:10.1021/jp056050d.
- [63] Sepa D, Vojnovi M, Damjanovict a. Oxygen Reduction at Silver Electrodes In Alkaline Solutions. *Electrochim Acta* 1970;15:1355–66. doi:10.1016/0013-4686(70)80055-X.
- [64] Ohyama J, Okata Y, Watabe N, Katagiri M, Nakamura A, Arikawa H, et al. Oxygen reduction reaction over silver particles with various morphologies and surface chemical states. *J Power Sources* 2014;245:998–1004. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.034.
- [65] Mayrhofer KJJ, Strmcnik D, Blizanac BB, Stamenkovic V, Arenz M, Markovic NM. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts. *Electrochim Acta* 2008;53:3181–8. doi:10.1016/j.electacta.2007.11.057.
- [66] Rheinländer PJ, Herranz J, Durst J, Gasteiger HA. Kinetics of the Hydrogen Oxidation/Evolution Reaction on Polycrystalline Platinum in Alkaline Electrolyte Reaction Order with Respect to Hydrogen Pressure. *J Electrochem Soc* 2014;161:F1448–57. doi:10.1149/2.0501414jes.
- [67] Poynton SD, Kizewski JP, Slade RCT, Varcoe JR. Novel electrolyte membranes and non-Pt catalysts for low temperature fuel cells. *Solid State Ionics* 2010;181:219–22. doi:10.1016/j.ssi.2009.01.019.
- [68] Zhao Y, Yu H, Yang D, Li J, Shao Z, Yi B. High-performance alkaline fuel cells using crosslinked composite anion exchange membrane. *J Power Sources* 2013;221:247–51. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.08.053.
- [69] Zeng L, Zhao TS, An L. A high-performance supportless silver nanowire catalyst for anion exchange membrane fuel cells. *J Mater Chem A* 2015;3:1410–6. doi:10.1039/C4TA05005C.

Prilozi

Biografija autora

Ivan Stoševski je rođen 12.01.1988. godine u Negotinu.

Obrazovanje

2003 – 2007: Gimnazija "Negotinska gimnazija", Negotin, smer: prirodno-matematički.

2007 – 2011: Osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Tema diplomskog rada: *Izotopska analiza deuterijuma u vodoniku, vodi i jedinjenjima rastvorljivim u vodi putem laserske spektroskopije.*

2011 – 2012: Master studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Tema master rada: *Vodonična PEM gorivna ćelija: Karakterizacija Pt/C katalizatora u tankom filmu i uticaj na ponašanje u MEA.*

2012 - Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Istraživačko iskustvo

1.11.2013 – Istraživač-pripravnik na Fakultetu za fizičku hemiju; angažovan na projektu: III45014 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS.

13.11.2015 – Istraživač-saradnik na Fakultetu za fizičku hemiju angažovan na projektima: (i) III45014 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS i (ii) **NATO-Science for Peace and Security (SPS) Programme**, Projekt G4925 - "DURAPEM - Novel Materials for Durable Proton Exchange Membrane Fuel Cells".

Bibliografija

M21 Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. I. Stoševski, J. Krstić, J. Milikić, B. Šljukić, Z. Kačarević-Popović, S. Mentus, i Š. Miljanić. Energy_2016, 101:79-90, doi: [10.1016/j.energy.2016.02.003](https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.003).
2. I. Stoševski, J. Krstić, N. Vokić, M. Radosavljević, Z. Kačarević Popović i Š. Miljanić. Energy 2015; 90:595–604, doi: 10.1016/j.energy.2015.07.096.

M34 Saopštenje sa međunarodnog skupa, štampano u izvodu

1. I. Stoševski, J. Krstić, N. Vokić, Z. Kačarević Popović, S. Mentus i Š. Miljanić. Fuel Cells 2014 Science and Technology – A Grove Fuel Cell Event, April 2014, Amsterdam, The Netherlands, Poster Session P58.

M53 Radovi u časopisu nacionalnog značaja

1. I. Stoševski, J. Krstić, N. Vokić, Z. Kačarević Popović i Š. Miljanić. Tehnika, 69(2) (2014) 190-195, doi: [10.5937/tehnika1402190S](https://doi.org/10.5937/tehnika1402190S).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Иван Стошевски

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Водонична алкална горивна ћелија са мембраном од поливинил алкохола и сребрним катализатором

- 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, _____

Иван Стошевски

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Иван Стошевски

Број уписа _____

Студијски програм _____

Наслов рада: **Водонична алкална горивна ћелија са мембраном од поливинил алкохола и сребрним катализатором**

Ментор: др Шћепан Миљанић, редовни професор

Потписани: Иван Стошевски

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:

Водонична алкална горивна ћелија са мембраном од поливинил алкохола и сребрним катализатором

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 умножавање, 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 умножавање, 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 умножавање, 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 умножавање, 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 умножавање, 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 умножавање, 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.