

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Gvozden S. Tasić

Primena novih katodnih materijala za izdvajanje
vodonika dobijenih elektrohemijским taloženjem Ni
i Co sa Mo i W i ispitivanje uticaja mikrotalasnog
polja na njihova fizičko-hemijska svojstva

Doktorska disertacija

Beograd, 2013.

Mentor

Prof. dr Dragomir Stanisavljev,
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije

1. dr Milica Marčeta Kaninski,
viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“
2. prof. dr Vladimir Jović,
naučni savetnik Instituta za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u
Beogradu.
3. dr Igor Pašti,
docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Dobrodošla na svet, Leno.

Veliku zahvalnost na pomoći i usmeravanju mog rada, dugujem dr Vladimiru Joviću. Njegovi saveti, strpljenje i razumevanje za neizbežne greške u radu i veliki broj postavljenih pitanja, bili su ključni za uspešnu izradu ove disertacije.

Prof. dr Dragomiru Stanisavljevu zahvaljujem se pre svega na uvođenju u oblast primene mikrotalasa u elektrolizi, kao i na nebrojenim savetima i sugestijama koje su pomogle da ova disertacija dobije svoj konačni oblik.

Dr Milici Marčeti Kaninski, zahvaljujem se na pomoći u osmišljavanju eksperimenata i interpretaciji rezultata iz oblasti in situ aktivacije, kao i logističkoj podršci i obezbeđivanju neophodnih uslova i sredstava za obavljanje svih eksperimenata prikazanih u ovom radu. Njeno razumevanje i podrška za mene su uvek bili motiv više za bolji i brži rad.

Za pomoć u izvođenju pojedinih eksperimenata i analizi rezultata dugujem zahvalnost mojim kolegama i saradnicima, Vladimiru Nikoliću, dr Urošu Lačnjevcu i dr Igoru Paštiju, kao i članovima vodonične grupe, Laboratorije za fizičku hemiju u Institutu „Vinča“.

Naravno, moj rad ne bi bio ni približno uspešan da nije podrške moje voljene supruge Marijane.

Primena novih katodnih materijala za izdvajanje vodonika dobijenih elektrohemijским taloženjem Ni i Co sa Mo i W i ispitivanje uticaja mikrotalasnog polja na njihova fizičkohemijсka svojstva

Rezime

Fosilnih goriva, trenutno osnovnog svetskog energenta, ima sve manje. Pored toga, njihova upotreba je praćena emisijom gasova staklene bašte, pre svega ugljen dioksidom, zagađenjem životne sredine i pojavom globalnog zagrevanja. Kako su potrebe za energijom sve veće, u svetu se intenzivno radi na razvoju energetskeг sistema zasnovanih na tzv. obnovljivim izvorima energije (Sunce, vetar, biomasa, itd). Upotreba ovih energenata postavlja pitanje medijuma za skladištenje energije, transport i efikasnu upotrebu na mestima značajno udaljenim od ovih tzv. primarnih izvora energije. Vodonik je trenutno najbolji kandidat za funkciju ovakvog medijuma u svim budućim energetskeг konceptima.

Budućnost ekonomije zasnovane na vodoniku u velikoj meri zavisi od cene vodonika na svetskom tržištu, tj. od njegove jeftine, efikasne i dovoljno brze proizvodnje. Trenutno se preko 90% vodonika dobija iz fosilnih goriva, pre svega procesom reforminga zemnog gasa vodenom parom. Kao pandan ovom procesu sve više se razvijaju i komercijalizuju metode elektrolize vode, među kojima prednjaći alkalna elektroliza, kao ekološki prihvatljive alternative koja omogućava upotrebu obnovljivih izvora u procesu proizvodnje ovog energenta.

Alkalna elektroliza zahteva upotrebu električne energije te je stoga skupa, neefikasna (oko 40% u odnosu na primarnu energiju) i spora metoda dobijanja vodonika. Jedan od načina za povećanje efikasnosti ovog procesa je razvoj novih elektrokatalitičkih materijala čijom bi se upotrebom smanjio nadnapon na elektrodama. Komercijalno dostupni alkalni elektrolizeri obično imaju elektrode od niklovanog nerđajućeg čelika ili čistog nikla.

Brojerova teorija intermetalnih veza predviđa sinergetski efekat na katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika, kada se kombinuju dva *d*-metala. Legure ovog tipa mogu da pokažu aktivnost veću u odnosu na pojedinačne metale a u nekim

slučajevima i veću u odnosu na aktivnost plemenitih metala, koji su se pokazali kao najbolji katalizatori za ovu reakciju.

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost upotrebe legura na bazi kombinacije prelaznih metala Ni-W, Co-W i Ni-MoO₂ kao katoda za alkalnu elektrolizu, kao i metoda *in situ* aktivacije alkalne elektrolize jonskim aktivatorima na bazi Ni-Mo, i Co-W. Posebna pažnja je posvećena ispitivanju uticaja mikrotalasnog polja na proces elektrohemijskog kataloženja Co-W legura, njihovu morfologiju, elementarni sastav i katalitičku aktivnost.

Utvrđeno je da se primenom pomenutih jonskih aktivatora može značajno smanjiti potrošnja električne energije u procesu alkalne elektrolize. U pojedinim slučajevima i do 20 %. Elektrode dobijene elektrohemijskim kataloženjem pokazuju veću aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na čiste niklene elektrode, a utvrđeno je da aktivnost ovih elektroda zavisi od uslova elektrohemijskog taloženja (izbora taložnog kupatila, koncentracije elektroaktivnih vrsta, pH vrednosti i gustine struje taloženja). Primena mikrotalasnog polja u toku elektrohemijskog kataloženja, značajno utiče na morfologiju i elementarni sastav dobijenih elektroda, koje pokazuju neznatno poboljšanje katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika.

Ključne reči: vodonik, energija, alkalna elektroliza, elektrohemijsko kataloženje, *in situ* aktivacija, mikrotalasno polje

New Cathode Materials for Hydrogen Evolution Produced by Electrochemical Codeposition of Ni and Co with Mo and W – Influence of Microwave Radiation on their Physicochemical Properties

Abstract

Fossil fuels, as currently the world's primary energy source, are depleting. In addition, their use is accompanied by greenhouse gas emission, primarily carbon dioxide, pollution and global warming. As the world demands for energy grow, intensive efforts are put into development of energy systems based on the so-called renewable energy sources (solar, wind, biomass, etc.). The use of these energy sources raises a question of medium for storage, transport and efficient use of energy on the locations significantly distant from these so-called primary energy sources. Hydrogen is currently the best candidate for such a medium in all future energy concepts.

The future of hydrogen-based economy largely depends on the price of hydrogen in the world market, i.e. of its low-cost, fast and efficient production. Over 90% of hydrogen is currently produced from fossil fuels, mainly by steam-reforming of petroleum. As an environmentally friendly alternative to this process alkaline water electrolysis is being developed and commercialized. In addition, it gives a possibility to use renewable energy sources for hydrogen production.

Alkaline water electrolysis requires the use of electricity and therefore is expensive, inefficient (about 40% in respect to the primary energy) and slow method for hydrogen production. One of the methods to increase the efficiency of this process is the development of new electrocatalytic materials which could lower the electrode overvoltage. The electrodes of commercially available alkaline electrolysers are usually made of Ni plated stainless steel or pure nickel.

Brewer intermetallic bonding theory predicts a synergistic effect on the catalytic activity for hydrogen evolution, when combining two *d*-metals. Alloys of this type may exhibit better activity than the individual metals, and in some cases over exceed the activity of precious metals which have proven to be the best catalysts for this reaction.

This thesis examines the possibility of using alloys based on a combination of transition metals Ni-W, Co-W and Ni-MoO₂ as cathodes for alkaline electrolysis, as well as the method of *in situ* activation of alkaline electrolysis by using Ni-Mo and Co - W ionic activators. Special attention was paid to the influence of the microwave field on the electrochemical codeposition of Co-W alloys, their morphology, chemical composition and catalytic activity.

It was found that the application of ionic activators can significantly reduce energy consumption in the process of alkaline electrolysis. In some cases, this reduction goes up to 20%. Electrodes obtained by electrochemical codeposition are catalytically more active for hydrogen evolution reaction compared to pure nickel. The activity of these electrodes depends on the conditions of electrodeposition (type of electrodeposition bath, concentration of electroactive species, pH and deposition current density). Application of the microwave field in the process of electrochemical codeposition, significantly affects the morphology and chemical composition of obtained electrodes, which show a slight improvement in catalytic activity for hydrogen evolution reaction.

Keywords: hydrogen, energy, alkaline electrolysis, electrochemical codeposition, *in situ* activation, microwave radiation

Sadržaj

1. OPŠTI DEO	1
1.1. Vodonik – uloga i značaj	1
1.2. Vodonik kao energetska medijum	3
1.3. Dobijanje vodonika	4
1.4. Elektroliza vode	7
1.4.1. PEM elektrolizeri	9
1.4.2. SOEC elektrolizeri	10
1.5. Alkalni elektrolizeri	11
1.5.1. Monopolarni elektrolizeri	12
1.5.2. Bipolarni elektrolizeri	13
1.5.3. Komercijalno dostupni alkalni elektrolizeri	14
2. TEORIJSKI DEO	16
2.1. Termodinamika alkalne elektrolize	16
2.1.1. Efikasnost elektrolize	18
2.2. Tafelova analiza	19
2.3. Kinetika i mehanizam vodonične reakcije	22
2.3.1. Reakcija Folmera kao spori stupanj	24
2.3.2. Reakcija Tafela kao spori stupanj	25
2.3.3. Reakcija Hejrovskog kao spori stupanj	26
2.4. Elektrokataliza	28
2.5. <i>In situ</i> aktivacija	33
2.6. Indukovano kotaloženje	35
2.7. Uticaj mikrotalasa na elektrohemijski sistem	37
2.8. Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS)	40

2.8.1. Elementi ekvivalentnog kola	43
3. CILJ RADA	47
4. EKSPERIMENTALNI DEO	48
4.1. Elektrohemijska ćelija za ispitivanje <i>in situ</i> aktivacije	48
4.2. Ni-Mo jonski aktivatori	50
4.3. Co-W jonski aktivatori.....	50
4.4. Elektrohemijska merenja	51
4.5. Elektrohemijsko taloženje legura Ni i W	54
4.6. Elektrohemijsko taloženje legura Co i W	56
4.7. Elektrohemijsko taloženje legura Co i W u mikrotalasnom polju.....	57
4.8. Elektrohemijsko taloženje Ni-MoO ₂ prevlaka.....	58
5. REZULTATI I DISKUSIJA.....	61
5.1. <i>In situ</i> aktivacija alkalne elektrolize <i>j.a.</i> na bazi Ni i Mo	61
5.2. <i>In situ</i> aktivacija alkalne elektrolize <i>j.a.</i> na bazi Co i W	70
5.3. Ni-W katode za alkalnu elektrolizu	77
5.4. Co-W katode za alkalnu elektrolizu.....	85
5.5. Uticaj mikrotalasnog polja na taloženje i aktivnost CoW legura	92
5.6. Ni-MoO ₂ katode za alkalnu elektrolizu	97
6. Zaključak	103
6.1. <i>In situ</i> aktivacija.....	103
6.2. Indukovano kotaloženje	105
6.3. Efekat mikrotalasnog polja	106
7. LITERATURA	108
8. PRILOZI.....	115
Prilog 1. Polarizacione krive Ni-W elektroda za HER u 6M KOH.....	115

Prilog 2. Polarizacione krive Co-W elektroda za HER u 6M KOH	116
Prilog 3. Polarizacione krive Co-W elektroda dobijenih elektrohemijским taloženjem u mikrotalasnom polju za HER u 6M KOH	117
Prilog 4a. SEM fotografije površine ispitanih Ni-W elektroda	118
Prilog 4b. SEM fotografije poprečnog preseka ispitanih Ni-W elektroda, na uvećanju ×400	121
Prilog 5. SEM fotografije površine ispitanih Co-W elektroda	122
Prilog 6. SEM fotografije površine ispitanih CoW elektroda dobijenih elektrohemijским kotaloženjem u MT polju	125

1. OPŠTI DEO

1.1. Vodonik – uloga i značaj

Vodonik je prvi, najlakši i najjednostavniji hemijski element u periodnom sistemu. Smatra se da ga je otkrio britanski naučnik Henri Kevendiš 1766. godine u eksperimentima sa metalima i hloridnom kiselinom. Hemijski simbol vodonika je H i vodi poreklo od njegovog grčkog imena *hidrogen* što znači „onaj koji gradi vodu“.

Njegova specifičnost proizilazi iz činjenice da se atom sastoji od samo jednog protona i jednog elektrona smeštenog u 1s orbitali koja je, s obzirom da je najbliža jezgri, energetska vrlo stabilna. Shodno tome u teorijskoj fizici i hemiji predstavlja bazni model – element.

U hemijskom pogledu vodonik pokazuje formalnu sličnost i sa alkalnim metalima (jedan valentni elektron, oksidacioni broj 1) i sa halogenim elementima (oksidacioni broj -1). Može se svrstati i u prvu i u sedamnaestu grupu periodnog sistema elemenata. U prvu grupu se može svrstati jer ima 1s elektron i gradi katjon H^+ , ali sa druge strane nije metal i ne reaguje sa vodom. U sedamnaestu grupu se može svrstati jer je nemetal i gradi dvoatomni molekul, ali nije naročito reaktivan i retko gradi anjon H^- .

Vodonik je najzastupljeniji element u kosmosu. Oko 75% barionske materije čini upravo vodonik[1]. Veoma je rasprostranjen i na Zemlji, sastavni je deo mnogih organskih jedinjenja, kiselina i baza, a između ostalog sa kiseonikom gradi vodu pa je zato njegov direktni uticaj na život na Zemlji od ogromne važnosti.

Osim stabilnog izotopa 1H – *protijum*, postoje još dva: $^2H=D$ (*deuterijum*) i $^3H=T$ (*tricijum*) koji je radioaktivan. Relativne atomske mase ova tri izotopa stoje u odnosu 1:2:3 što je jedinstven primer u periodnom sistemu. Njegovi izotopi i izotopski efekti često služe kao moćno oružje u dijagnostici pojedinih procesa u hemiji, biologiji, medicini, hidrologiji, meteorologiji, zaštiti okoline, itd. [2].

Vodonik je pri normalnim uslovima dvoatomski gas bez boje, mirisa i ukusa. Veza H – H u molekulu vodonika H_2 je veoma jaka, kovalentna veza, čija je energija 436 KJmol^{-1} i zbog toga nije naročito aktivan. Ova veza je jača od svih ostalih veza koje

gradi vodonik osim O – H veze u molekulu vode [3]. U Tabeli 1 dati su fizičko-hemijski parametri vodonika.

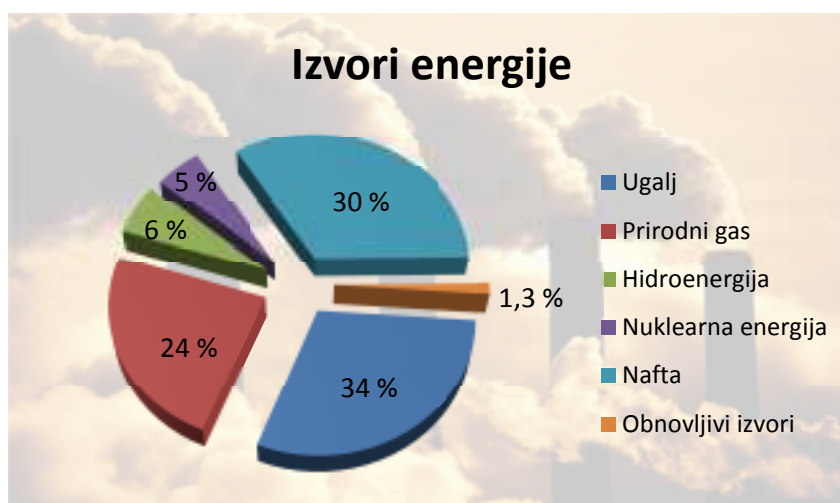
Tabela 1. Fizičko-hemijska svojstva vodonika

Svojstvo	Vrednost	Svojstvo	Vrednost
Simbol	H	Tačka samozapaljivanja (°C)	535,5
Atomski broj	1	Elektronska konfiguracija	1s ¹
Relativna atomska masa	1,00794	Masena magnetna susceptibilnost	-2,48×10 ⁻⁸
Gustina (gdm ⁻³) na 0°C i 1,013 bar	0,0899	Molarna magnetna susceptibilnost	-4,99×10 ⁻¹¹
Tačka topljenja (K)	14,01	Zapreminska magnetna susceptibilnost	-2,23×10 ⁻⁹
Tačka ključanja (K)	20,28	Zastupljenost u svemiru (%)	75
Kritična temperatura (K)	32,97	Zastupljenost u Suncu (%)	75
Kritični pritisak (MPa)	1,293	Zastupljenost u meteoritima (%)	2,4
Toplota isparavanja (kJmol ⁻¹)	0,452	Zastupljenost u Zemljinoj kori (%)	0,15
Toplotni kapacitet pri konstantnom pritisku i 298K (kJ·kg ⁻¹ K ⁻¹)	14,3	Zastupljenost u okeanima (%)	11
Toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini i 1,013 bar (kJ·kg ⁻¹ K ⁻¹)	10,2	Zastupljenost u ljudskom telu (%)	10
Adijabatski koeficijent	7/5	Atomski poluprečnik (pm)	53
Koeficijent toplotne provodljivosti (W·m ⁻¹ K ⁻¹)	0,1805	Kovalentni radijus (pm)	37
Koeficijent toplotne provodljivosti u odnosu na vazduh	7,3	Van der Valsov radijus (pm)	120
Indeks prelamanja svetlosti	1,000132	Granice zapaljivosti u vazduhu (% zapr.)	4 – 75
Brzina zvuka (m·s ⁻¹)	1270	Granice zapaljivosti u kiseoniku (% zapr.)	4 – 95
Valenca	1	Granice eksplozivnosti u vazduhu (% zapr.)	18 – 60
Elektronegativnost	2,2	Granice eksplozivnosti u kiseoniku (% zapr.)	15 – 90
Afinitet prema elektronu (kJ·mol ⁻¹)	72,8	Energija jonizacije (kJ·mol ⁻¹)	1312

Praktični značaj vodonika za život ljudi je ogroman. Može da se koristi i kao hemikalija i kao energent. Upotrebljava se u naftnoj industriji u procesima hidroalkilacije i hidrokrekinga, u prehrambenoj industriji u procesu hidrogenacije i proizvodnji margarina, u hemijskoj industriji u procesu proizvodnje amonijaka, kao redukciono sredstvo za preradu metalnih ruda, kao sredstvo za hlađenje u pojedinim mašinskim postrojenjima itd.

1.2. Vodonik kao energetski medijum

Više od 90% svetskih potreba za energijom se dobija iz tzv. fosilnih goriva: nafte, uglja i zemnog gasa (slika 1).



Slika 1. Učešće primarnih izvora u svetskoj proizvodnji energije

Iako trenutno najjeftiniji i najzastupljeniji izvor energije, fosilna goriva imaju nekoliko ozbiljnih nedostataka. Pre svega spadaju u neobnovljive izvore energije, njihova količina na zemlji je ograničena i procenjuje se da će doći do njihove potpune eksploatacije u narednih 50 do 100 godina. Osim toga, njihova upotreba je praćena emisijom gasova staklene bašte (GSB), pre svega ugljen dioksidom, zagađenjem životne sredine i pojavom globalnog zagrevanja. Upotreba ovih goriva lagano vodi ka globalnoj ekološkoj katastrofi. S toga ne čude sve veća ulaganja u razvoj sistema zasnovanih na obnovljivim izvorima energije kao što su energija sunca, vetra, vode, biomase itd.

Međutim, upotreba ovih energenata postavlja pitanje medijuma za skladištenje energije, transport i efikasnu upotrebu na mestima značajno udaljenim od ovih tzv. primarnih izvora energije. Vodonik je trenutno najbolji kandidat za funkciju ovakvog medijuma u svim budućim enegretskim konceptima. Lako ga je proizvesti procesom elektrolize vode, skladištiti na različite načine, npr. u bocama pod pritiskom, transportovati, a neophodna energija se na mestu upotrebe može dobiti njegovim direktnim sagorevanjem u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem i toplotnim turbinama ili upotrebom u gorivnim ćelijama, sistemima koji pretvaraju hemijsku energiju vodonika direktno u električnu.

Upotreba vodonika kao nosioca energije bi omogućila da se centralizovano snabdevanje energijom iz tradicionalnih elektrocentrala preko kompleksne elektrodistribucione mreže u budućnosti zameni decentralizovanim snabdevanjem iz manjih uređaja koji se nalaze na ili blizu mesta potrošnje. Po ovoj koncepciji, investicioni troškovi po postrojenju su manji, kao što su manje i potrebe za transmisijom i distribucionu infrastrukturu.

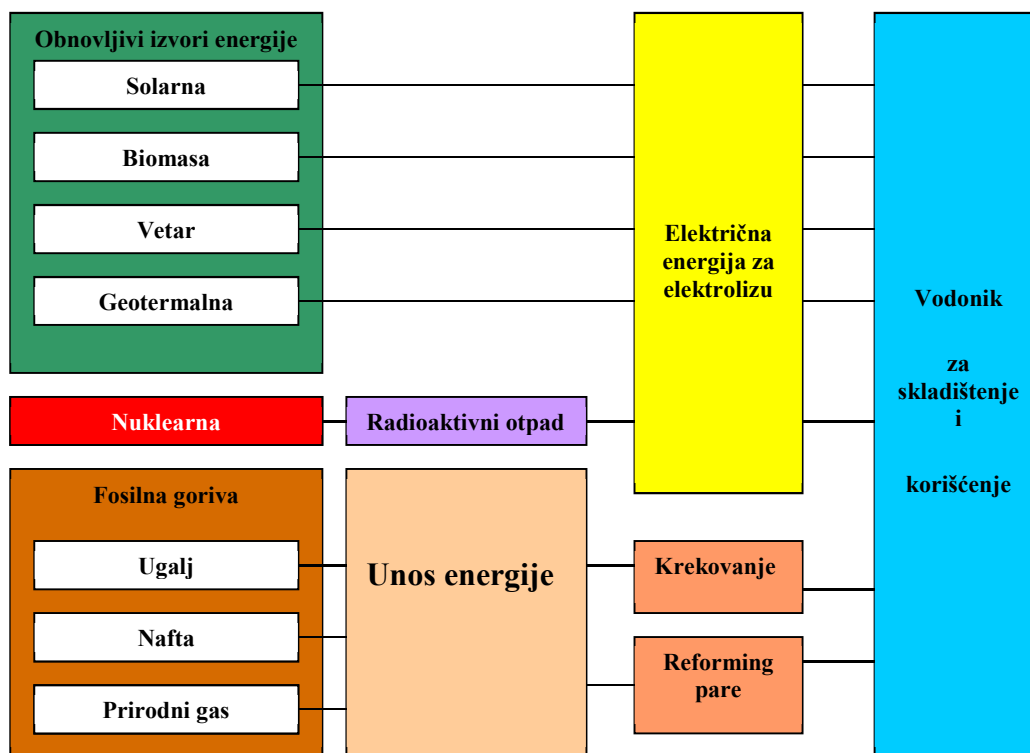
Ovakva koncepcija ekonomije zasnovane na vodoniku ima svojih nedostataka. Energijski gubici u procesu transformacije električne enerije u hemijsku energiju vodonika, a zatim nazad u električnu energiju su veliki, oko 75 – 80 %, dok su gubici prenosa električne energije kroz distribucionu mrežu negde oko 10 %. Međutim, razvojem elektrolizera i gorivnih ćelija novije generacije, mogu se prikazani gubici redukovati u značajnoj meri, dok bi i dalje bile zadržane sve pomenute prednosti primene vodonika i obnovljivih izvora energije.

Shodno navedenom, može se reći da budućnost ekonomije zasnovane na vodoniku u velikoj meri zavisi od cene vodonika na svetskom tržištu, tj. od njegove jeftine, efikasne i dovoljno brze proizvodnje da bi se zadovoljile tržišne potrebe.

1.3. Dobijanje vodonika

Vodonik se u prirodi retko nalazi kao slobodan gas i to u gornjim slojevima atmosfere, gde ga ima oko $5 \cdot 10^{-5}$ zapr. % [2], u vulkanskim gasovima i gasovima koji prate naftu. Pretežno je zastupljen u formi svojih jedinjenja: najviše u vodi, ali i u

ugljovodonicima prisutnim u nafti i naftno-rafinerijskim gasovima koji i služe kao osnovna sirovina za dobijanje vodonika.

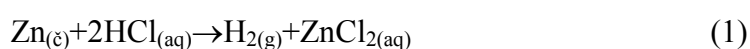


Slika 2. Šematski prikaz proizvodnje vodonika iz različitih primarnih izvora energije

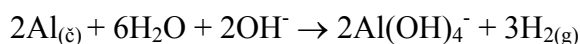
Postoji preko 90 različitih metoda za dobijanje vodonika koje se mogu svrstati u 4 kategorije na osnovu prirode samog procesa: biološke, hemijske, elektrohemijske (elektroliza vode, fotoelektrohemijska metoda, H₂S elektroliza itd.) i termalne metode [4].

Posmatrano sa tehnološkog i ekološkog aspekta, bolja klasifikacija ovih metoda je na osnovu primenjenih primarnih izvora energije i polaznih sirovina. Na slici 2 je šematski prikazano dobijanje vodonika iz različitih izvora.

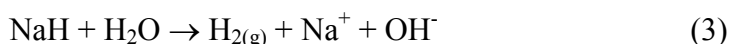
U laboratoriji vodonik se najčešće dobija hemijskim putem, reakcijom između elementarnog cinka i razblažene hlorovodonične ili sumporne kiseline:



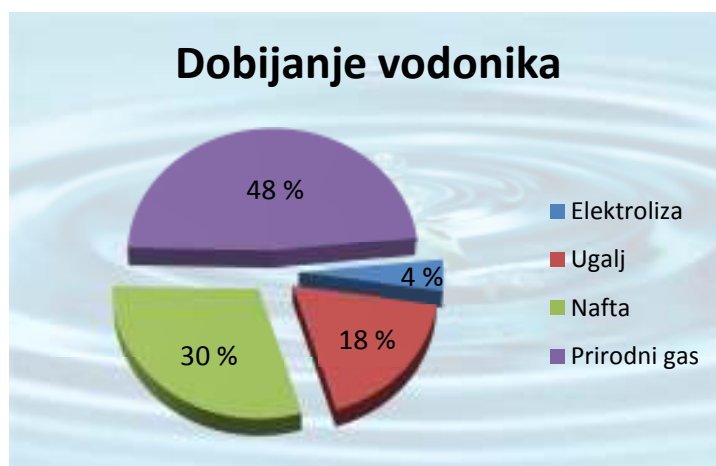
Neki metali, kao što su Al, Zn, Sn i dr., reaguju sa bazama gradeći hidroksi komplekse i vodonik:



Druga laboratorijska metoda kojom se dobija vodonik je reakcija između hidrid jona i vode gde dolazi do oksidacije jona H^- i redukcije vodonika iz vode. Za dobijanje vodonika na ovaj način, obično se koriste hidridi alkalnih i zemnoalkalnih metala:

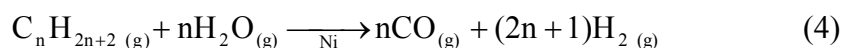


U industriji se preko 90% vodonika dobija iz fosilnih goriva (slika 3.) [5] u postupcima među kojima je najzastupljeniji **reforming zemnog gasa vodenom parom** [6,7].



Slika 3. Primena različitih sirovina za industrijsko dobijanje vodonika

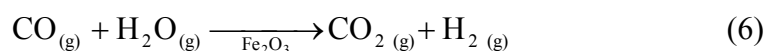
Reakcija između ugljovodonika i vodene pare se izvodi u kontrolisanim uslovima, uz prisustvo nikla kao katalizatora, a nastala smeša se naziva vodeni gas:



Ugljovodonici sa višom temperaturom ključanja takođe mogu da se koriste za dobijanje vodonika, ako se podvrgnu parcijalnoj oksidaciji. Reakcija može da se prikaže sledećom opštom jednačinom:



U oba slučaja, radi povećanja prinosa vodonika, po pravilu se vrši i dalja oksidacija CO vodom u prisustvu katalizatora:



Nastali ugljendioksid se lako uklanja iz smeše ispiranjem vodom pod pritiskom [3].

Ovaj proces dostiže enegretsku efikasnost proizvodnje od oko 70% a cena dobijenog vodonika je oko 4,5 USD po kilogramu, što ga čini najekonomičnijom metodom za proizvodnju vodonika. Ipak, ovim procesom se emituje više od 5 kg CO₂ po 1 kg H₂ ako se kao sirovina koristi metan a još i više ako se koristi zemni gas. Upotreba fosilnih goriva se, kao što je već objašnjeno, ne uklapa u koncept održivog razvoja, a težnja za prelazak na obnovljive izvore energije zahteva pronalaženje ekološki prihvatljive alternative ovom procesu [6,8]. Jedna od najznačajnijih alternativa je proces elektrolitičkog razlaganja vode.

1.4. Elektroliza vode

Dobijanje vodonika elektrolizom postiže se prolaskom jednosmerne struje kroz električno kolo koje čine dve elektrode uronjene u odgovarajući vodeni rastvor. Molekul vode se tom prilikom razlaže na kiseonik koji se izdvaja na anodi (pozitivno naelektrisanjoj elektrodi) i vodonik koji se izdvaja na katodi (negativno naelektrisanjoj elektrodi).

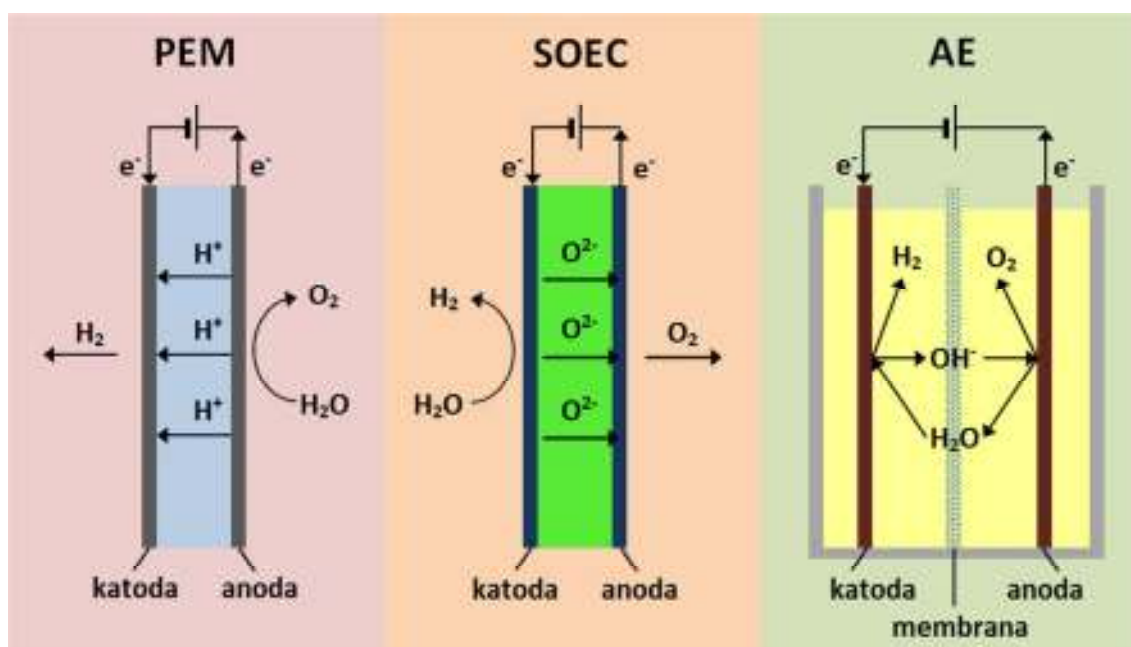
Elektroliza je metoda kojom se može dobiti čist vodonik, koji dalje može direktno, bez prečišćavanja, potrebnih kod drugih metoda za proizvodnju vodonika, da se koristi za gorivne ćelije. Takođe značajno je redukovanje ili potpuno eliminisanje zagađenja životne sredine ako se za sam proces elektrolize koristi solarna energija, energija vetra ili vode, tj. energija takozvanih obnovljivih izvora.

Postoje različite vrste elektrolizera koje se mogu svrstati u grupe na osnovu nosioca naelektrisanja tj. elektrolita koji koriste. U tabeli 2 dat je pregled pojedinih vrsta.

Tabela 2. Osnovni tipovi elektrolizera

Tip elektrolizera	Alkalni	Kiseli	PEM	SOEC
Nosioci naelektrisanja	OH^-	H^+	H^+	O^{2-}
Reaktant	H_2O	H_2O	H_2O	H_2O
Elektrolit	KOH ili NaOH	H_2SO_4 ili H_3PO_4	Polimer	Keramika
Elektrode	Ni	Grafit sa Pt	Grafit sa Pt	Ni, keramika
Radna temperatura	80°C	150°C	80°C	850°C

Današnja proizvodnja elektrolizera za dobijanje vodonika svodi se na tri tipa (slika 4): Alkalni elektrolizeri, elektrolizeri sa protonizmenjivačkom membranom (PEM) i elektrolizeri sa čvrstim oksidom kao elektrolitom (SOEC). Kiseli elektrolizeri nemaju značajniju praktičnu primenu. Kao elektrolit koriste razblaženu sumpornu kiselinu ili rastvor natrijum sulfata. Međutim, kiselina je previše korozivna za uobičajene konstrukcione materijale, a pomenuta so, pored toga što je u određenoj meri korozivna, nema tako visoku provodljivost kao npr. rastvor kalijum hidroksida.



Slika 4. Šematski prikaz procesa elektrolize u PEM, SOEC i alkalnim (AE) elektrolizerima.

Pomenute vrste elektrolizera se trenutno nalaze na različitim stupnjevima razvoja i komercijalizacije, što je ilustrovano na slici 5.

Vrsta elektrolizera	Istraživanje	Razvoj proizvoda	Komercijalizacija
SOEC	→		
PEM	→		
Alkalni	→		

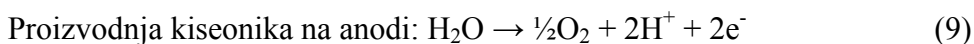
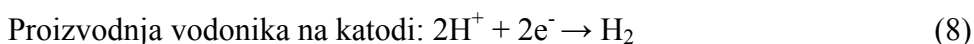
Slika 5. Stupanj komercijalizacije pojedinih vrsta elektrolizera

Nezavisno od tehnologije, ukupna elektrolitička reakcija izgleda ovako:

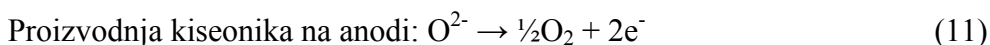
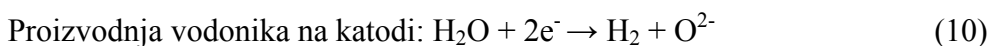


Međutim, pojedinačne reakcije na elektrodama se razlikuju od sistema do sistema.

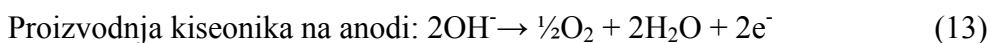
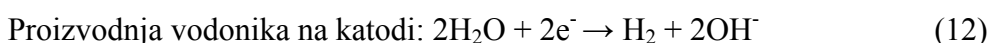
U PEM sistemu reakcije na elektrodama su sledeće:



U SOEC sistemu reakcije na elektrodama su sledeće:



U alkalnom sistemu reakcije na elektrodama su sledeće:



1.4.1. PEM elektrolizeri

PEM elektrolizeri su sastavljeni od polimerne membrane koja omogućava protonsku izmenu i dva elektrodna sloja sa odgovarajućim katalizatorima za anodnu i katodnu reakciju (slika 4).

Membrana je obično na bazi politetrafluoroetilena (PTFE), delimično hemijski modifikovanog tako da sadrži sulfonske grupe, -SO₃H, koje lako disosuju i oslobađaju pozitivno naelektrisani jon vodonika ili proton, H⁺. Uloga membrane je upravo prenos

H^+ jona od anode do katode gde nastaje gasoviti vodonik. Tipičan materijal za membrane prodaje firma DuPont pod komercijalnim nazivom Nafion[®].

Obično se koriste različiti elektrokatalizatori za anodnu (npr. IrO_2) i katodnu stranu (npr. Pt/C), a spoj dobijen presovanjem katalitičkih slojeva na membranu se naziva membransko elektrodni sklop (MEA) i čini osnovu ove vrste elektrolizera [9].

PEM elektrolizeri imaju nekoliko značajnih prednosti u odnosu na ostale tipove elektrolize i to: veću energetska efikasnost, veću brzinu proizvodnje vodonika i kompaktniji dizajn [10]. Ovo je posledica činjenice da su membrane veoma tanke, čime je smanjen električni otpor u sistemu, i dovoljno čvrste da ne dozvoljavaju prolazak gasova i njihovo mešanje. Pored toga, elektrolit je imobilisan i ne može da iscure iz sistema.

Glavni nedostaci ovih elektrolizera su visoka cena elektrolita, tj. membrana i upotreba skupocene i deficitarne platine kao katalizatora, što čini kapitalne troškove znatno većim od npr. komercijalno rasprostranjenih alkalnih elektrolizera.

1.4.2. SOEC elektrolizeri

Elektrolizeri sa čvrstim oksidom kao elektrolitom spadaju u grupu visokotemperaturnih elektrolizera. Temperaturni opseg rada SOEC je između $500^{\circ}C$ i $850^{\circ}C$. Visoka temperatura značajno ubrzava kinetiku elektrodne reakcije, smanjuje ukupni električni otpor kroz elektrolizer i povećava energetska efikasnost. Ukoliko je radna temperatura dovoljno visoka, njen uticaj na brzinu elektrodnih reakcija je dovoljno veliki, da katalitičke osobine elektrodnih materijala prestaju da imaju presudnu ulogu. U tom cilju vodeni rastvori elektrolita zamenjuju se elektrolitima koji su otporni na visoke temperature. Tako, keramički čvrsti elektrolit ZrO_2 , stabilizovan u visokoprovodnoj fazi dodatkom CaO ili Y_2O_3 (YSZ), provodi struju putem pokretnih O^{2-} jona, a hemijski i mehanički je stabilan najmanje do $1500^{\circ}C$ [11].

SOEC elektrolizer sačinjavaju tri glavne komponente: elektrolit i dve elektrode (slika 4). Elektrolit je napravljen od pomenutog keramičkog materijala (YSZ) i služi kao jonski provodnik, a elektrode su sastavljene od poroznih materijala provodnih za elektrone. Katoda se obično pravi od materijala na bazi kombinacije metal-keramika i to Ni/YSZ sa 40-80 zapreminskih % Ni, a anoda od lantan manganita dopovanog

stroncijumom (LSM), lantan ferita dopovanog stroncijumom (LSF) ili lantan stroncijum kobalt gvožđe oksida (LSCF) [12].

Ova vrsta elektrolizera se razvija još od 1980-ih. Njihova osnovna prednost je u tome da se značajan deo energije neophodne za reakciju razlaganja vode dobija dovođenjem toplote te se samim tim elektroliza odvija uz manji utrošak električne energije. Ovo je od posebnog značaja ako se potrebna toplota dobija iz solarnih kolektora ili se upotrebljava toplota nastala u toku rada termo i nuklearnih elektrana. Pored toga ispoljavaju veliku efikasnost i fleksibilnost u pogledu zahteva za čistoćom reaktanata.

Velika mana ovih sistema je njihov životni vek. Upotrebljeni materijali su izloženi velikom stresu usled velikih temperaturnih promena u toku pokretanja i zaustavljanja procesa a uz to može doći i do difuzije jednog materijala u drugi. Ovi sistemi su još uvek u fazi razvoja i istraživanja i nisu na zadovoljavajućem nivou komercijalizacije.

1.5. Alkalni elektrolizeri

Velika većina komercijalno dostupnih elektrolizera je alkalnog tipa. Ovi elektrolizeri predstavljaju dobro poznato tehnološko rešenje za proces elektrolitičkog razlaganje vode [13] i trenutno su standard za stacionarne sisteme u kojima se vodonik proizvodi u velikim količinama [14].

Osnovni dizajn alkalnih elektrolizera je prilično jednostavan (slika 4) Sastoje se od anode i katode međusobno razdvojene polupropusnom membranom tj. separatorom, uronjenih u elektrolit smešten u odgovarajućem rezervoaru (kućištu elektrolizera). Kroz elektrolizer se propušta jednosmerna struja pri čemu se na katodi izdvaja vodonik a na anodi kiseonik.

Izabrani *elektrolit* mora da obezbedi visoku jonsku provodnost, ne sme da podleže hemijskom ili elektrohemijskom razlaganju pri naponu uspostavljenom kroz elektrolitičku ćeliju (samo se voda razlaže), ne sme da bude lako isparljiv da ga sa sobom ne bi odnosio proizvedeni gas i s obzirom da se koncentracija vodoničnih jona drastično menja u prielektroodnom sloju u toku elektrolize, mora da bude otporan na promenu pH vrednosti.

Elektrode se biraju tako da budu elektronski provodnici, da im je površina katalitički pogodna za reakciju razelektrisanja jona vodonika ili hidroksilnih jona, da obezbede što veću dodirnu površinu između katalizatora i elektrolita, da obezbede odgovarajuće centre nukleacije za formiranje mehurova izdvojenog gasa i da obezbede njihovo efikasno odvajanje od površine pri radnom naponu elektrolizera.

Separator sprečava da elektrode dođu u direktan kontakt, čime bi nastao kratki spoj u sistema, i spečava mešanje gasova u elektrolizeru. Shodno tome, mora da bude napravljen od poroznog materijala kroz koji elektrolit može da prođe, čime je obezbeđena jonska provodnost a istovremeno pore moraju da ostanu ispunjene tečnošću tako da gas ne može da prođe kroz njih. Materijal separatora ne sme da podleže koroziji usled izloženosti elektrolitu i izdvojenim gasovima i mora da zadrži stabilnu strukturu tokom čitavog radnog veka elektrolizera.

Rezervoar, odnosno kućište elektrolizera sadrži elektrolit. Kod nekih konstrukcija u ove svrhe se od niklovanog čelika pravi poseban sud sa poklopcem, dok se kod drugih koriste metalne zaptivke umetnute između elektroda sa dve metalne ploče na oba kraja. Na ovaj način se izbegava izrada posebno dizajniranog rezervoara a struja se od jedne do druge elektrode provodi kroz metalni separator.

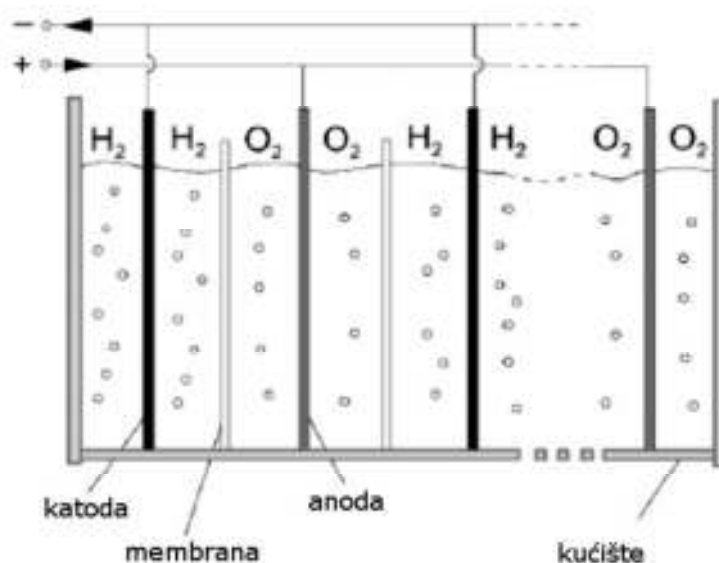
U industrijskim elektrolizerima se obično koristi čelik ili niklovani čelik kao katodni materijal zbog njihove otpornosti prema koroziji u rastvorima baza, vodeni rastvor KOH kao elektrolit pri koncentraciji od 20 - 30%, koji ima visoku električnu provodljivost i rade u temperaturskom opsegu od 60 – 90°C [15]. Kao materijal za proizvodnju separatora uglavnom se koristi azbest.

Postoje dva osnovna tipa alkalnih elektrolizera koji su danas u upotrebi. To su monopolarni i bipolarni alkalni elektrolizeri [16].

1.5.1. Monopolarni elektrolizeri

Kod ovog tipa elektrolizera svaka elektroda se ponaša ili kao anoda ili kao katoda. Sve elektrode, poredane u naizmeničan niz katoda i anoda, su uronjene u kanister, delimično popunjen elektrolitom (slika 6). Katode su odvojene od anoda membranama koje sprečavaju prolaz gasova iz jednog elektrodnog odeljka u drugi, ali su naravno, propusne za elektrolit. Sve elektrode istog polariteta su vezane u paralelnu

električnu vezu, a ceo elektrolizer se napaja električnom energijom iz izvora jednosmerne struje na naponu od 1,9 do 2,5 V.



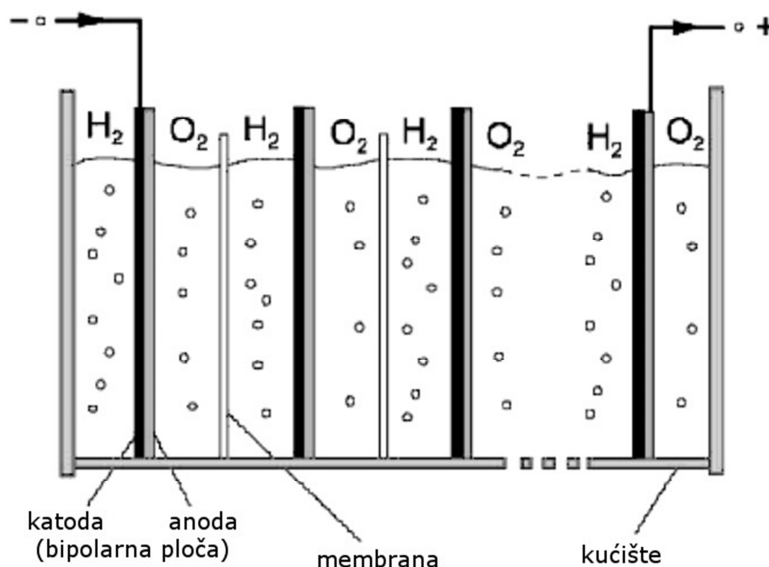
Slika 6. Monopolarni elektrolizer – šematski prikaz

Glavne prednosti ovog tipa elektrizera su njegova jednostavna konstrukcija, relativno jeftini delovi i mogućnost održavanja uz minimalne gubitke u radu usled činjenica da se svaka pojedinačna ćelija može izolovati premošćivanjem, odnosno direktnim električnim povezivanjem dve susedne.

Nedostaci su vezani za rad na visokim temperaturama i visokim pritiscima kad je znatno otežana konstrukcija kućišta elektrolizera.

1.5.2. Bipolarni elektrolizeri

Elektrolizere ovog tipa čini jedan masivni blok sastavljen od velikog broja elektroda koje sa jedne svoje strane služe kao anode, a sa druge kao katode (slika 7). Svaka elektroda je od susedne izolovana separatorskom membranom, a sve elektrode su električno povezane serijskom vezom. Dve susedne elektrode odvojene membranom formiraju individualnu elektrohemijsku ćeliju. Bipolarni elektrolizeri mogu da sadrže i do nekoliko stotina individualnih ćelija vezanih u serijsku vezu, pri čemu svaka radi na naponu od 1,7- 2,0 V a ceo elektrolizer na naponu od 35 do 600 V u zavisnosti od traženog proizvodnog kapaciteta.



Slika 7. Bipolarni elektrolizer – šematski prikaz

Prednost ove vrse elektrolizera nad monopolarnim je njihova kompaktnost, manji omski gubici i veća efikasnost. Nedostatak je visoka cena usled složene konstrukcije (naročito ako elektrolizer radi na povišenom pritisku) i pojava parazitskih struja u toku rada koje ubrzavaju koroziju sastavnih delova elektrolizera.

Bez obzira na nedostatke, većina komercijalno dostupnih elektrolizera je bipolarnog tipa.

1.5.3. Komercijalno dostupni alkalni elektrolizeri

Alkalni elektrolizeri su u širokoj upotrebi već decenijama. Danas je moguće naći ovakve jedinice kapaciteta od 1,00 kW do 125 MW. Velike svetske korporacije imaju u ponudi elektrolizere svih kapaciteta (tabela 3). Postoje i mnogobrojne manje fabrike širom Evrope koje nude elektrolizere u opsegu od 1 do 100 kW. To su: Ammonia Casale, ELWATEC, Hydroenergia VCST, vHS (von-Hoerner-System), Erre Due/ H_2 industrial, itd.

Postojeća postrojenja se mogu podeliti u dve grupe: postrojenja koja rade na atmosferskom pritisku i ona koja rade na povišenom pritisku, uglavnom od 4–30 bar u zavisnosti od proizvođača (slika 8).

Cene komercijalnih elektrolizera (EURkW^{-1}) u velikoj meri zavise od veličine postrojenja i kreću se od oko 500 EURkW^{-1} , za one velikih kapaciteta, do desetostruko većih suma za manja postrojenja.

Tabela 3. Pregled komercijalno dostupnih alkalnih elektrolizera

proizvođač	Zemlja porekla	model	Kapacitet/ $\text{m}_n^3 \text{h}^{-1}$	Pritisak/ bar	Potrošnja energije/ kWh m_n^{-3}
Hydrogenics	US/EU	IMET 300	1–3	25	4,2
		IMET 1000	4–15, 26–30 31–45, 46–60	10 ili 25	4,2
Teledyne	US	Titan™ HP	75, 100, 125, 150	8–16	5,6
		Titan™ EC	28, 33,5, 42, 56	4,2–8,1	5,6
		Titan™ HM	2,8, 5,5, 7, 8,4, 11,2	5,0	6,1–5,3
Norsk Hydro	N	Atm. (4000A)	0–377	1	4,1
		Atm. (5150A)	0–485	1	4,3
		HPE	10–65	12	4,8
IHT	CH	Lurgi system	110–760	32	4,3–4,6
		Bamag system	3–330	1	3,9–4,5
Accagen	CH	Standard		10	
		HP	1–100	30	4,4–6,3
		VHP		200	
Idroenergy	IT		0,4–64	1,8–3,9	5–6
Uralhimmash	RF	SEU	4–40	10	5–5,15
		FV	250, 500	1	5,3
		BEU	125, 250	10	5

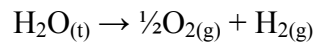


Slika 8. Norsk Hydro alkalni elektrolizer koji radi na atmosferskom pritisku (levo) i IHT alkalni elektrolizer pod pritiskom (desno)

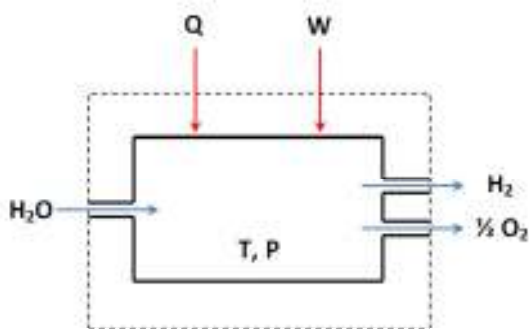
2. TEORIJSKI DEO

2.1. Termodinamika alkalne elektrolize

Kao što je već rečeno, ukupna reakcija elektrolize vode, nezavisno od tehnologije, je reakcija razlaganja vode na kiseonik i vodonik:



Ako se ovaj proces posmatra u kontrolisanoj zapremini i izotermalnim uslovima (slika 9) ukupan energijski bilans reakcije, izražen promenom entalpije ΔH , jednak je energiji



Slika 9. Alkalni elektrolizer kao termodinamički sistem

koja prolazi kroz granice sistema kao toplota (Q) i rad (W). Prvi zakon termodinamike za ovaj slučaj glasi:

$$\Delta H = Q - W \quad (14)$$

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

$$Q_{\text{rev}} = T\Delta S_{\text{rev}} \quad (15)$$

$$-W_{\text{rev}} = \Delta H_{\text{rev}} - T\Delta S_{\text{rev}} = \Delta G_{\text{rev}} \quad (16)$$

gde su sa ΔS i ΔG označene promene entropije i Gibsove slobodne energije, respektivno. Indeks *rev* označava reverzibilnu prirodu posmatranog procesa. W_{rev} predstavlja maksimalni mogući korisni rad u sistemu i po definiciji je jednak promeni Gibsove slobodne energije.

Uz pretpostavku da se vodonik i kiseonik ponašaju kao idealni gasovi, da je voda nestišljiva tečnost i da su gasna i tečna faza razdvojene, mogu se izračunati promene standardnih vrednosti entalpije ΔH^0 , entropije ΔS^0 i Gibsove slobodne energije ΔG^0 u odnosu na odgovarajuće vrednosti formiranja svih učesnika reakcije na standardnoj temperaturi i pritisku (25° C, 1 bar) [16]. Ukupna promena entalpije je jednaka razlici entalpija formiranja produkata (H_2 i O_2) i entalpije formiranja reaktanta

(H₂O). Isto važi i za ukupnu promenu entropije. Promena standardne Gibsove slobodne energije je tada:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (17)$$

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

Pozitivna vrednost promene standardne Gibsove slobodne energije ukazuje da reakcija razlaganja vode, pri standardnim uslovima, nije spontan proces te je neophodno dovesti energiju sistemu da bi reakcija otpočela. U procesu elektrolize sistemu se dovodi električna energija, a tada je vrednost maksimalnog korisnog rada data jednačinom:

$$W_{\text{rev}} = U_{\text{rev}}nF \quad (18)$$

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

Kombinovanjem jednačina (16) i (18), dobija se izraz za minimalnu vrednost napona elektrolizera na kojoj otpočinje reakcija razlaganja vode pri standardnim uslovima:

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (19)$$

Ukupna količina energije neophodna za elektrolizu vode jednaka je promeni entalpije te je pri ovoj vrednosti napona, neophodno sistemu dovesti dodatnu energiju u vidu toplote (jednačina 15). Promena standardne entalpije elektrolize vode je povezana sa vrednošću **termoneutralnog napona** po jednačini:

$$U_{\text{tn}} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (20)$$

Pri ovoj vrednosti napona, sistem nema dodatnih zahteva za toplotom, elektrolizer se ne hladi niti zagrava, dok pri većim vrednostima napona odaje višak dovedene električne energije u vidu toplote.

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

2.1.1. Efikasnost elektrolize

U praksi, proces elektrolize se ne odvija reverzibilno, kao uostalom i svi prirodni procesi. Vrednost reverzibilnog napona je minimalna vrednost neophodna za otpočinjanje reakcije razlaganja vode, ali je reakcija tada beskonačno spora i pri tom, sistem uzima toplotu iz okoline da bi zadovoljio ukupan energetski bilans reakcije (ΔH). Tek na termoneutralnoj vrednosti napona dovedena električna energija u potpunosti zadovoljava potrebe sistema. Dalji porast napona dodatno ubrzava reakciju, ali se tada deo dovedene električne energije odaje u vidu toplotnih gubitaka, čija veličina je merilo energetske renatabilnosti elektrolizera.

Energetska efikasnost elektrolitičkog procesa (η_e), se izračunava tako što se teorijska vrednost energije neophodne za reakciju razlaganja vode ($\Delta H^0 = 285,8$ kJmol⁻¹, što je ekvivalent dovedenoj električnoj energiji od 39 kWh kg_{H2}⁻¹) podeli sa stvarnom vrednošću količine energije koja se upotrebi pri procesu elektrolize da bi se dobio vodonik.

$$\eta_e = \frac{\Delta H^0}{nFU} = \frac{U_{tn}}{U_{rev} + I \cdot R + \sum \eta} = \frac{HHV}{U \cdot I \cdot t} \quad (21)$$

U prikazanoj jednačini, U je radni napon elektrolizera izražen u V, R ukupni omski otpor u ćeliji koji obuhvata otpor elektrolita, elektroda i membranskog materijala izražen u Ω . $\sum \eta$ je suma aktivacionih nadnapona na elektrodama. HHV je druga oznaka za ΔH^0 koja se često koristi u praksi ($HHV = \Delta H^0$). To je akronim izraza na engleskom jeziku „higher heating value“ što znači gornja toplotna vrednost vode, čime se pravi razlika u odnosu na toplotni bilans reakcije razlaganja vode kada je ona u gasovitom stanju (eng. „lower heating value“, $LHV = 241,8$ kJ mol⁻¹). I je struja koja prolazi kroz elektrolizer, izražena u A, a t vreme za koje se proizvede jedan mol gasovitog vodonika, izraženo u s.

Niži napon elektrolize, znači i veću energetska efikasnost elektrolizera i manje gubitke energije. Sa druge strane, da bi elektroliza vode bila ekonomski isplativa, neophodna je što veća brzina proizvodnje vodonika, odnosno što veća vrednost primenjene gustine struje, a to znači viši napon elektrolize. Ekonomska optimizacija ovog procesa zahteva uspostavljanje kompromisnog rešenja, odnosno odabir vrednosti napona pri kojoj je brzina proizvodnje dovoljno velika a gubici energije nisu nepodnošljivi.

Današnji alkalni elektrolizeri stoga rade na naponu od 1,7 – 1,9 V i gustinama struja od nekoliko stotina mAcm^{-2} , a energetska efikasnost im se kreće u opsegu od 75 do 85 % [14,17]. Primarni cilj daljeg razvoja alkalnih elektrolizera je povećanje gustine struje, tj. brzine proizvodnje vodonika, uz održanje datog nivoa energetske efikasnosti postrojenja, odnosno smanjenje opisanih omskih i aktivacionih gubitaka.

Omski gubici u alkalnom elektrolizeru, zavise od velikog broja faktora: od karakteristika odabraog elektrolita, radne temperature i pritiska, geometrije elektrolitičke ćelije, tj. veličine i rasporeda elektroda i njihovog međusobnog razmaka, efikasnog uklanjanja mehurova proizvedenih gasova sa površine elektroda, od odabira elektrodnog materijala i materijala separatorske membrane, itd [18]. U svetu se intenzivno radi na novim konstrukcionim rešenjima i pronalaženju novih materijala za pojedine komponente elektrolizera.

Aktivacioni nadnapon elektroda se povećava povećanjem gustine struje a stepen ovog povećanja zavisi od elektrokatalitičkih osobina odabranog elektrodnog materijala. Generalno gledano, najveća pažnja naučne javnosti u oblasti alkalne elektrolize je usmerena na istraživanja novih materijala koji bi pokazali znatno bolje katalitičke osobine za reakciju izdvajanja vodonika od komercijano dostupnih. Ova tema će biti detaljno izložena u narednim poglavljima.

2.2. Tafelova analiza

Ako posmatramo redoks proces koji se odvija na nekoj elektrodi:



i pri tom je razmena elektrona između oksidovane (O) i redukovane vrste (R) spori stupanj elektrodne reakcije, onda se ovakav proces naziva **ireverzibilan redoks proces**. Redukcija vodonika na katodi alkalnog elektrolizera (jednačina 12) je tipičan primer jednog ovakvog procesa.

U zavisnosti od nametnutog potencijala (polarizacije elektrode), reakcija (22) će teći u smeru redukcije, brzinom koja je određena konstantom brzine k_c , pri čemu se posmatrana elektroda ponaša kao katoda, ili u smeru oksidacije, brzinom određenom konstantom k_a , pri čemu se elektroda ponaša kao anoda.

Suštinska razlika elektrodnih reakcija u odnosu na hemijske reakcije je da je njihova brzina zavisna od elektrodnog potencijala. Kako je gustina struje, direktna mera brzine elektrodne reakcije, po jednačini $v=j/nF$, to znači da postoji međuzavisnost gustine struje i primenjenog potencijala. Najkraći put da se dođe do ove međuzavisnosti omogućuje teorija aktiviranog kompleksa. Detaljno izvođenje se može naći u većini elektrohemijskih udžbenika [11], a matematički oblik ove zavisnosti dat je Butler-Folmerovom jednačinom, nazvanom tako po svojim autorima:

$$j = j_0 \cdot \left[e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\beta) n F \eta}{RT}} \right] \quad (23)$$

U matematičkom smislu, to je funkcija hiperboličnog sinusa argumenta $\beta n F \eta / RT$.

Nadnapon $\eta = E - E_r$, predstavlja razliku trenutne i ravnotežne vrednosti elektrodnog potencijala i od ključnog je značaja za kinetiku elektrodnih reakcija.

Konstanta β , jedna je od bitnih karakteristika elektrodne reakcije i zove se koeficijent simetrije ili faktor simetrije potencijalne barijere. Simetrična potencijalna barijera ima vrednost $\beta = 0,5$, a asimetrične barijere približavaju ovu vrednost nuli ili jedinici.

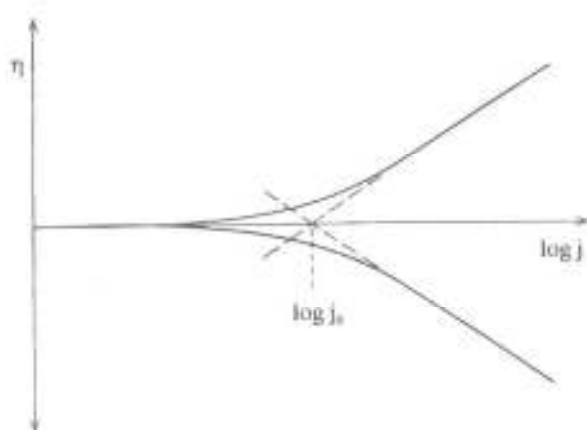
n je broj elektrona koji se razmenjuje u jednom elementarnom aktu oksidoredukcije, F je ranije definisana Faradejeva konstanta, $R = 8,314 \text{ J kmol}^{-1}$ je univerzalna gasna konstanta, a T temperatura u K.

Desna strana Batler-Folmerove jednačine sastoji se od razlike parcijalnih elektrodnih struja, anodne (j_a) i katodne (j_c) koje se mogu prikazati odvojenim jednačinama:

$$j_a = j_0 e^{\frac{\beta n F \eta}{RT}} \quad (24)$$

$$j_c = j_0 e^{\frac{-(1-\beta)nF\eta}{RT}} \quad (25)$$

Ako se potencijal elektrode podese na ravnotežnu vrednost, rezultujuća struja pada na nulu, a to znači da katodna i anodna komponenta struje postaju identične i kao takve mogu da se označe zajedničkom oznakom j_0 . Ova veličina se zove **gustina struje izmene**.



Slika 10. Tafelove prave jednostavnih elektrodnih reakcija za $\beta = 0,5$

Batler-Folmerova jednačina je potpuno određena ako su poznata njena tri parametra: n , j_0 i β . Broj elektrona koji se razmenjuje u jednom elementarnom aktu oksidoredukcije obično je poznat iz stehiometrije procesa, ili se određuje kulometrijski. Ostali parametri se određuju postupkom zvanim **Tafelova analiza**. Analiziraju se eksperimentalno dobijene $I-E$ krive pri dovoljno velikim

nadnaponima, kada rezultujuća struja, koja je isključivo i dostupna direktnom merenju, postane praktično identična parcijalnoj anodnoj ili katodnoj struji. Logaritmovanjem jednačina (24) i (25) dobijaju se linearne zavisnosti tipa:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (26)$$

i to:

$$\text{za anodnu pravu} \quad \eta = \frac{RT}{\beta n F} \log j_0 + \frac{2,3RT}{\beta n F} \log j \quad (27)$$

$$\text{i za katodnu pravu} \quad \eta = \frac{RT}{(1-\beta)nF} \log j_0 - \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \log j \quad (28)$$

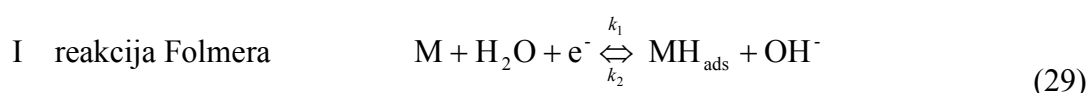
kako je to prikazano na slici 10. Ove jednačine se zovu jednačine Tafelove prave, jer je Tafel prvi, eksperimentalno, pronašao zavisnost ovog tipa ispitujući vodoničnu elektrodu.

Upoređivanjem jednačine (26) sa jednačinama (27) i (28), dobijaju se izrazi za vrednost Tafelovog odsečka $a = (2,303RT/\beta nF) \cdot \log j_0$ i Tafelovog nagiba, $b = 2,303RT/\beta nF$, na osnovu kojih se lako određuju parametri j_0 i β .

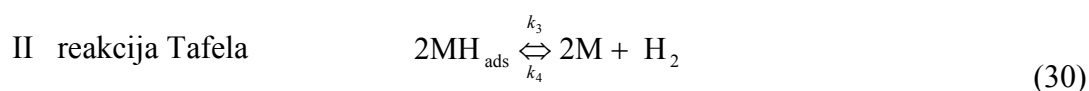
2.3. Kinetika i mehanizam vodonične reakcije

Kinetika i mehanizam elektrodnog procesa vodonične elektrode, detaljno su proučavani, prvenstveno sa ciljem smanjenja gubitka energije u industrijskoj elektrolizi. Vodonik se iz vode izdvaja elektrohemijski na dva načina: iz kiselih rastvora redukcijom protona: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ($E^0 = 0$ V), i iz neutralnih ili alkalnih direktnom redukcijom vode, po reakciji $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ($E^0 = -0,829$ V). U oba slučaja reakcioni mehanizam je složen i pretpostavlja se da se reakcija odvija posredstvom adsorbovanog atoma vodonika kao intermedijera [11].

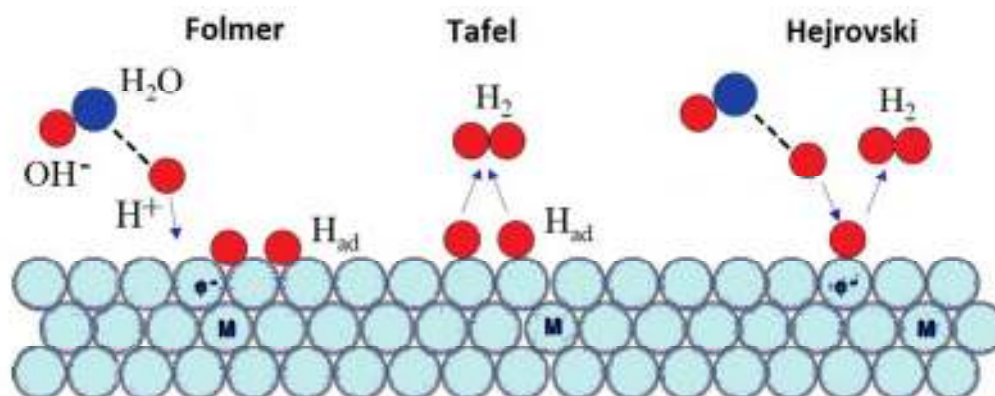
U alkalnoj elektrolizi, polazni stupanj reakcije predstavlja disocijacija molekula vode i razelektrisanje nastalog vodoničnog jona uz nastajanje adsorbovanog atoma vodonika:



Adsorbovani atomi vodonika se uklanjaju uz nastanak molekula gasa ili rekombinacijom adsorbovanih atoma (jednačina 30) ili elektrohemijom desorpcijom (jednačina 31):



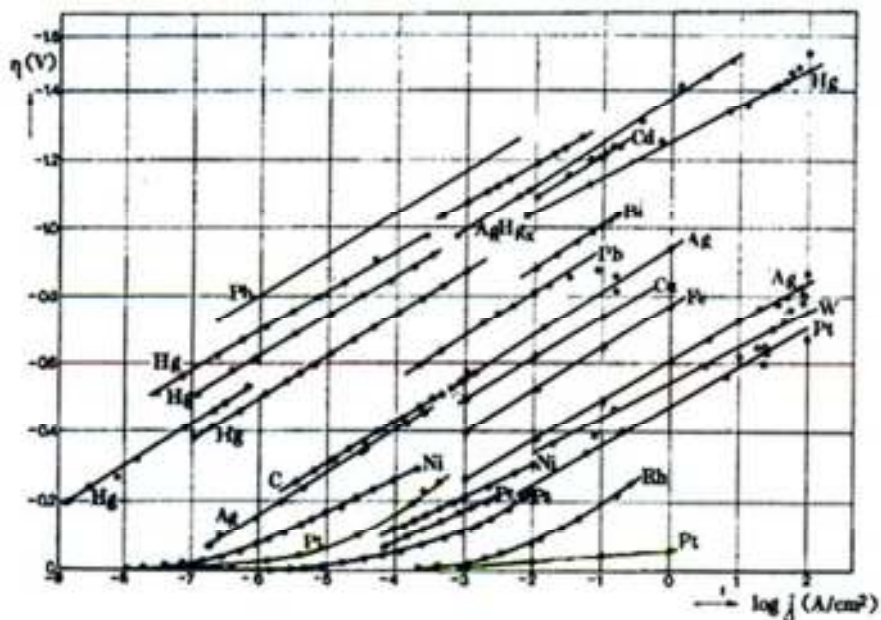
Šematski prikaz opisanih stupnjeva reakcije izdvajanja vodonika (HER – od engleskog *hydrogen evolution reaction*), dat je na slici 11.



Slika 11. Stupnjevi reakcije izdvajanja vodonika

Stupanj II predstavlja čisto hemijsku reakciju rekombinacije adsorbovanih atoma, dok stupanj III uključuje drugi stupanj prenosa elektrona. Sa k su obeležene konstante brzina različitih reakcija.

Katodno izdvajanje vodonika se, dakle, odvija posredstvom dva uzastopna stupnja preko jednog od dva reakciona mehanizma: Folmer–Hejrovskog ili Folmer–Tafelovog.



Slika 12. Tafelove prave za redukciju vodonika iz kiselih rastvora na različitim metalima, na bazi merenja različitih autora [11]

Polarizacija elektrode za vreme katodnog razvijanja vodonika veoma zavisi od prirode, odnosno sastava i stanja elektrodne površine, njene morfologije i čistoće. Vrednosti gustine struje izmene i Tafelovih nagiba, drastično se razlikuju za različite metale (slika 12). Nagibi katodnih Tafelovih pravih se uglavnom grupišu oko dve vrednosti 0,12 V i 0,03 V po dekadnoj jedinici ose $\log j$. Takođe se sa slike može primetiti da kod nekih metala dolazi do promene nagiba sa promenom potencijala.

Kod proučavanja mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, polazi se od pretpostavke da je kod višestepenih elektrodnih reakcija, jedan od koraka spori stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Ostali reakcioni stupnjevi su tada u stanju kvazi ravnoteže [19,20]. Analiza adsorpcione izoterme atoma vodonika (jedinog intermedijera reakcije), takođe je bazirana na aproksimaciji kvazi ravnoteže.

2.3.1. Reakcija Folmera kao spori stupanj

Ako je spori stupanj redukcije vodonika Folmerova reakcija, brzina redukcije se može izraziti jednačinom:

$$v = k_1' C_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \theta) e^{\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}} \quad (32)$$

a, s obzirom na vezu gustine struje i brzine elektrodne reakcije:

$$j_c = Fk_1 (1 - \theta) e^{\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}} \quad (33)$$

nezavisno od toga da li se adsorbovana vrsta dalje troši brzim stupnjem II ili III. Za alkalne sredine, koncentracija reaktanata (molekul vode), kao konstantna veličina, može da uđe u sastav same konstante brzine. Pošto je produkt redukcije adsorbovana vrsta koja adsorpcijom umanjuje aktivnu površinu elektrode, kao faktor kinetike pojavljuje se udeo slobodne površine $(1 - \theta)$, gde je θ stepen pokrivenosti površine elektrode adsorbovanom vrstom.

Za manje negativne nadnapone, zbog male brzine formiranja atoma H_{ads} i velike brzine njihovog otklanjanja brzim reakcijama Tafela ili Hejrovskog, θ je blisko nuli pa se izraz u zagradi svodi na jedinicu i može biti izostavljen. Logaritmovanjem jednačine (33) dobija se:

$$\ln j = \ln F k_1 - \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} \quad (34)$$

Izvlačenjem potencijala na levu stranu i pretvaranjem prirodnog logaritma u dekadni, dobija se:

$$\eta = \text{const.} - \frac{2,3RT}{(1-\beta)F} \ln j \quad (35)$$

Ako se uzme da je $\beta = 0,5$ i da se proces odigrava na sobnoj temperaturi (25°C) kada odnos $2,3RT/F$ iznosi $\approx 0,06$ V, poslednji izraz može da se piše u formi:

$$\eta = \text{const.} - 0,12 \cdot \log j \quad (36)$$

Ovo je jednačina Tafelove zavisnosti sa nagibom $b = 0,12 \text{ Vdec}^{-1}$. Na osnovu ovoga može se zaključiti da kod katodnog izdvajanja vodonika, ova vrednost Tafelovog nagiba ukazuje da je spori stupanj reakcija Folmera.

2.3.2. Reakcija Tafela kao spori stupanj

Ako je reakcija Tafela spori stupanj, tada se za brzi stupanj Folmera (jednačina 29) može smatrati da se nalazi u kvazi ravnotežnom stanju, kada je brzina katodne reakcije jednaka brzini anodne reakcije, $v_1 = v_2$, pa se može pisati:

$$k_1(1-\theta)e^{-\frac{(1-\beta)F\eta}{RT}} = k_2\theta e^{\frac{\beta F\eta}{RT}} \quad (37)$$

Iz ove jednačine sledi izraz:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Ke^{-\frac{F\eta}{RT}} \quad (38)$$

u kome je $K = k_1/k_2$. Ukoliko je potencijal elektrode konstantan, eksponencijalni faktor se može pridružiti ovoj konstanti. Jednačina (38) predstavlja jednačinu Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju intermedijera posmatrane elektrohemijske reakcije, kod koje se kao jedan od parametara pojavljuje elektrodni potencijal.

Pod uslovom da je stepen pokrivenosti elektrodne površine blizak nuli, što je ostvarljivo pri ne suviše velikim katodnim polarizacijama, izraz (38) postaje:

$$\theta \approx Ke^{-\frac{F\eta}{RT}} \quad (39)$$

Njegovim uvrštavanjem u izraz za brzinu reakcije (30) dobija se:

$$j = 2Fv_3 = 2Fk_3\theta^2 = \underbrace{2Fk_3K^2}_{K'} \cdot e^{\frac{-2F\eta}{RT}} \quad (40)$$

U jednačini (40) se ne pojavljuje faktor simetrije, jer brzina ovog hemijskog stupnja nije povezana sa prenosom elektrona. Logaritmovanjem poslednjeg izraza i izvlačenjem potencijala na levu stranu dobija se:

$$\eta = \frac{2,3RT}{2F} \log K' - \frac{2,3RT}{2F} \log j \quad (41)$$

Na sobnoj temperaturi, ovaj izraz postaje:

$$\eta = const. - 0,03 \cdot \log j \quad (42)$$

pa je prema tome, kod katodnog izdvajanja vodonika, nagib Tafelove prave od 0,03 V po dekadi pri manjim negativnim potencijalima (nadnaponima) indicirano da Tafelova reakcija predstavlja spori stupanj.

Pri velikim negativnim vrednostima potencijala, eksponencijalni sabirak u imeniocu jednačine (38) teži beskonačno velikoj vrednosti, odnosno stepen pokrivenosti teži jedinici, pa brzina izdvajanja vodonika prema jednačini (40) teži konstanti, što se manifestuje time da gustina struje prestaje da raste, bez obzira na dalji rast polarizacije, a Tafelov nagib dostiže beskonačno veliku vrednost, tj. $\frac{dE}{d \log j} = \infty$. Ova pojava je analogna dostizanju granične difuzione struje u slučaju sporog prenosa mase. Međutim, u ovom slučaju pojava beskonačno velikog Tafelovog nagiba je prouzrokovana sporošću hemijske reakcije i maksimalna struja u ovom slučaju se stoga zove granična reakciona struja. Za razliku od granične difuzione struje, za graničnu reakcionu struju je karakteristično da ne raste sa povećanjem koncentracije reaktanta niti se menja ako se mešanjem elektrolita smanjuje debljina difuzionog sloja.

2.3.3. Reakcija Hejrovskog kao spori stupanj

U nekim slučajevima, spori stupanj katodnog izdvajanja vodonika može biti reakcija Hejrovskog, a ukupan mehanizam reakcije Folmer-Hejrovski. Tada se, kao i u prethodnom slučaju, reakcija Folmera nalazi u kvazi ravnotežnom stanju. Pokrivenost

površine elektrode adsorbovanim reakcionim intermedijerom - atomima vodonika, određena je jednačinom Langmirove adsorpcione izoterme (jednačina 38). Gustina katodna struje je, na bazi reakcije Hejrovskog jednaka:

$$j_c = Fk_5\theta e^{\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}} \quad (43)$$

Radi pojednostavljenja, mogu se odvojeno posmatrati dva posebna slučaja: kada je stepen pokrivenosti blizak nuli i kada je blizak jedinici.

a) $\theta \cong 0$

Za vrlo male stepene pokrivenosti, imenilac u jednačini (38) je približno jednak jedinici, pa smenom θ iz izraza (39) u jednačinu (43) ova dobija formu:

$$j_c = Fk_5 e^{\frac{-(2-\beta)F\eta}{RT}} \quad (44)$$

Odatle sledi da nagib Tafelove prave iznosi $\frac{dE}{d \log j} = -\frac{2,3RT}{(2-\beta)F}$. Za uobičajenu vrednost $\beta = 0,5$ dobija se vrednost nagiba na sobnoj temperaturi od $b = -0,04 \text{ Vdec}^{-1}$.

b) $\theta \cong 1$

U slučaju kada su katodni potencijali veliki i stepen pokrivenosti prema jednačini (38) postane blizak jedinici, polazna jednačina (43) postaje:

$$j_c = Fk_5 e^{\frac{-(1-\beta)F\eta}{RT}} \quad (45)$$

Što je analogno jednačini katodne gustine struje za male stepene pokrivenosti kada je reakcija Volmera spori stupanj. Nagib Tafelove prave je tada $\frac{dE}{d \log j} = -\frac{2,3RT}{(1-\beta)F}$ i za uobičajene vrednosti $\beta = 0,5$ ima vrednost od oko $-0,12 \text{ Vdec}^{-1}$ na sobnoj temperaturi.

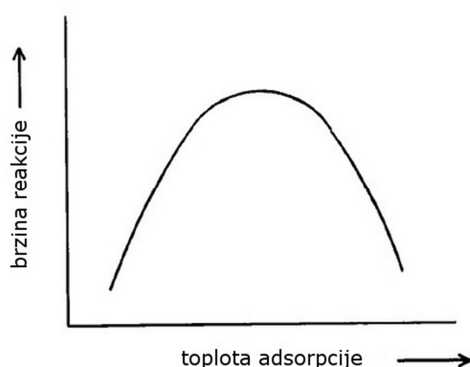
Iz ovoga se vidi da dva različita mehanizma: Volmerov, pri malim pokrivenostima, i Volmer - Hejrovskog, pri velikim pokrivenostima, daju isti nagib Tafelove prave, što znači da nagib Tafelove prave nije uvek dovoljan kriterijum za procenu mehanizma elektrodne reakcije. Dodatni kriterijum, čijim se uvođenjem može konstatovati razlika

između ova dva mehanizma, je stehiometrijski broj. Naime, ako adsorbovani vodonični atomi odlaze iz sistema brзом rekombinacijom po jednačini Tafela, spori stupanj Volmera mora da se odigra dva puta da bi se bruto reakcija odigrala u celini pa je stehiometrijski broj 2. Međutim, ako iza brzog Volmerovog stupnja sledi spori stupanj Hejrovskog, koji se odigrava samo jednom u toku odigravanja bruto reakcije, stehiometrijski broj je jednak jedinici [11].

2.4. Elektrokataliza

Elektrokataliza predstavlja uticaj prirode elektrodnog materijala na brzinu posmatrane elektrohemijske reakcije. Jedna ista elektrodna reakcija na različitim inertnim elektrodnim materijalima, na primer, platini, zlatu i staklastom ugljeniku, pri istim nadnaponima i ostalim relevantnim uslovima, obično pokazuje bitno različite gustine struje [11].

Kod poređenja katalitičkih osobina materijala određen problem predstavlja izbor parametra na osnovu kojeg će se vršiti poređenje. Neki autori kao parametar katalitičke aktivnosti koriste gustinu struje izmene, j_0 , u smislu da je aktivniji onaj materijal na kome je struja izmene veća. Gustina struja izmene na slici 10, je gustina parcijalne katodne ili anodne struje kada se potencijal elektrode podesi na ravnotežnu vrednost i rezultujuća struja padne na nulu. Drugi koriste nagib, b , prave $\eta = f(\log j)$ prema Tafelovoj zavisnosti (jednačina 26), s obrazloženjem da pri identičnim nadnaponima manjem Tafelovom nagibu (b) odgovara veća gustina struje, odnosno veća katalitička aktivnost.



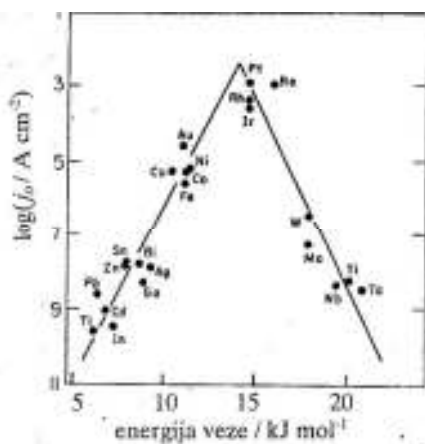
Slika 13. Tipičan izgled vulkanske krive u katalizi

Elektrohemijske reakcije, pa samim tim i reakcija izdvajanja vodonika, se odigravaju na granici faza elektroda/elektrolit, a sam elektrodni proces uključuje više stupnjeva različite prirode. Najsporiji od njih određuje brzinu elektrodnog procesa u celini.

Katalitička aktivnost elektrodnog materijala je u direktnoj vezi sa sposobnošću da adsorbuje reaktante i reakcione intermedijere, što je u

skladu sa dobro poznatim Sabatijeovim principom [21,22] u heterogenoj katalizi.

Sabatijeov princip kaže da hemisorptivna veza između katalizatora i reakcionog intermedijera, za čiju se kvantitativnu meru uzima entalpija adsorpcije (ΔH_{ads}) ne sme da bude ni suviše jaka ni suviše slaba da bi brzina reakcije bila što veća. Generalno govoreći, brzina elektrodne reakcije kao funkcija toplote adsorpcije prolazi kroz maksimum i pokazuje zavisnost tipa vulkana (slika 13).



Slika 14. Gustina struje izmene u funkciji energije veze vodonik-metal na različitim metalima [11]

Povećanje brzine reakcije u prvom delu krive je posledica povećanja pokrivenosti površinskih centara adsorpcije reaktantima. Maksimum se dostiže kada je postignuta optimalna površinska pokrivenost, a brzina reakcije je tada određena brzinom formiranja produkta reakcije. Razlog za smanjenje ukupne

brzine reakcije sa daljim povećanjem toplote adsorpcije je rezultujuće povećanje ukupne aktivacione energije zbog snažnog vezivanja reaktanata, ali i produkata koji se sporo desorbuju

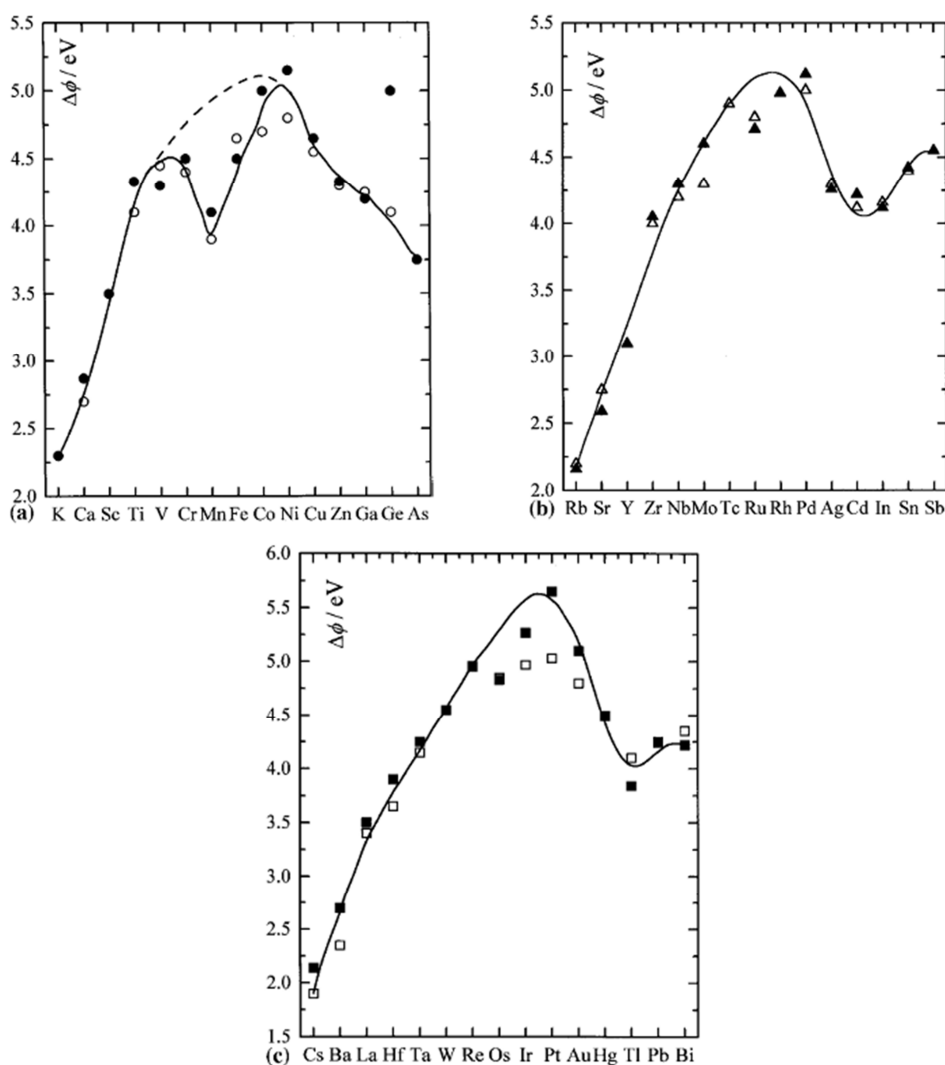
sa površine.

Otkako je postulisan Sabatijeov princip otpočelo je ispitivanje vulkanskih krivih duž različitih energetskeg osa (krive Baladinovog tipa), za različite hemijske i elektrohemijske reakcije i različite katalitičke materijale. Kada je u pitanju elektrohemijska reakcija izdvajanja vodonika grafik zavisnosti logaritma gustine struje izmene ($\log j_0$), kao mere brzine elektrodne reakcije, od entalpije adsorpcije H-atomata, poslužio je kao osnova za teorijska predviđanja optimalne katalitičke aktivnosti (slika 14). Trasati je prvi potvrdio postojanje ove vulkanske krive sa dva gotovo pravolinijska kraka, pri čemu se najaktivniji prelazni metali nalaze na njenom vrhu [23].

Moderniji koncept heterogene katalize uzima u obzir i druge karakteristike koje su od značaja za katalitičku aktivnost, na primer izlazni rad elektrona, gustinu pokretnih naelektrisanja, potencijal nultog naelektrisanja i sl. i zasnovan je na elektronskoj konfiguraciji atoma katalizatora [24]. Veća elektronska gustina katalizatora povećava

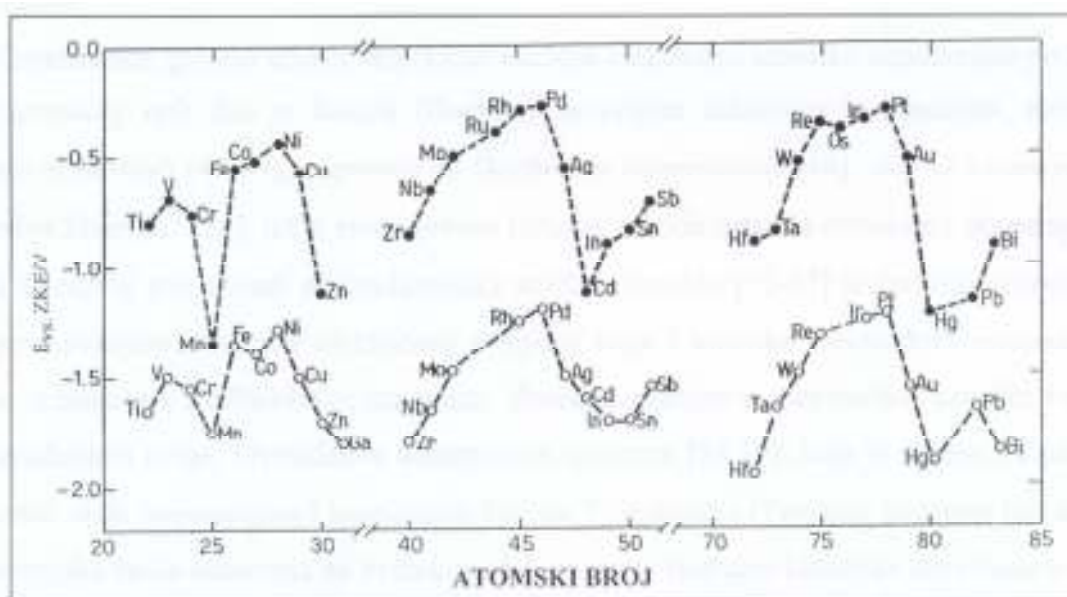
dostupnost valentnih elektrona metala uspostavljanju hemisorptivne veze i to tako da slabi veza metal/donor elektrona (M-O) a jača veza metal/akceptor elektrona (M-H) i obrnuto.

Pored opisanih vulkanskih krivih Baladinovog tipa, postoji i druga vrsta vulkanskih zavisnosti od značaja za katalizu, a to su tzv. krive Gešnjaderovog tipa [24] koje prikazuju zavisnost različitih fizičkih i hemijskih veličina duž periodnog sistema elemenata, odnosno prikazuju periodičnost osobina hemijskih elemenata uslovljenu njihovom elektronskom konfiguracijom.



Slika 15. Izlazni rad elektrona duž periodnog sistema elemenata (o - 3d elementi, Δ - 4d elementi, \square - 5d elementi). Slika preuzeta s dozvolom iz *Electrochimica Acta*, Hypo – hyper-d-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions, autora M. M. Jakšića, 45:4085–4099, copyright (2000) Elsevier

Dve specifične krive ovog tipa zaslužuju posebnu pažnju, jedna za izlazni rad elektrona (slika 15) [23,25] i druga za katalitičku aktivnost za HER ($\log j_0$, slika 16).



Slika 16. Vulkanske krive potenciodinamičkih rezultata za elemente prelazne grupe metala duž periodnog sistema dobijenih u 0,1 M H_2SO_4 (gornje krive) i 30 mas.% KOH (donje krive) na 80 °C, dato u funkciji atomskog broja. Slika preuzeta i adaptirana s dozvolom iz *Journal of Electroanalytical Chemistry: Evaluation of electrocatalysts for water electrolysis in alkaline solutions*, autora M. H. Miles, 60:89–96, copyright (1975) Elsevier

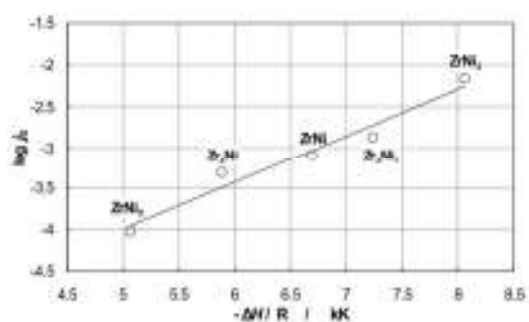
Obe krive su asimetrične i gotovo identičnog oblika sa maksimumom za d^8 elektronsku konfiguraciju (Ni, Pd, Pt) s obzirom da su potrebna dva prazna mesta u d orbitali za adsorpciju H-atomata i izdvajanje molekula vodonika (pre svega za Folmer-Hejrovski mehanizam reakcije). Obe ove krive predstavljaju osnovni kriterijum elektrokatalitičke aktivnosti pojedinih elemenata za HER. Isti tip krivih se dobija i ako se prikaže promena logaritma stvarne gustine struje ($\log j$) na nekom fiksnom nadnaponu za HER (ili obrnuto) u odnosu na elektronsku konfiguraciju prelaznih metala, bez obzira dali se reakcija odigrava u kiseljoj ili baznoj sredini [26,27].

S obzirom da se na vrhu prikazanih vulkanskih krivih nalaze plemeniti metali, slabo zastupljeni u prirodi i skupi pa samim tim i nepraktični za primenu u katalizi, krenulo se u potragu za novim katalitičkim materijalima. Veliki uspeh postignut u modifikovanju osobina gvožđa i proizvodnji različitih nerđajućih čelika, legiranjem

malim količinama prelaznih metala sa polu popunjenim d -orbitalama (V, Mo, Cr, W) postao je ideja vodilja u ovoj oblasti, a Brojerova teorija intermetalnih veza osnovni teorijski okvir za ispitivanje sinergizma u elektrokatalizi [4,15,24,28–32].

Brojerova teorija intermetalnih veza [33], kao generalizacija Luisovog modela kiselina i baza, termodinamički predviđa efektivno jaču vezu između hipo i hiper d elektronskih kombinacija prelaznih metala i uspostavljanje izuzetno stabilnih stehiometrijskih intermetalnih faza tipa AB_2 , AB_3 ili AB_5 . d metali koji nemaju sparene elektrone različitih spinova u d orbitalama (0 do 5 d elektrona) imaju hipo d elektronsku konfiguraciju, a metali sa sparenim d elektronima (5 do 10 d elektrona) imaju tzv. hiper d elektronsku konfiguraciju. Prema Brojerovoj teoriji, ovako formirane faze zauzimaju neku srednju elektronsku konfiguraciju (zajednički Fermijev elektronski nivo i zajedničku gustinu elektronskih stanja) koja može da se uporedi sa individualnim prelaznim metalima koji se u periodnom sistemu elemenata nalaze između dva koja se legiraju.

Ovakav teorijski okvir, kombinovan sa velikim brojem eksperimentalnih podataka, ukazuje da se duž faznog dijagrama kombinacije dva hipo-hiper d prelazna metala može očekivati zavisnost tipa vulkana za jačinu intermetalnih veza, kao i slično elektrokatalitičko ponašanje za reakciju izdvajanja vodonika ili izlazni rad elektrona. Ove vulkanske krive su vrlo sličnog oblika, tako da grafički prikaz jedne pomenute osobine u odnosu na drugu predstavlja pravolinijsku zavisnost [29]. Kao primer možemo uzeti Zr-Ni interfazni sistem prikazan na slici 17.



Slika 17. Elektrokatalitička aktivnost različitih intermetalnih faza duž Ni-Zr međufaznog dijagrama. Slika preuzeta s dozvolom iz *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly: Interactive supported electrocatalysts and spillover*

effect in electrocatalysis for hydrogen and oxygen electrode, autora J. M. Jakšić, Č. M. Lačnjevac, N. V. Krstajić i M. M. Jakšić, 14(2):119–136, copyright (2008) Association of the Chemical Engineers AChE

U predviđanju sinergizma u elektrokatalizi za HER treba imati na umu da su d orbitale odgovorne za uspostavljanje veze između susednih atoma metala, a istovremeno učestvuju u procesu adsorpcije reakcionog intermedijera (H_{ads}) te se često nazivaju i vezivnim i adsorptivnim orbitalama. s i p orbitale, svojim elektronima, daju konstantan doprinos, duž d serije elemenata, formiranju provodne zone metala koja je odgovorna za reakciju prenosa naelektrisanja na površini elektrode, a da sve pomenute orbitale međusobno interaguju u procesu hibridizacije značajno menjajući sopstvene karakteristike. Shodno tome, može se očekivati da legure odgovarajućeg sastava i strukture dva d -metala, sa suprotnih grana vulkanske krive (slika 14) pokažu aktivnost veću u odnosu na pojedinačne metale a u nekim slučajevima i veću u odnosu na aktivnost plemenitih metala koji se nalaze pri vrhu ove vulkanske krive.

U alkalnim elektrolizerima se obično koriste elektrode izrađene od nikla ili nerđajućeg čelika, a primena legura prelaznih metala se svodi na modifikaciju površina ovih elektroda. Postoje različite metode za pripremu i nanošenje legura prelaznih metala koje bi mogle da pokažu sinergetski efekat za reakciju izdvajanja vodonika. Većina njih su skupocene visokotemperaturske ili vakuumske tehnike kao npr. *wire-arc spray* depozicija [34], ili hemijsko naparavanje [35]. U poslednje vreme se sve više razvijaju i koriste elektrohemijske metode koje možemo podeliti u dve grupe:

Elektrohemijsko taloženje iz odgovarajućih elektrodepozicionih kupatila. Na ovaj način je ispitan veliki broj legura na bazi prelaznih metala, npr. Ti–Ni[36], Pt–Mo[37], Ni–Mo[31,38], Ni–Co–LaNi₅[39], Ni–RuO₂[40], Ni–prelazni metali (Fe, Mo, W)[32,41,42], itd; i

Metoda *in situ* dodavanja jonskih aktivatora (*j.a.*) u elektrolit u toku elektrolitičkog razlaganja vode, pri čemu se kao paralelna reakcija odvija taloženje prelaznih metala. Na ovaj način su dobijene različite katalitičke prevlake, npr. Co–Mo[4], Ni–Co–V[43], itd.

2.5. *In situ* aktivacija

In situ aktivacija je jednostavan proces poboljšanja elektrolitičkog razaganja vode, direktnim dodavanjem u elektrolit kombinacije soli i kompleksa prelaznih

metala. Kompleksi *d*-metala i anjonske soli disosuju u elektrolitu na jone koji ispoljavaju katalitičko dejstvo, te se stoga nazivaju jonskim aktivatorima (*j.a.*).

Najčešće se kao *j.a.* koristi kombinacija dva *d*-metala sa suprotnih grana vulkanskih krivih Balandinovog tipa (slika 14) u njihovom anjonskom obliku ili u obliku kompleksa (molibdati, volframati, amino kompleksi nikla i kobalta) [4,28,43,44]. *d*-metali u svom katjonskom obliku su neupotrebljivi za *in situ* elektrokatalitičku aktivnost. U alkalnim rastvorima dolazi do precipitacije njihovih hidroksida i blokiranja površine elektrode, a samim tim i do negativnog efekta na reakciju izdvajanja vodonika. Precipitacija hidroksida se uspešno izbegava ako su *d*-metali u obliku anjona ili kompleksa.

Najbolji efekat je do sada postignut *tris-etilendiamin kobalt(III) hloridom* u kombinaciji sa *natrijum molibdatom* [28,44]. Iako su katalitički efekti samog molibdata i samog kompleksa kobalta relativno mali, njihova zajednička aktivnost značajno približava elektrode od nikla i nerđajućeg čelika reverzibilnom potencijalu vodonične elektrode u opsegu gustine struje značajnom za industrijsku primenu. Ovako aktivirane elektrode pokazuju bolje katalitičke osobine i od individualnih plemenitih metala.

In situ aktivacija je posebno atraktivna metoda za povećanje efikasnosti alkalnih elektrolizera jer ne zahteva prethodni korak pripreme elektroda, koji značajno povećava cenu njihove izrade. Pored toga omogućava upotrebu tanjih bipolarnih ploča u industrijskim postrojenjima čime se smanjuju njihove dimenzije. Površina elektrode dobija finu trodimenzionalnu strukturu upotrebom *j.a.* čime se znatno povećava aktivna katalitička površina. Ovim je omogućeno smanjenje rastojanja između elektroda, samim tim i omskih gubitaka u sistemu i povećanje energetske efikasnosti za traženu brzinu proizvodnje vodonika.

Mehanizam delovanja *j.a.* na poboljšanje elektrokatalitičke aktivnosti elektroda za reakciju izdvajanja vodonika je izuzetno složen i još uvek nedovoljno ispitan. Smatra se da obuhvata nekoliko različitih efekata.

Dodatkom *j.a.* u elektrolit, paralelno sa reakcijom izdvajanja vodonika, počinje da se odvija proces elektrolitičkog taloženja pojedinačnog *d*-metala ili njihove kombinacije na površini elektrode u obliku finog praha, čime se obezbeđuje sinergetski efekat predviđen Brojerovom teorijom, a u isto vreme obezbeđuje vrlo razvijena

površina elektrode i veliki broj aktivnih centara. Ovome doprinosi i činjenica da depozit prekriva eventualno prisutne nečistoće koje blokiraju površinu elektrode za reakciju izdvajanja vodonika.

Amino ligandi (etilen diamin ili trimetilen diamin) prisutni u elektrolitu usled disocijacije odgovarajućih kompleksa imaju svoju ulogu u ovom mehanizmu. Ona je slična efektu *etilen diamin tetrasirćetne kiseline* (EDTA) [45] za koju se pretpostavlja da zbog polarnosti kovalentne veze N-H i parcijalno pozitivnog vodonika u njoj, može da veže vodoničnom vezom eventualno prisutne okside i ukloni ih sa površine elektrode čime je priprema za efikasno taloženje metala. Kao rezultat, aktivna površina elektrode postaje još razvijenija.

U toku reakcije izdvajanja vodonika dolazi do transporta reaktanata do metala kroz elektrolit i transporta produkata elektrodne reakcije od metala ka elektrolitu. Ovaj proces doprinosi ukupnoj aktivacionoj energiji za reakciju HER i nadnaponu elektrode za željenu brzinu izdvajanja vodonika. U skladu sa teorijom prelaznog stanja, smatra se da kompleksi prelaznih metala imaju ulogu “mosta” za pomenuti transfer učesnika elektrodne reakcije [46].

2.6. Indukovano kataloženje

Kada se metal uroni u rastvor svojih prostih soli, formira se odgovarajuća metalna elektroda i uspostavlja se ravnotežni potencijal (E_r), čija vrednost zavisi od prirode metala, koncentracije njegovih jona i temperature, a definisana je Nernstovom jednačinom:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (46)$$

gde je a aktivnost metalnih jona u rastvoru, a E^0 standardni elektrodni potencijal jednak potencijalu pri jediničnoj aktivnosti svih učesnika elektrodne reakcije.

Ako se u prisustvu druge elektrode, formira elektrolitička ćelija, može da dođe do taloženja metala ukoliko se nametne katodna polarizacija elektrode, kada je rezultujući potencijal negativniji od ravnotežnog. Ako pak elektrolit čini rastvor soli dva metala od kojih jedan ima pozitivniju vrednost ravnotežnog potencijala, onda u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, koncentracije metalnih jona, temperature i

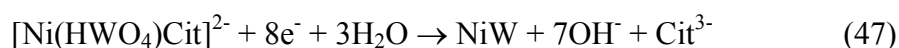
primenjenog potencijala, može doći ili do taloženja samo ovog metala ili do zajedničkog taloženja oba metala i formiranja odgovarajućih legura različitog sastava na površini elektrode. Kakav i koliki će biti uticaj ovih parametara na istovremeno taloženje metala zavisi prevashodno od oblika polarizacionih krivih taloženja pojedinačnih metala. Detaljan opis ove međuzavisnosti je dat u literaturi [47].

Međutim, pojedini metali, kao što su Mo, W i Ti, se u vodenim rastvorima nalaze u anjonskom obliku ili u obliku hidratisanih oksida i ne mogu se elektrohemijski redukovati do metala. Redukciju ovakvih metala indukuju metali iz grupe gvožđa (Co, Fe i Ni). Brener, koji je prvi sistematizovao i klasifikovao elektrohemijsko taloženja legura [48], je ovaj proces nazvao **indukovano kotaloženje**.

Postoje različite hipoteze o mehanizmu taloženja Mo i W sa metalima grupe gvožđa [47] ali ni jedna do sad nije u potpunosti dokazana.

Legure Mo i W se talože pri pozitivnijim potencijalima od potencijala taloženja metala grupe gvožđa, na osnovu čega je nastala *hipoteza o depolarizaciji Mo i W usled legiranja*, odnosno formiranja čvrstog rastvora ili intermetalnog jedinjenja. Međutim, određivanjem parcijalnih polarizacionih krivih pri taloženju Ni-W legura pokazano je da ne dolazi do depolarizacije u odnosu na proces taloženja nikla.

Jedan od pretpostavljenih mehanizama zasnovan je na *hipotezi o formiranju mešovito kompleksnog jona*, koji sadrži i W i metal grupe gvožđa u elektrolitu za taloženje legure. Redukcija kompleksnog jona se lakše odigrava od redukcije jona pojedinačnih metala pa dolazi do depolarizacije. U citratnom kupatilu za taloženje Ni-W legura, npr. pretpostavlja se da dolazi do formiranja kompleksa tipa $[\text{Ni}(\text{HWO}_4)\text{Cit}]^{2-}$ koji služi kao prekursor za taloženje legure po reakciji [42,49]:



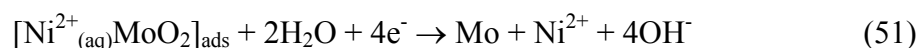
Tokom redukcije molibdata i volframa iz čistih rastvora na katodi se izdvajaju proizvodi u mešovitom oksidacionom stanju, između šestovalentnog i metalnog stanja. Tako *hipoteza zasnovana na prisustvu oksidnog filma na katodi* polazi od pretpostavke da se oksidni sloj delimično redukovanih oksida Mo i W redukuje usled reakcije sa vodonikom adsorbovanim na sveže istaloženim metalima grupe gvožđa.

Tokom katodne polarizacije pri taloženju legura Mo sa Fe i Ni dolazi do redukcije molibdata iz rastvora i formiranja sloja nerastvornih jedinjenja niže valentnosti, najverovatnije Mo(III)-oksida/hidroksida. Formirana oksidna prevlaka je slabo propustljiva za Fe^{2+} i Ni^{2+} jone pa se zato redukcija tih jona odigrava pri većim nadnaponima. Prisutni joni menjaju strukturu i sastav sloja oksida Mo. Brzina redukcije oksidnog sloja raste sa povećanjem koncentracije Fe^{2+} i Ni^{2+} jona, kao i sa povećanjem gustine struje taloženja. Na katodni proces redukcije utiče odnos brzina dve paralelne reakcije: delimična redukcija MoO_4^{2-} jona uz formiranje prevlake niževalentnih jedinjenja Mo sa kiseonikom i redukcija oksidnog sloja sa Fe i Ni uz taloženje legure.

Ispitivanja mehanizma taloženja Mo sa Ni iz citratnih elektrolita dovela su do hipoteze o adsorpciji i katalitičkoj reakciji redukcije molibdatnih vrsta [50]. Prema ovom modelu redukcija dvovalentnog kompleksa Ni je kontrolisana procesima transporta, difuzijom do elektrode, a zatim dvostepenom reakcijom redukcije prema jednačinama:



uključujući postojanje adsorbovanog intermedijera. Molibdat se katalitički redukuje paralelnom reakcijom preko adsorbovanog Ni-Mo intermedijera. Reakcioni mehanizam verovatno uključuje više stupnjeva, ali se u osnovi može opisati sledećim jednačinama:



Prema ovom mehanizmu vrste $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$ katalizuju redukciju molibdata formirajući adsorbovani reakcioni intermedijer $[\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}\text{MoO}_2]_{\text{ads}}$. Redukcijom adsorbovanog intermedijera taloži se metalni Mo, a istovremeno se vrste dvovalentnog Ni regenerišu.

2.7. Uticaj mikrotalasa na elektrohemijski sistem

Mikrotalasi (MT) imaju veliku primenu u različitim oblastima hemije: hemijskoj sintezi, organskoj i neorganskoj, analitičkoj hemiji, hemiji materijala, itd. Sa pojavom komercijalno dostupnih mikrotalasnih reaktora specijalno dizajniranih za kontrolu i praćenje hemijskih procesa, njihova primena je postala uobičajena u istraživanjima

pomenutih procesa. U poslednje vreme se sve više ispituju prednosti primene mikrotalasa i u oblastima fotohemije, biohemije i naročito elektrohemije [51–55].

Ne postoji neko opšte objašnjenje uticaja mikrotalasnog zračenja na posmatrane procese, ali je utvrđeno da višestruko ubrzavaju pojedine hemijske procese. U pojedinim slučajevima ovi efekti su isključivo termalne prirode, dok u nekim slučajevima mogu da se okarakterišu kao specifični i često se nazivaju netermalnim efektima. U elektrohemijskim sistemima mikrotalasi mogu da utiču i na elektrolit i na elektrode te su prisutne obe vrste pomenutih efekata, što znatno komplikuje interpretaciju dobijenih rezultata.

Interakcija mikrotalasnog polja sa rastvorima zavisi od njegovih provodnih osobina i dielektrične polarizabilnosti [56], ali i od frekvencije i izlazne snage izvora zračenja.

Dielektrična polarizacija opisuje sposobnost materijala da se polarizuje pod uticajem električnog polja i (ne)mogućnost da prati brze promene njegovog polariteta. Ukupna polarizacija je suma pojedinačnih komponenti:

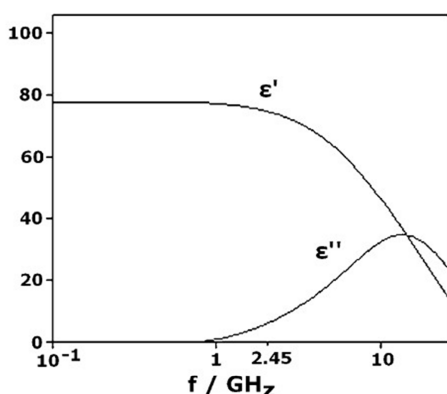
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (52)$$

gde je α_e elektronska polarizacija koja potiče od preraspodele elektrona, α_a atomska polarizacija, α_d dipolarna polarizacija koja potiče od orijentacije permanentnih dipola u električnom polju, i α_i međufazna polarizacija (Maksvel-Vagnerov efekat [57])

U vodi je doprinos α_e i α_a veoma izražen pri visokim frekvencijama MT polja (>20 GHz) s obzirom da je brzina elektronske i atomske polarizacije i depolarizacije mnogo brža od dipolarne. Sa druge strane, ove dve polarizacione komponente su zanemarljive ako se dielektrično grejanje odvija pod uticajem MT polja frekvencije 2,45 GHz. Tada je najznačajnija komponenta polarizacije u procesu dielektričnog zagrevanja α_d .

Dipolarna polarizacija je posledica postojanja permanentnih dipolnih momenata molekula tečnosti. Na niskim frekvencijama zračenja dipoli vode mogu da prate oscilatornu promenu električnog polja (da budu u istoj fazi). Polje obezbeđuje dovoljno energije za rotaciju dipola, deo te energije se prenosi i na neuređeno kretanje svaki put kada se dipoli preorijentišu, ali je ovaj transfer energije vrlo mali pa se temperatura

sistema ne menja. Drugi ekstremni slučaj je kada polje osciluje suviše brzo (npr. Oblast infracrvenog zračenja). Dipoli nemaju vremena da reaguju na oscilatorne promene polja te molekuli vode uopšte ne rotiraju, a temperatura se ne menja. U mikrotalasnom opsegu, frekvencija elektromagnetnog zračenja, odnosno brzina promene njegove električne komponente je dovoljno bliska brzini promene orijentacije dipola vode, što dovodi do trenja između prisutnih dipola i jona i kontinualnog kidanja i formiranja vodoničnih veza. Krajnji rezultat je transformacija mikrotalasne energije u toplotu.



Slika 18. Dielektrične osobine vode u funkciji frekvencije

Dva osnovna parametra definišu dielektrične osobine materijala. Prvi, dielektrična konstanta (ϵ') je mera sposobnost molekula da se polarizuju u električnom polju. Pri niskim frekvencijama elektromagnetnog zračenja ova vrednost dostiže maksimum. Drugi, dielektrični gubitak (ϵ'') je mera efikasnosti transformacije elektromagnetne energije u toplotu. Način na koji se ϵ' i ϵ'' menjaju sa frekvencijom prikazan je šematski na

slici 18. Dielektrični gubitak za vodu na 25°C, prolazi kroz maksimum na oko 20 GHz. Međutim, zračenje ove frekvencije ne prodire duboko u materijal. Dubina prodiranja, tj dubina materijala na kojoj se snaga polja prepolovi, zavisi od frekvencije [56]: $D \propto \lambda \cdot (\epsilon'/\epsilon'')^{1/2}$, pri čemu je λ talasna dužina elektromagnetnog zračenja. S toga je uobičajeno da se za vodu i vodene rastvore koristi frekvencija od 2,45 GHz.

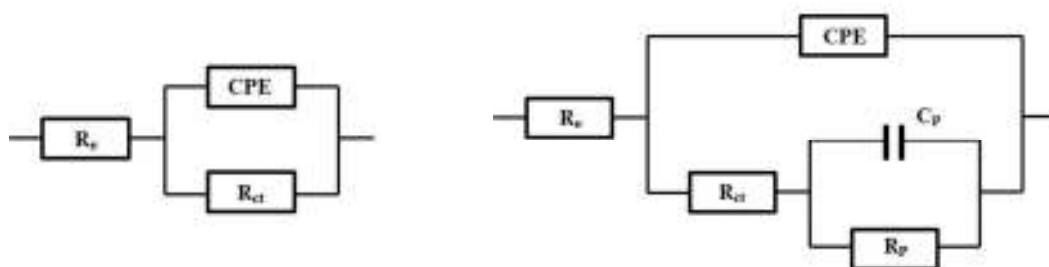
Interakcija elektroda sa mikrotalasima takođe doprinesu ukupnom toplotnom efektu. U zavisnosti od materijala elektrode, opažena su dva različita efekta MT polja. Relativno debele metalne elektrode (npr. Pt ili Au) reflektuju mikrotalasnu energiju u oblast blizu površine elektrode debljine nekoliko mikrometara u kojoj se značajno povećava intenzitet zračenja i njegov uticaj na elektrolit. Oštre ivice elektroda mogu dodatno da doprinesu ovom efektu pojačanjem MT polja [54]. Međutim, neke elektrode, kao npr. one od staklastog ugljenika, interaguju sa MT poljem direktno, pri čemu se same zagrevaju, a toplota se prenosi na okolni elektrolit konvekcijom [51].

Međufazna polarizacija koja se događa na dodirnoj površini dva materijala različitih dielektričnih osobina (metal-elektrolit), tzv. Maksvel-Vagnerov efekat [54], može takođe doprineti ukupnom toplotnom efektu. Formiranje dvojnog kapacitivnog sloja između čestica različitih dielektričnih osobina rezultuje pojavom dodatnih dielektričnih gubitaka koji se moraju uzeti u obzir.

U prisustvu nosioca naelektrisanja kakvi su joni rastvoreni u elektrolitu, pod uticajem MT polja javljaju se i dodatni konduktivni gubici energije. Pored navedenih termalnih efekata u sistemima mogu da se jave i razni netermalni efekti usled uticaja MT na formiranje aktiviranog kompleksa [58] kao i uticaja na sprezanje flukseva materije koji su od posebnog značaja za elektrohemijaska istraživanja [53].

2.8. Elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS)

Kada se kroz elektrohemijasku ćeliju propusti struja, kroz metalni deo kola se uspostavlja usmereni tok elektrona, a kroz elektrolit jona kao nosioca naelektrisanja. Metalni deo kola ima svoj električni otpor R_M , uslovljen sporošću kretanja elektrona, a elektrolit svoj, R_e , višestruko veći, uslovljen sporošću kretanja jona. Na faznoj granici metal/elektrolit (elektrodi) dolazi do promene nosioca naelektrisanja u procesima oksidacije ili redukcije, koji mogu da se odvijaju različitim brzinama te predstavljaju posebnu vrstu otpora protoku struje. U zavisnosti od prirode elektrodnog procesa, ovaj otpor može da bude običan (termogeni) ili kompleksan. Osim toga, na posmatranoj granici dveju faza, usled adsorpcije elektroaktivnih vrsta, formira se dvojni električni sloj, pa se površina elektrode ponaša kao električni kondenzator koji ima svoj kapacitet i kapacitivni otpor. Ako se svi pomenuti otpori, odnosno odgovarajuće električne komponente prikažu u njihovom logičkom rasporedu, dobija se ekvivalentno kolo (električni model) elektrohemijiske ćelije (slika 19). Naziv *ekvivalentno kolo* potiče otuda što se takvo kolo pri prolasku naizmjenične struje, ponaša analogno odgovarajućoj elektrohemijaskoj ćeliji. Odnos struje i napona u ovom slučaju predstavlja impedansu, odnosno meru sposobnosti sistema da spreči protok struje. Ovaj parametar kola analogan je ukupnom otporu kada kroz kolo protiče jednosmerna struja [11,47,59,60].



Slika 19. Primeri ekvivalentnog kola: Randelsovo kolo (levo) i Armstrongovo kolo (desno)

Elektrohemijska impedansa se obično meri primenom sinusoidalnog naizmeničnog (AC) potencijala, male amplitude (E_{AC}) i poznate frekvencije (ω), superponiranog na odabranu vrednost jednosmernog (DC) potencijala (E_{DC}) kroz elektrohemijsku ćeliju i merenjem nastalog strujnog signala.

Pobudni signal u funkciji vremena ($E(t)$) ima sledeći oblik:

$$E(t) = E_{DC} + E_{AC} \sin(\omega t) \quad (53)$$

Rezultujući strujni odgovor ($I(t)$) je fazno pomeren u odnosu na pobudni signal:

$$I(t) = I_{DC} + I_{AC} \sin(\omega t + \phi) \quad (54)$$

ϕ predstavlja razliku u fazi između strujnog odgovora sistema i pobudnog potencijala.

Impedansa sistema $Z(\omega)$ je tada data kao:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} \quad (55)$$

Impedansa je kompleksan broj: $Z = Z_{re} + iZ_{im}$ koga čine realna (Z_{re}) i imaginarna komponenta (Z_{im}). Kompleksnu prirodu impedanse je lako uočiti ako radi jednostavnosti prikaza zanemarimo jednosmernu komponentu pobudnog signala i odgovarajući strujni odgovor i primenimo poznatu Ojlerovu relaciju:

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (56)$$

Jednačine (53) i (54) tada postaju:

$$E(t) = E_{AC} e^{i\omega t} \quad (57)$$

$$I(t) = I_{AC} e^{i(\omega t + \phi)} \quad (58)$$

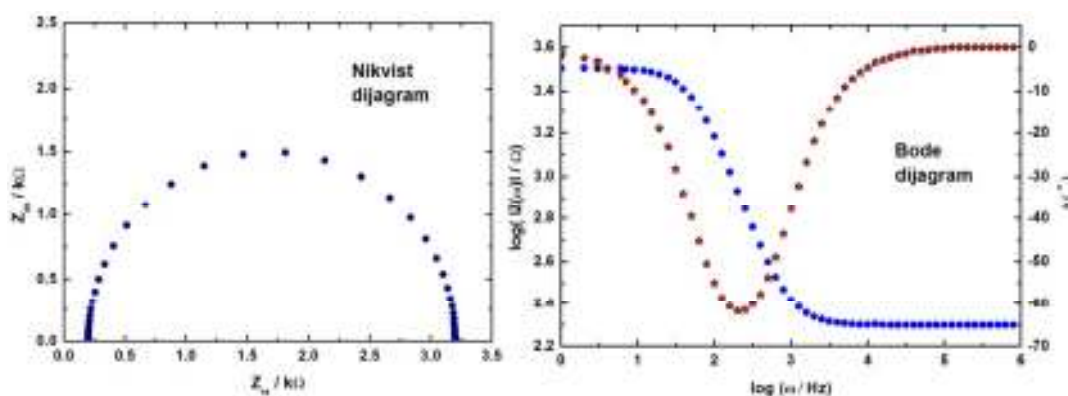
A impedansa dobija sledeći oblik:

$$Z(\omega) = Z_0 e^{i\phi} = Z_0 (\cos \phi + i \sin \phi) \quad (59)$$

pri čemu je $Z_0 = E_{AC} / I_{AC}$.

Ako se snimi impedansa elektrohemijskog sistema na različitim frekvencijama primenjenog pobudnog signala, tada se na osnovu eksperimentalno određene zavisnosti impedanse od frekvencije mogu odrediti parametri pojedinačnih elemenata odgovarajućeg ekvivalentnog kola. Ekvivalentno kolo u idealnom slučaju ima impedansni spektar identičan eksperimentalno dobijenom, a elementi kola predstavljaju određene fizičke osobine ispitivanog sistema ili pojave u sistemu. Promene parametara ovakvog kola doprinose razumevanju odgovora ispitivanog sistema. Ova metoda ispitivanja elektrodne kinetike naziva se *elektrohemijaska impedansna spektroskopija*.

Izmereni podaci se obično prikazuju u dijagramima dva tipa: Nikvist/Argand (od engleskog *Nyquist/Argand*) dijagramima i Bode dijagramima. Nikvist dijagram predstavlja grafički prikaz kompleksnih brojeva u Argandovoj ravni, kod koga se na x -osi prikazuje realni, a na y -osi imaginarni deo kompleksnog broja (impedanse), slika 20. Na Bode dijagramima se simultano prikazuju dve vrste zavisnosti: fazne razlike (ϕ) stujnog odziva sistema u odnosu na pobudni naponski signal od logaritma frekvencije ($\phi = f(\log \omega)$) i logaritma amplitude impedanse od logaritma frekvencije ($\log |Z(\omega)| = f(\log \omega)$), slika 20.



Slika 20. Tipičan izgled EIS dijagrama: levo – Nikvist dijagram $Z_{im} = f(Z_{re})$; desno –

Bode dijagram (★ - $\phi = f(\log \omega)$, ● - $\log |Z(\omega)| = f(\log \omega)$)

Dobijeni eksperimentalni podaci se matematički fituju metodom nelinearnih najmanjih kvadrata po odabranom modelu ekvivalentnog kola.

2.8.1. Elementi ekvivalentnog kola

Impedansa ekvivalentnog kola elektrohemijske ćelije zavisi od vrednosti impedanse njegovih pojedinačnih elemenata. Ukoliko su elementi u kolu vezani serijskom vezom, njihove impedanse se sabiraju u ukupnu vrednost impedanse, a ako su vezani paralelnom vezom, tada zbir recipročnih vrednosti impedanse pojedinačnih elemenata daje recipročnu vrednost ukupne impedanse kola. Najčešće upotrebljavani elementi u modelovanju ekvivalentnih kola, kao i izrazi za izračunavanje njihovih impedansi, predstavljeni su u daljem tekstu.

Otpornici

Impedansa čistog otpornika data je jednačinom $Z_R = R$, gde je R oznaka otpora. Na Nikvistovom dijagramu, čist otpornik je predstavljen jednom tačkom na realnoj osi. U procesu modelovanja ekvivalentnog kola, najčešće se koriste dva osnovna tipa otpora: otpor elektrolita, odnosno ukupni otpor ćelije i otpor transferu naelektrisanja. Otpor elektrolita, R_e , je otpor kretanju struje kroz elektrolit. Proporcionalan je specifičnom otporu, ρ , elektrolita i zavisi od geometrije elektrolitičke ćelije. Za jediničnu površinu ćelije može se pisati: $R_e = \rho d$, gde d predstavlja debljinu elektrolita. Otpor kretanju struje unutar metalne elektrode se označava kao R_M , otpor metala. Omski otpor, R_Ω je u tom slučaju dat jednačinom [61]:

$$R_\Omega = R_e + R_M \quad (60)$$

i predstavlja sumu otpora elektrolita i metalnih elektroda.

Otpor transferu naelektrisanja, R_{ct} , je karakteristika elektrodnih reakcija i predstavlja otpor prenosu elektrona sa elektroaktivne vrste na metalnu elektrodu u procesu oksidacije, odnosno prenosu elektrona sa površine metala na elektroaktivnu vrstu u procesu redukcije. Definisana je parcijalnom funkcijom faradejske gustine struje, j_F , u odnosu na potencijal E :

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial j_F}{\partial E} \right)^{-1} \quad (61)$$

Kapacitivne komponente

Impedansa električnog kondenzatora sa ravnim pločama data je jednačinom:

$$Z_C = (i\omega C)^{-1} \quad (62)$$

gde je sa C obeležena kapacitivnost [62]:

Na osnovu date jednačine, vidi se da je impedansa čisto kapacitivnog elementa u potpunosti imaginarna i negativna. Dva osnovna tipa kapacitivnosti se koriste u modelovanju ekvivalentnog kola elektrohemijske ćelije: kapacitet dvojnog električnog sloja i geometrijska, ukupna kapacitivnost. Dvojni električni sloj se formira na međufaznoj granici elektroda/elektrolit. Kapacitet dvojnog električnog sloja je dat jednačinom:

$$C_{dl} = \left(\frac{\partial \sigma_E}{\partial E} \right)_{T,p,\mu} \quad (63)$$

gde je sa σ_E označena gustina naelektrisanja na elektrodi, E je međupovršinski potencijal, T je temperatura, p je pritisak a μ hemijski potencijal.

Geometrijski kapacitet C_G se javlja između dve elektrode u elektrohemijskoj ćeliji. Jednačina (64) opisuje ovaj kapacitet, pri čemu je d rastojanje između dve elektrode, ϵ_r je dielektrična konstante elektrolita, a ϵ_0 je dielektrična propustljivost vakuuma:

$$C_G = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (64)$$

Elementi raspodele

Kombinacija čistog otpornika i kapaciteta često nije dovoljna da se adekvatno opiše odgovor realnog ispitivanog sistema. Iz tog razloga uvedeni su i CPE element (od

engleskog *Constant Phase Element*) [63,64], odnosno element sa konstantnim faznim uglom i Warburgov (engl. *Warburg*) element.

CPE element se koristi u modelovanju ekvivalentnog kola kao zamena za klasičnu kapacitivnost (kondenzatora sa ravnim pločama). Potreba za korišćenjem CPE elementa je posledica nedovoljno dobrog fitovanja većine eksperimentalno dobijenih rezultata na osnovu modela klasičnog ekvivalentnog kola sa običnim kapacitivnim elementom. CPE elementom se može izvršiti vrlo precizno fitovanje jer se njime uzima u obzir nehomogenost površine u elektrohemijским EIS eksperimentima kao i nehomogenost raspodele naelektrisanja na površinama elektroda. U ovoj tezi C_{dl} je računat iz podataka fitovanja sa CPE elementom po relaciji, koju su razvili Hsu i Mansfeld [65], kao korekciju na realnu vrednost kapaciteta. U slučaju paralelne veze CPE i R ona izgleda ovako:

$$C_{dl} = Y_{dl} (\omega_{max})^{\alpha-1} = \left[Y_{dl} R_{ct}^{(1-\alpha)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (65)$$

gde ω_{max} predstavlja frekvenciju maksimuma zavisnosti $-Z = f(\omega)$ i nezavisna je od eksponenta α , dok Y_{dl} i R_{ct} predstavljaju parametre fitovanja.

Warburgov element predstavlja deo impedanse elektrohemijske ćelije, koji potiče od jednodimenzione difuzije reakcionih vrsta do elektrode. U opštem slučaju, efekat difuzije vrste a , dat je jednačinom (66) gde je σ_a Warburgova konstanta koja zavisi od difuzije vrste a , brzine reakcije, koncentracije vrste a , gustine struje i potencijala:

$$Z_{W,a} = \sigma_a (i\omega)^{-1/2} = \frac{\sigma_a}{\omega^{1/2}(1+i)} \quad (66)$$

Ako se uzme u obzir da je difuzija ograničena na sloj debljine δ , može se izvesti izraz za impedansu tzv. STWE elementa (od engleskog *Short Terminus Warburg Element*) [59]:

$$Z_{W_{STWE}} = \frac{R_W \tanh[(iT_W\omega)^\alpha]}{(iT_W\omega)^\alpha} \quad (67)$$

$$T_w = \frac{\delta^2}{D_a} \quad (68)$$

gde je sa R_w označen Warburgov R parametar, a T_w opisuje jednačina (68) u kojoj je sa D_a obeležen difuzioni koeficijent vrste a .

STWE element se na niskim frekvencijama ponaša kao otpornik a na visokim frekvencijama, u Nikvist dijagramu, ima karakterističan pravolinijski izgled pod uglom od 45° u odnosu na ose.

3. CILJ RADA

Primarni cilj ove doktorske disertacije je:

- analiza katalitičke aktivnosti kompozitnih materijala na bazi kombinacije prelaznih metala Ni-Mo, Ni-W i Co-W za reakciju izdvajanja vodonika u alkalnim elektrolizerima.

Očekuje se da dobijeni katalitički materijali pokažu bolju aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika od komercijalno dostupnih.

Cilj rada je i upoređivanje različitih elektrohemijskih metoda aktivacije katoda za reakciju izdvajanja vodonika: elektrohemijskog kataloženja i *in situ* aktivacije. Ispitan je uticaj parametara taložnih kupatila (gustina struje taloženja, sastav, koncentracija elektroaktivnih vrsta, temperatura i pH) na katalitičku aktivnost dobijenih elektrokatalitičkih prevlaka, kao i uticaj koncentracije jonskih aktivatora, radne temperature i gustine struje u elektrolizeru za ispitivanje *in situ* aktivacije, na potrošnju energije.

Elektrohemijsko kataloženje legura na bazi Co i W, u okviru ove disertacije, rađeno je u mikrotalasnom polju i van polja, te je još jedan od ciljeva bio utvrditi efekat mikrotalasnog polja na morfologiju i sastav elektrohemijski nataloženih elektroda i njihovu aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika.

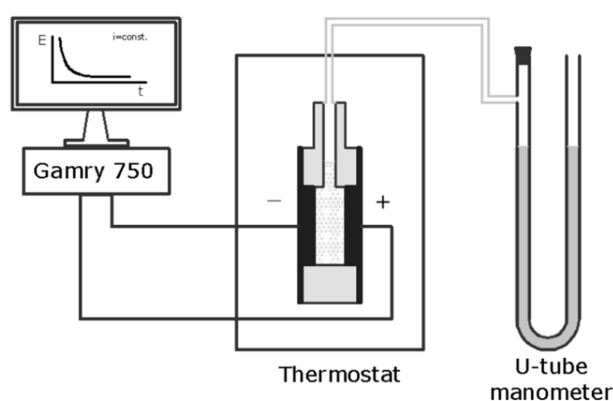
4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Elektrohemijska ćelija za ispitivanje *in situ* aktivacije

Uticaj odabranih jonskih aktivatora na proces alkalne elektrolize vode je određivan u posebno dizajniranim eksperimentima merenja potrošnje energije, a možemo ih grupisati na sledeći način:

- ispitivanje potrošnje energije u elektrolitičkoj ćeliji sa 6M KOH kao elektrolitom;
- ispitivanje potrošnje energije u istoj ćeliji i istom osnovnom elektrolitu uz dodatak jonskih aktivatora na bazi Ni i Mo
- ispitivanje potrošnje energije u istoj ćeliji i istom osnovnom elektrolitu uz dodatak jonskih aktivatora na bazi Co i W

Svi eksperimenti su rađeni tako da se pomoću Potencijostata/galvanostata G750 (Gamry Instruments) galvanostatski zadaje određena struja kroz elektrohemijsku ćeliju, za koju se onda meri uspostavljeni napon i vreme potrebno da se izdvoji 1 mol vodonika (meri se vreme potrebno da izdvojeni vodonik ispuni određenu zapreminu mernog suda, u ovom slučaju vodenog U-manometra, istiskujući iz njega vodu, a zatim se vrši preračunavanje na 1 mol gasa). Ćelije su termostatisane variranjem temperature $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ primenom ultratermostata. Šematski prikaz eksperimentalne opreme dat je na slici 21.



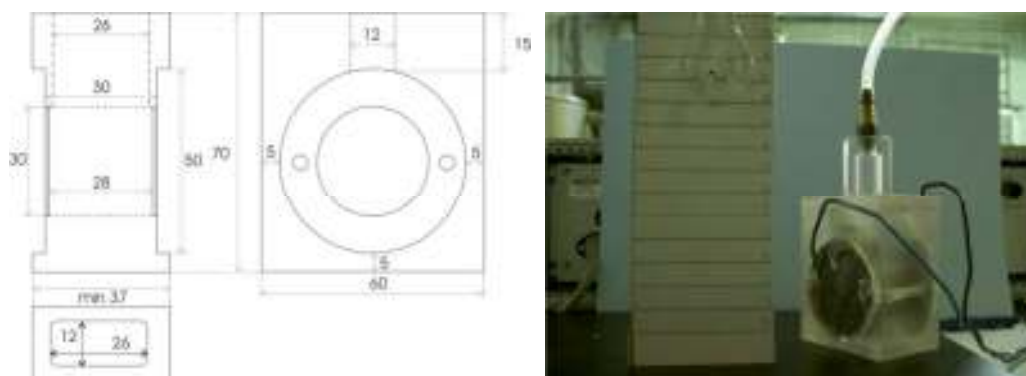
Slika 21. Šema eksperimenata za merenje potrošnje energije

Kada se pri zadatim uslovima eksperimenta (temperatura i gustina struje) znaju vrednosti napon na elektrodama, ukupne struje kroz elektrolit, kao i vreme potrebno da izdavanje vodonika, moguće je izračunati utrošenu energiju prema jednačini:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (69)$$

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

Elektrolitička ćelija korišćena za eksperimente potrošnje energije je konstruisana i napravljena u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ (INN Vinča) tako da zadovolji specifične zahteve za termostatiranjem i merenjem zapremine izdvojenih gasova. Ćelija je napravljena od pleksiglasa sa odgovarajućim otvorima (Slika 22) za postavljanje elektroda (u obliku diska) tačno definisanih površina ($6,81 \text{ cm}^2$). Kao materijal za obe elektrode (katodu i anodu), odabran je metalni Ni, čistoće 99,95%, (Zorka[®], Šabac), koji je najčešće primenjivan u industrijskoj praksi. Radna površina elektroda je pre njihovog montiranja u kućište od pleksiglasa, dobro očišćena, tretirana polir-papirom granulacije 600 i 2000, zatim polirana do ogledalskog sjaja „purol“ pastom i isprana destilovanom vodom i etil-akloholom.



Slika 22. Tehnički crtež (gore levo - pogled sa strane, gore desno – pogled spreda i dole levo – pogled odozgo) i fotografija elektrolitičke ćelije specijalno konstruisane za eksperimente merenja potrošnje energije

4.2. Ni-Mo jonski aktivatori

Kao jonski aktivator, u ovom setu eksperimenata korišćena je kombinacija *tris-(etilendiamin)-nikl(II)-hlorida* ($[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$) i *natrijum-molibdata* ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), rastvorenih u 6M KOH kao osnovnom elektrolitu.

Osnovni elektrolit je napravljen rastvaranjem čistog KOH u dejonizovanoj vodi.

Eksperimenti merenja potrošnje su urađeni na pet ekvidistantnih vrednosti temperature u opsegu od 30°C do 70°C, pri gustinama struje u opsegu od 10 mAcm^{-2} do 100 mAcm^{-2} .

Sastav elektrolita korišćenih u eksperimentima merenja potrošnje kojima je detaljno ispitan uticaj jonskih aktivatora prikazan je u tabeli 4.

Tabela 4. Koncentracija Ni-Mo jonskih aktivatora u korišćenim elektrolitima

br. rastvora	$c(\text{KOH})/\text{mol dm}^{-3}$	$c([\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2)/\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_2\text{MoO}_4)/\text{mol dm}^{-3}$
1	6	10^{-4}	10^{-2}
2	6	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
3	6	10^{-3}	10^{-2}
4	6	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}
5	6	10^{-2}	10^{-2}
6	6	$5 \cdot 10^{-1}$	10^{-2}
7	6	10^{-1}	10^{-2}

4.3. Co-W jonski aktivatori

U ovom setu eksperimenata kao jonski aktivator korišćena je kombinacija *tris-(etilendiamin)-kobalt(III)-hlorida* ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$) i *natrijum-volframata* ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), rastvorenih u 6M KOH kao osnovnom elektrolitu.

Prvi set eksperimenata merenja potrošnje urađen je za elektrolit koji se sastoji od *tris-(etilendiamin)-kobalt(III)-hlorid* ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$) kao aktivatora rastvorenog u 6M KOH u koncentraciji od 10^{-3}M , $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ i 10^{-2}M , na temperaturi od 25°C za deset različitih, ekvidistantnih vrednosti gustine struje u opsegu od 10 mAcm^{-2} do 100 mAcm^{-2} . Koncentracija $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, koja je rezultovala najvećom uštedom energije pri

elektrolitičkom izdvajanju vodonika je odabrana za ispitivanje kombinovanog uticaja aktivatora na bazi Co i W.

Sastav elektrolita korišćenih u eksperimentima kojima je detaljno ispitan uticaj jonskih aktivatora prikazan je u tabeli 5.

Tabela 5. Koncentracija Co-W jonskih aktivatora u korišćenim elektrolitima

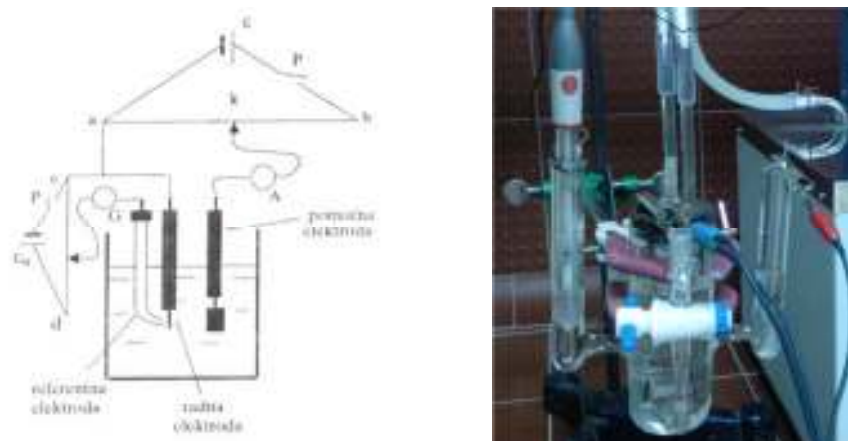
br. rastvora	$c(\text{KOH})/\text{mol dm}^{-3}$	$c([\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3)/\text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_2\text{WO}_4)/\text{mol dm}^{-3}$
1	6	10^{-2}	10^{-3}
2	6	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$
3	6	10^{-2}	10^{-2}
4	6	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-2}$
5	6	10^{-2}	10^{-1}

Ovi eksperimenti su urađeni na pet ekvidistantnih vrednosti temperature u opsegu od 30°C do 70°C, pri gustinama struje u opsegu od 10 mAcm⁻² do 100 mAcm⁻².

4.4. Elektrohemijska merenja

Za elektrohemijska ispitivanja korišćena je klasična troelektrodna ćelija napravljena od vatrostalnog stakla sa košuljicom za termostatiranje i posebnim odeljcima za referentnu i kontra ektrodu. Kao referentna elektroda u merenjima korišćena je ili komercijalno dostupna zasićena kalomelna elektroda (Hg/Hg₂Cl₂, u daljem tekstu SCE) ili napravljena Hg/HgO elektroda u 6M KOH. Pt mrežica znatno veće površine u odnosu na ispitivane radne elektrode korišćena je kao kontra elektroda. Radna elektroda je napravljena od Ni, čistoće 99,95% (Zorka[®] Šabac), slika 23. Površina radne elektrode je pre upotrebe dobro očišćena, polirana pastom za poliranje i polir-papirom granulacije 600 i 2000, zatim tretirana hemijski, vodenim rastvorom HNO₃ molskog odnosa 2:1 i ispirana destilovanom vodom i etil alkoholom.

Ćelija je termostatirana sa tačnošću temperature $\pm 0,3^\circ\text{C}$ primenom ultratermostata.



Slika 23. Šema troelektrodne ćelije i uređaja za snimanje I-E krivih (levo) i fotografija troelektrodne ćelije korišćene u ovom radu (desno)

Luginova kapilara, kojom je spojen deo ćelije sa referentnom elektrodom i deo sa radnom, služi da smanji tzv. omski otpor elektrolita, koji bi pri merenju nadnapona izazivao pri višim gustinama struje, progresivni porast nagiba Tafelove prave kao da se približavamo graničnoj struji [11]. Omski otpor elektrolita zavisi od više faktora, od kojih je glavni struja koja teče u ćeliji. Prema Omovom zakonu, omski pad potencijala direktno je proporcionalan struji ćelije. Pri višim strujama moraju biti uzeta u obzir još dva suprotna efekta, tj. stvaranje toplote prolaskom struje što umanjuje otpor elektrolita kao i rastući otpor elektrolita neposredno uz katodu, zbog intenzivnog oslobađanja gasa. Omski pad potencijala mora takođe da zavisi od prirode i koncentracije elektrolita preko ekvivalentne provodljivosti jona koje sadrži. Za neku zapreminu bilo kojeg elektrolita, pri konstantnoj temperaturi, otpor je u prvoj aproksimaciji obrnuto proporcionalan njegovoj koncentraciji, a po Omovom zakonu struja po kojoj omski pad potencijala postaje znatniji (recimo > 1 mV) je proporcionalna koncentraciji elektrolita. U nemešanim normalnim rastvorima jakih elektrolita, sa standardnom elektrodom, koja se nalazi uz elektrodu unutar približno 0,25 mm, omski pad potencijala neće preći 0,01 V dok teče struja manja od 0,01 A.

Uticaj izbora jonskih aktivatora i njihovih koncentracija prikazanih u tabelama 4 i 5 na elektrokatalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika, ispitan je praćenjem sledećih kinetičkih parametara: Tafelovog nagiba (b_c), gustine struje izmene (j_0), nadnapona neophodnog za uspostavljanje određene, konstantne brzine proizvodnje vodonika i prividne (ukupne) energije aktivacije (E_a).

Kvazi-potenciostatska polarizaciona i galvanostatska merenja su izvršena instrumentom za elektrohemijska merenja *Gamry G 750 potentiostat/galvanostat/ZRA*.

Polarizacione krive za ispitivanje uticaja aktivatora na bazi Ni-Mo na kinetiku vodonične reakcije, su snimane promenom elektrodnog potencijala u opsegu od -1,40 V do -0,5 V u odnosu na Hg/HgO referentnu elektrodu ($E_{\text{Hg/HgO}}^0 = +0,098$ V na 25°C u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu (SHE)), brzinom od 1mVs^{-1} . U toku merenja vršena je korekcija potencijala za pad njegove vrednosti kroz elektrolit „current interrupt“ metodom. Snimanje impedansnih spektara je urađeno u opsegu frekvencija od 50 kHz do 50 mHz, uz upotrebu naizmeničnog signala amplitude 10 mV superponiranog na odabranu konstantnu vrednost nadnapona u opsegu od -20 mV do -300 mV. Pre svakog merenja radna elektroda je kondicionirana 15 s na konstantnom potencijalu od -1,3 V u odnosu na Hg/HgO referentnu elektrodu. Temperatura rastvora u elektrohemijskoj ćeliji je varirana između 25°C i 70°C.

Polarizacione krive za ispitivanje uticaja aktivatora na bazi Co-W na kinetiku vodonične reakcije, su snimane promenom elektrodnog potencijala u opsegu od -1,40 V do -0,8 V u odnosu na SCE referentnu elektrodu ($E_{\text{SCE}} = +0,244$ V na 25°C u odnosu na SHE), brzinom od 1mVs^{-1} . I pri ovim merenjima je vršena korekcija pada potencijala kroz elektrolit. Impedansni spektri su snimljeni u opsegu frekvencija od 100 kHz do 0.1Hz, na nadnaponima od -100 mV, -150 mV i -250 mV. Amplituda naizmeničnog signala je bila 10 mV. Pre svakog merenja radna elektroda je kondicionirana 15 s na konstantnom potencijalu od -1,4 V u odnosu na SCE referentnu elektrodu. Temperatura rastvora u elektrohemijskoj ćeliji je varirana između 30°C i 70°C.

Pre svakog elektrohemijskog merenja, elektrolit u ćeliji je 30 minuta kontinuirano prođuvavan čistim azotom, kako bi se uklonio eventualno prisutni rastvoreni kiseonik. Čist azot je u toku merenja propuštán iznad površine elektrolita kako bi se sprečilo rastvaranje kiseonika iz vazduha. Kiseonik je donekle rastvoran u vodi, do koncentracije $2,5 \cdot 10^{-4}$ M na 25 °C. Sa hidroksilnim jonima prisutnim u elektrolitu, molekularni kiseonik gradi redoks par O_2/OH^- , koji može da učestvuje u redoks procesima na elektrodi paralelno sa ispitivanim redoks procesom. Da bi se izbegao uticaj kiseonične elektrode prolikom merenja elektroodne kinetike, kiseonik se otklanja prođuvavanjem elektrolita inertnim gasom.

Morfologija nataloženih prevlaka je ispitivana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), a njihov elementarni sastav metodom energetski disperzivne spektroskopije karakterističnog X-zračenja (EDS). SEM fotografije ispitivanih katoda su snimljene instrumentom JEOL- JSM-6610. Ugao nagiba uzorka (tilt) je biran između 0° i 30° , a primenjeno uvećanje je bilo do $2000\times$. Odgovarajući EDS spektri su snimljeni istim instrumentom. Uzorci za ispitivanje morfologije i sastava prevlaka su pripremljeni u ispitivanom elektrolitičkom procesu pri gustini struje od 30 mAcm^{-2} u trajanju elektrolize od 5 h na sobnoj temperaturi.

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

4.5. Elektrohemijsko taloženje legura Ni i W

U ovom radu, testirane su različite prevlake na bazi Ni i W, elektrohemijski nataložene na Ni 40 mrežici (DeNora[®]) iz amonijačno-citratnog taložnog kupatila, kao katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika za moguću primenu u alkalnim elektrolizerima. Ispitane su 24 različite prevlake.

Indukovano taloženje Ni i W je rađeno je u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa Ni 40 mrežicom, aktivne površine 2 cm^2 kao katodom i platinskom mrežicom, znatno veće aktivne površine, kao anodom. Elektrolit za taloženje je bio vodeni rastvor elektroaktivnih jedinjenja (dejonizovana voda, otpornosti $18 \text{ M}\Omega$) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck[®]) i $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck[®]) i $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*tri natrijum citrat dihidrat*, Merck[®]) kao kompleksirajućeg agensa. pH vrednost kupatila je podešavana dodatkom amonijaka i sumporne kiseline, pri čemu je količina amonijaka držana konstantnom u svim taložnim kupatilima. Sastav primenjenih kupatila je prikazan u tabeli 6.

Tabela 6. Sastav citratnog kupatila za elektrohemijsko taloženje legura Ni-W

$c(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ / mol dm^{-3}	$c(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ / mol dm^{-3}	$c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ / mol dm^{-3}	pH
0,1	0,02	0,15	8, 9, 10 i 11
0,1	0,1	0,15	9 i 10

Svi eksperimenti elektrohemijskog taloženja su trajali 30 min, pri gustini struje taloženja (j_i) od -25, -50, -100 i -150 mAcm⁻² za sva primenjena kupatila. Struja taloženja je održavana na konstantnoj vrednosti uz pomoć potencioštata/galvanostata G750 (Gamry Instruments Inc.). Sva taloženja su urađena bez dodatnog mešanja elektrolita, na sobnoj temperaturi.

Pre svakog taloženja, Ni 40 mražica je isprana dietil etrom kako bi se odstranile eventualno prisutne organske nečistoće, a zatim uronjena na dva minuta u vodeni rastvor azotne kiseline molskog odnosa 2:1 da bi se odstranile neorganske nečistoće i prisutni oksidi pa temeljno isprana destilovanom vodom i prebačena u elektrohemijsku ćeliju.

Dobijene prevlake su testirane u rastvoru KOH koncentracije 6 mol dm⁻³ u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, snimanjem hronopotenciometrijskih i polarizacionih krivih (Tafelova analiza). U ovim ispitivanjima, kao radne elektrode korišćene su dobijene Ni-W elektrode, kao kontra elektroda služila je Pt mrežica, a kao referentna Ag/AgCl elektroda ($E_{Ag/AgCl} = +0,197$ V na 25°C u odnosu na SHE). Pre svakog eksperimenta, elektrolit je 30 min produvavan vodonikom. Na svim testiranim prevlakama se najpre na konstantnoj gustini struje od $j = -300$ mA cm⁻² odvijala reakcija izdvajanja vodonika u trajanju od 1200 s (1. korak), zatim je elektrodi zadata konstantna vrednost potencijala na kome je gustina struje za izdvajanje vodonika bila negativnija od -300 mAcm⁻² u trajanju od 800 s (2. korak), a tek onda su snimane polarizacione krive, brzinom promene potencijala od 1 mVs⁻¹ počev od potencijala primenjenog u 2. koraku do vrednosti od približno -1,10 V (3. korak). Polariacione krive su snimane uz korekciju za pad napona kroz elektrolit ("current interrupt" tehnikom). Hronopotenciometrijske krive (1. korak) snimane su bez ove korekcije.

Morfologija i elementarni sastav dobijenih Ni-W prevlaka, ispitani su metodama SEM mikroskopije i EDS analize. SEM fotografije su snimljene na instrumentu Tescan VEGA TS 5130MM pri energiji elektronskog snopa od 20 keV. EDS analiza je urađena uz pomoć Oxford Instruments INCA X-sight sistema.

4.6. Elektrohemijsko taloženje legura Co i W

Različite prevlake na bazi Co i W, elektrohemijski su nataložene na podlozi od čistog Ni (pločica površine 2 cm^2) iz odgovarajućih taložnih kupatila, čiji je sastav prikazan u tabeli 7.

Taloženje je urađeno u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa Ni pločicom kao katodom i Pt mrežicom kao anodom.

Pre svakog taloženja Ni pločica je pripremljena istim postupkom kojim su pripremljene Ni40 mrežice za eksperimente taloženja prevlaka na bazi Ni i W.

U ovim eksperimentima korišćena su dva tipa taložnih kupatila: citratno i tartaratno. U oba slučaja elektroaktivna jedinjenja su bili $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck[®]), sem za taloženje čistih Co prevlaka, kada je izostavljen natrijum volframat. U citratnom kupatilu kao kompleksirajuće sredstvo korišćen je $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*tri natrijum citrat dihidrat*, Merck[®]), dodata je i borna kiselina H_3BO_3 , a pH je podešavan dodatkom sumporne kiseline. U tartaratnom kupatilu kao kompleksirajuće sredstvo korišćen je $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*dinatrijum tartarat dihidrat*, Merck[®]), dodat je NH_4Cl a zatim je pH vrednost podešena dodatkom amonijaka.

Tabela 7. Elektrohemijska kupatila za taloženje legura Co-W

Citratno kupatilo					
br.	$c(\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_3\text{Cit}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{H}_3\text{BO}_3) / \text{mol dm}^{-3}$	pH
1	0,05	0,1	0,15	0,4	6,5
2	0,05	0,05	0,15	0,4	6,5
3	0,1	0,05	0,15	0,4	6,5
4	0,05	bez	0,15	0,4	6,5
Tartaratno kupatilo					
br.	$c(\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Na}_2\text{Tar}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{NH}_4\text{Cl}) / \text{mol dm}^{-3}$	pH
5	0,05	0,1	1	1	8,5
6	0,05	bez	1	1	8,5

U svakom kupatilu taloženje je rađeno pri gustini struje od -10, -25, -50 i -100 mAcm^{-2} u trajanju od 2,5; 1; 0,5 i 0,5 h respektivno sa ciljem da se sva taloženja rade sa istim protokom maelektrisanja kroz ćeliju, osim za poslednji slučaj ($j_t = -100 \text{ mAcm}^{-2}$) kada je faradejsko iskorišćene struje bilo značajno manje nego u prethodnim

slučajevima. Struja taloženja je održavana na konstantnoj vrednosti uz pomoć potenciostata/galvanostata G750 (Gamry Instruments Inc.). Sva taloženja su urađena bez dodatnog mešanja elektrolita, na sobnoj temperaturi.

Dobijeno je 16 različitih prevlaka na bazi Co i W, i 8 na bazi Co, koje su testirane kao katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika, snimanjem polarizacionih krivih postupkom primenjenim za testiranje prevlaka na bazi Ni i W, opisanom u predhodnom poglavlju, s tom razlikom što je kao referentna elektroda upotrebljena posebno napravljena Hg/HgO elektroda u 6M KOH, a krajnji potencijal u 3. koraku je bio približno -0,90 V.

Morfologija i elementarni sastav dobijenih Co-W prevlaka su ispitivani na isti način kao i Ni-W prevlake (iste metode i isti primenjeni instrument).

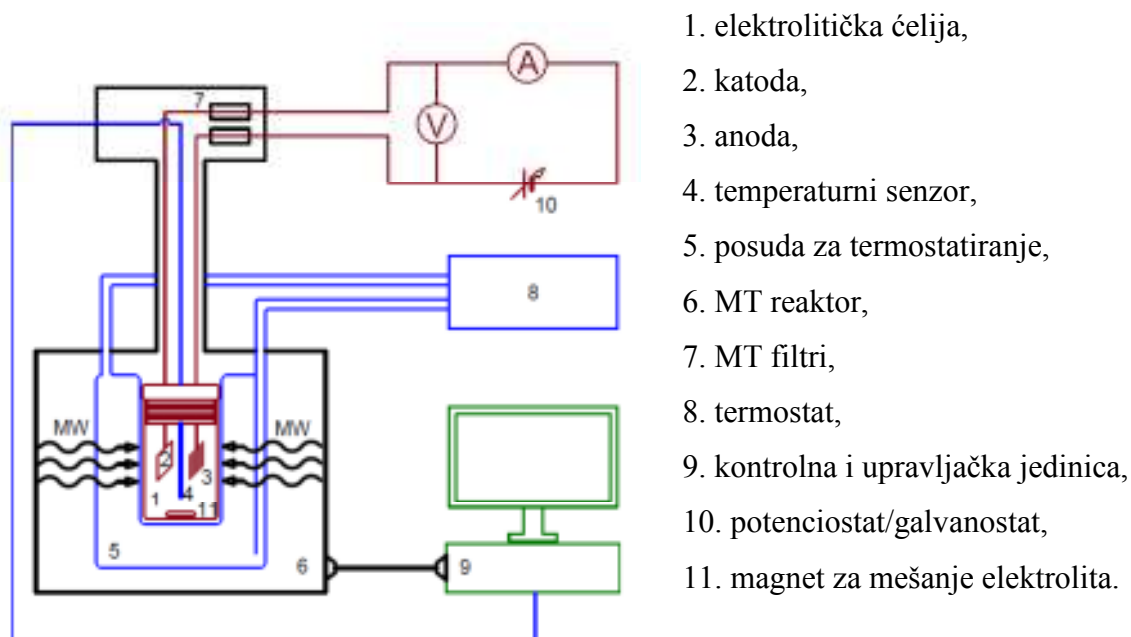
4.7. Elektrohemijsko taloženje legura Co i W u mikrotalasnom polju

Legure Co i W, dobijene u mikrotalasnom polju, taložene su iz citratnih i tartaratnih kupatila sastava prikazanog u tabeli 7 pod brojem 1, 4, 5 i 6.

Eksperimenti taloženja u mikrotalasnom polju su urađeni u posebno napravljenoj, dvoelektrodnoj, staklenoj ćeliji cilindričnog oblika prečnika $d = 21$ mm i visine $H = 45$ mm. Ni pločica površine $0,5 \text{ cm}^2$ korišćena je kao katoda (podloga za taloženje), a Pt mrežica velike površine kao anoda. Pre svakog eksperimenta Ni pločica je pripremljena po proceduri opisanoj kod predhodnih eksperimenata taloženja. Elektrohemijsko taloženje je rađeno na temperaturi od 25°C , u trajanju od 30 min. Primenjene gustine stuje taloženja su bile -10, -25, -50 i -100 mAcm^{-2} . Da bi se održavala konstantna temperatura u toku eksperimenta, ćelija je eksterno termostatirana protočnim termostatom, a elektrolit je mešan magnetnom mešalicom brzinom od 400 omin^{-1} . Temperatura elektrolita je merena komercijalnim senzorom sa optičkim kablom, preciznosti $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Eksperimenti su urađeni u CEM mikrotalasnom reaktoru, kontinualne izlazne snage od 60 W, na frekvenci primenjenih mikrotalasa od 2,45 GHz. Posebno dizajnirani mikrotalasn timeri su upotrebljeni za sprečavanje "curenja" mikrotalasnog zračenja u

okolinu [53] i sprečavanje interakcije indukovanih napona na elektrodama sa memnim instrumentima. Šematski prikaz eksperimentalne aparature je dat na slici 24.



Slika 24. Šema eksperimenata elektrohemijskog taloženja u MT polju

Dobijene elektrode su testirane kao katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika, snimanjem polarizacionih krivih postupkom primenjenim za testiranje prevlaka na bazi Co i W, dobijenih van mikrotalasnog polja, opisanom u predhodnom poglavlju.

Morfologija i elementarni sastav dobijenih Co-W prevlaka su ispitani već opisanim postupkom za iste elektrode.

4.8. Elektrohemijsko taloženje Ni-MoO₂ prevlaka

U ovom setu eksperimenata testirane su različite prevlake na bazi kompozitnog materijala dobijenog elektrohemijskim kotaloženjem Ni sa česticama nerastvornog MoO₂.

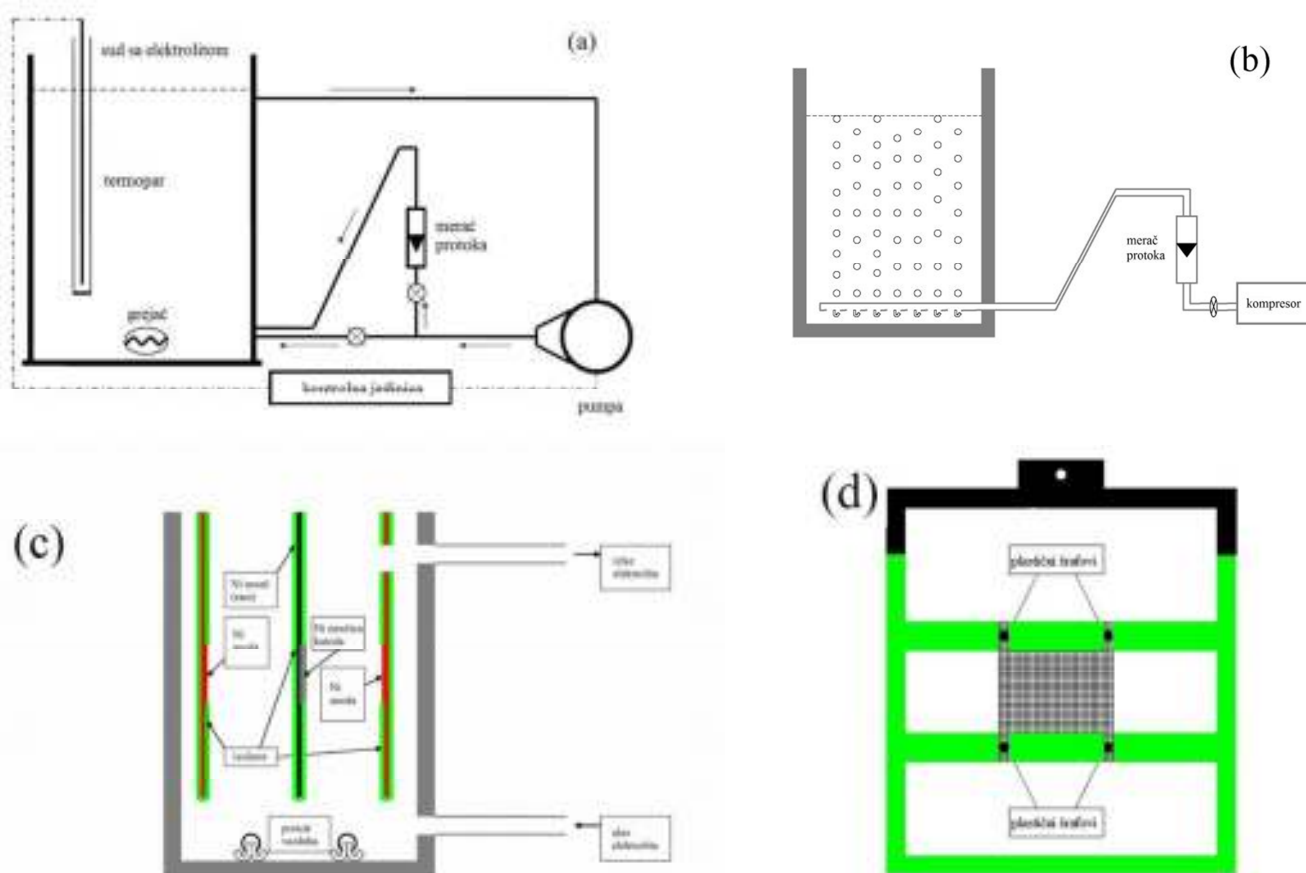
Prah MoO₂ je ranije pripremljen po proceduri opisanoj u literaturi [66]. Prosečna veličina čestica dobijenog praha je ~200 nm, a određena je eksperimentom rasejanja laserskog snopa uz pomoć uređaja „Brookhaven Instruments light-scattering system“ opremljenog BI-200SM goniometrom, BI-9000AT korelatorom, temperaturskim kontrolerom i INNOVA 70C argonskim laserom. Korišćen je laserski snop talasne

dužine 514,5 nm i izlazne snage 135 mW, a detekcija rasejane svetlosti je merena pod uglom od 90° u odnosu na upadni snop.

Sve prevlake su dobijene elektrohemijским taloženjem na Ni40 mrežici iz Vatovog kupatila u kome su suspendovane čestice praha MoO_2 (tabela 8), na temperaturi od 50°C u pilot postrojenju zapremine $\sim 20\text{ dm}^3$ (slika 25).

Tabela 8. Sastav Vatovog kupatila za elektrohemijsko taloženje Ni-MoO₂ prevlaka

$c(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$c(\text{H}_3\text{BO}_3)$	$c(\text{MoO}_2)$	pH
$0,75\text{ mol dm}^{-3}$	$0,25\text{ mol dm}^{-3}$	$0,4\text{ mol dm}^{-3}$	$0,5\text{ mol dm}^{-3}$	$(1 - 3)\text{ g dm}^{-3}$	3,8



Slika 25. (a) Šematski prikaz sistema za elektrohemijsko taloženje Ni-MoO₂ prevlaka, (b) sistem za dodatno mešanje elektrolita prodivavanjem vazduhom kroz cevi na dnu suda sa elektrolitom, (c) položaj katode i anoda, (d) položaj na nosaču Ni mrežice koja služi kao katoda.

Elektrolit cirkuliše kroz sistem za elektrohemijsko taloženje uz pomoć pumpe. Protok elektrolita se meri ugrađenim meračem protoka (slika 25a). Dodatno mešanje elektrolita je obezbeđeno prodivavanjem vazduhom (slika 25b) kroz dve cevi sa nizom otvora malog dijametra, okrenutih ka dnu suda za elektrohemijsko taloženje, čime se sa dna uklanjaju eventualno nataložene čestice MoO_2 . Na ovaj način se obezbeđuje plutanje ovih čestica po celoj zapremini suda i njihova cirkulacija sa elektrolitom (slika 25b,c). Temperatura elektrolita je održavana na konstantnoj vrednosti uz pomoć termopara, grejača i kontrolne jedinice, kao što je prikazano na slici 25a. Katoda od Ni40 mrežice, dimenzija $5 \times 6 \text{ cm}^2$, pričvršćena je na nosač (slika 25d) i pozicionirana između dve anode od niklenih pločica, dimenzija $18 \times 22 \text{ cm}^2$ (slika 25b). Neophodno napajanje stujom je obezbeđeno uz pomoć izvora sa ukupnim variranjem stuje i napona do 1%.

Pre svakog taloženja, Ni40 mrežica je katodno odmašćena, strujom od $j = -100 \text{ mAcm}^{-2}$ na temperaturi od $60 \text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 5 min, u vodenom rastvoru koji sadrži $0,75 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$, $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Zatim je urađena neutralizacija u trajanju od 5 min, u rastvoru H_2SO_4 , koncentracije $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$. Mrežica je zatim kratko uronjena u vodeni rastvor azotne kiseline molskog odnosa 3:1 pa temeljno isprana destilovanom vodom i montirana u nosač.

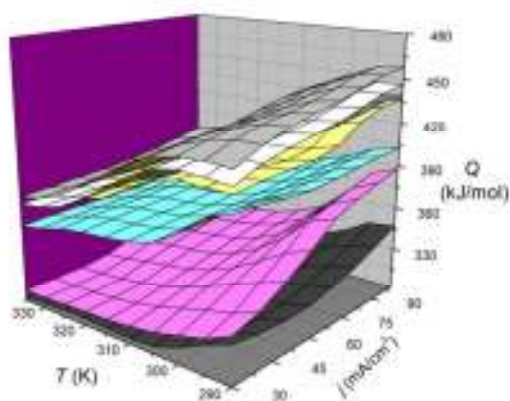
Ispitivanje elektrokatalitičke aktivnosti dobijenih kompozitnih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika je urađeno kao i u predhodnim slučajevima snimanjem odgovarajućih polarizacionih krivih. Razlika u odnosu na već opisane postupke snimanja polarizacionih krivih za predhodne sisteme je u izboru elektrolita i izgledu upotrebene elektrolitičke ćelije. Kao elektrolit, u ovom slučaju korišćen je 1M NaOH napravljen u dejonizovanoj vodi uz upotrebu hemikalije *p.a.* čistoće. Eksperimenti su urađeni u ćeliji sa dve kontra elektrode, napravljene od Pt mrežice, postavljene paralelno radnoj elektrodi u odvojenim odeljcima. Kao referentna elektroda upotrebljena je zasićena kalomelna elektroda.

Polarizacione krive su snimljene uz pomoć potenciostata *Reference 600* (Gamry Instruments) po postupku opisanom u poglavlju 4.5. U istom poglavlju je opisan i postupak ispitivanja morfologije i elementarnog sastava dobijenih elektroda.

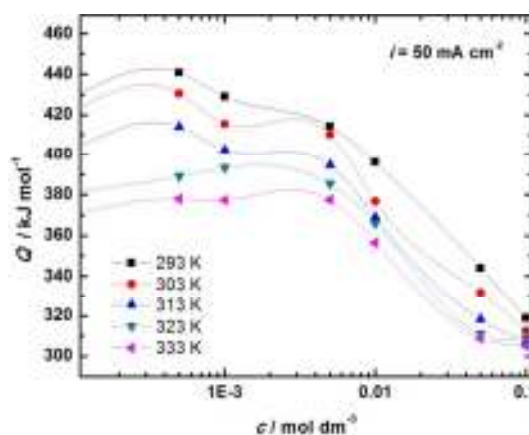
5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. *In situ* aktivacija alkalne elektrolize *j.a.* na bazi Ni i Mo

Istraživanja zavisnosti potrošnje energije na različitim temperaturama i gustinama struje urađena su za standardni elektrolit i elektrolit sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2$ i Na_2MoO_4 (rastvori 1-7, tabela 4). Energetski bilans elektrolize je predstavljen utrošenom energijom po molu proizvedenog vodonika računatom na osnovu formule (69). Dobijeni rezultati su predstavljeni trodimenzionalnim dijagramom na slici 26.



Slika 26. 3D dijagram potrošnje energije u zavisnosti od temperature i gustine struje



Slika 27. Potrošnja energije u zavisnosti od koncentracije $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2$

Slika 27 predstavlja zavisnost potrošnje energije od koncentracije $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2$ na različitim radnim temperaturama elektrolitičke ćelije pri gustini struje od 50mAcm^{-2} odabranoj kao reprezentativna vrednost.

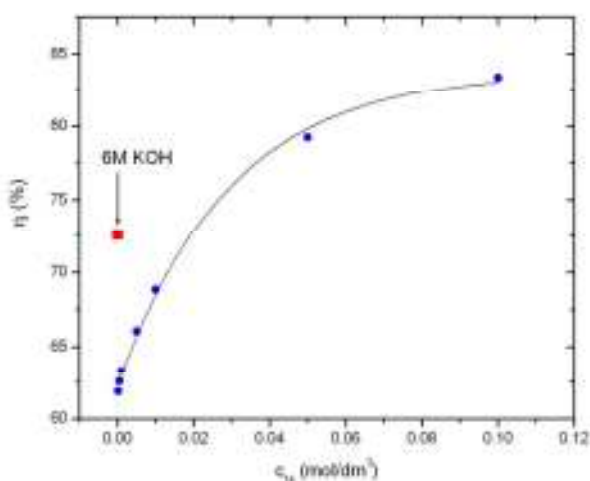
Najmanja potrošnja energije dobijena je primenom elektrolita koji sadrži $\text{Ni}(\text{en})_3\text{Cl}_2$ u koncentraciji od 10^{-1} M i Na_2MoO_4 u koncentraciji od 10^{-2} M (elektrolit br 7, tabela 4). Sa slike 26 se lako uočava da potrošnja energije opada sa porastom temperature sistema, što je u skladu sa očekivanom kinetikom reakcije razlaganja vode. Povećanje temperature rezultuje povećanjem brzine reakcije. Takođe se može uočiti da

sa porastom gustine struje elektrolize raste i potrošnja energije. Ove opservacije su od izuzetnog značaja za eventualnu industrijsku primenu, s obzirom da komercijalni elektrolizeri rade na povišenim temperaturama i pri relativno velikim gustinama struje.

Ako se uzme u obzir i rezultat izmerene potrošnje energije u ispitivanom elektrolizeru sa standardnim elektrolitom (6M KOH), može se proceniti relativni odnos uštede energije primenom testiranih *j.a.* U tabeli 9 su prikazane izmerene vrednosti za osnovni elektrolit i elektrolit sa *j.a.* (ratvor 7, tabela 4) izražene u standardnim SI jedinicama kJ mol^{-1} i u jedinicama koje se češće upotrebljavaju u industrijskoj praksi, $\text{kWh m}^{-3} \text{H}_2$, a na slici 28 izračunata energetska efikasnost, η_{HHV} , na 298K za standardni elektrolit i sve ispitane elektrolite sa dodatim *j.a.*

Tabela 9 Potrošnja energije alkalnog elektrolizera pri gustini struje elektrolize od 50 i od 100 mA/cm^2 , na temperaturi od 333K

$j / \text{mA cm}^{-2}$	$Q / \text{kJ mol}^{-1}$		$Q / \text{kWh m}^{-3} \text{H}_2$	
	6M KOH	Dodati jonski aktivatori	6 M KOH	Dodati jonski aktivatori
50	406	305	5.0	3.8
100	425	316	5.2	3.9

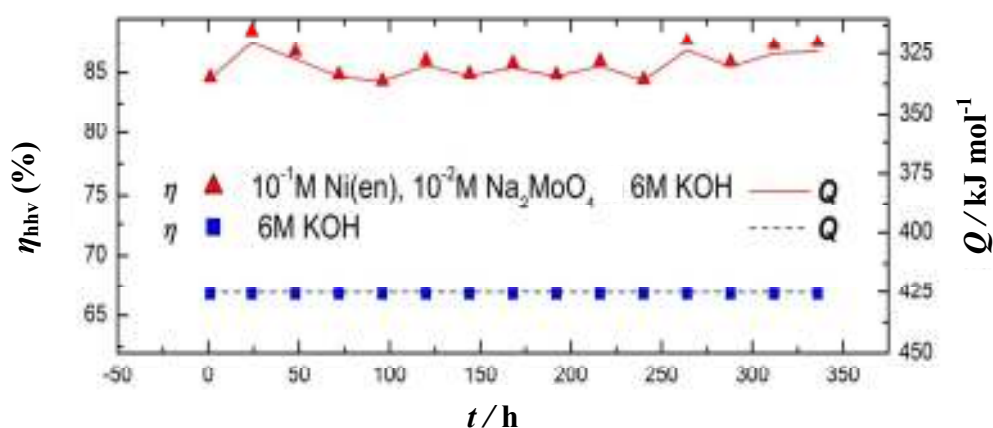


Slika 28. Efikasnost elektrolizera na 298 K bez *j.a.* (crveni kvadratić) i sa *j.a.* različitih koncentracija (plave tačke).

Dodatak *j.a.* na bazi Ni i Mo standardnom elektrolitu u alkalnim elektrolizerima, rezultuje povećanjem energetske efikasnosti, ali samo pri većim koncentracijama kompleksa nikla (elektroliti 3-7 tabela 4). Efikasnost elektrolize se u tom slučaju kreće u opsegu od 75 do 85 %.

Prikazani rezultati pokazuju da se upotrebom ispitanih jonskih aktivatora postiže smanjnje potrošnje energije po jedinici mase izdvojenog vodonika za oko 20% u odnosu na sistem koji nije aktiviran. Ovo je jako dobar rezultat ako se ima u vidu eventualna primena u industriji.

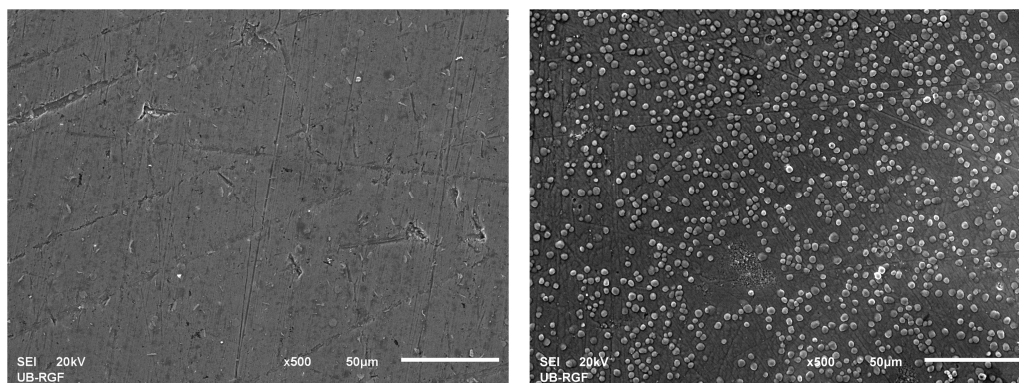
Još jedan bitan parametar za industrijsku primenu je i stabilnost u radu alkalnih elektrolizera. Uticaj *j.a.* na stabilnost u radu alkalnog elektrolizera je ispitivana merenjem potrošnje, tj. efikasnosti elektrolize pri gustini struje od -100 mAcm^{-2} , na temperaturi od 333K u trajanju od 15 dana. Rezultati su prikazani na slici 29.



Slika 29. Dugoročna stabilnost alkalnog elektrolizera kome je u elektrolit dodat *j.a.* (crvena linija), u poređenju sa standardnim elektrolitom (plava linija)

Dodatak *j.a.* na bazi Ni i Mo standardnom elektrolitu za alkalnu elektrolizu obezbeđuje visoku efikasnost elektrolizera u dužem vremenskom roku.

Da bi se detaljnije proučio efekat *j.a.* na proces elektrolize vode, praćene su promene koje nastaju na elektrodama i u elektrolitu u toku elektrolize u prisustvu *j.a.* Očekivano je bilo da se paralelno procesu redukcije vodonika odvija proces elektrohemijskog taloženja atoma metala čiji su joni dodati osnovnom elektrolitu. SEM fotografije niklenih katoda pre i posle *in situ* aktivirane alkalne elektrolize, prikazane na slici 30, to i potvrđuju. U toku procesa *in situ* aktivacije, dolazi do taloženja sfernih čestica, dijametra između 1 i 8 μm usled čega je površina elektrode veoma razvijena, a broj aktivnih centara za adsorpciju intermedijera reakcije izdvajanja vodonika znatno uvećan.



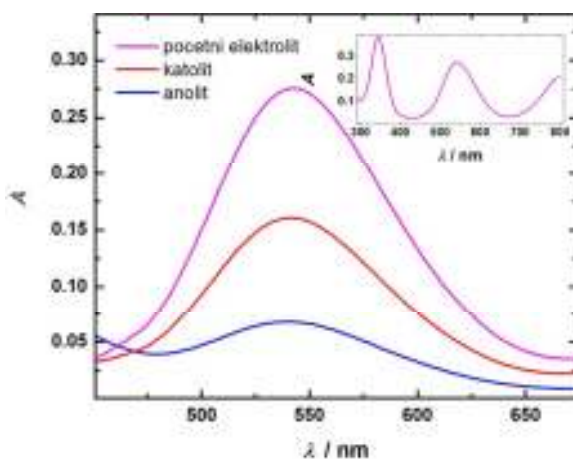
Slika 30. SEM fotografije površina katode na uvećanju od $\times 500$: pre (levo) i posle (desno) in situ aktivirane elektrolize vode na -100 mA cm^{-2} u trajanju od 5 h

Elementarni sastav nastalog depozita, određen metodom EDS analize, prikazan u tabeli 10, pokazuje da su nataložene čestice sastavljene od Ni i Mo. S obzirom da se nikal u elektrolitu nalazi u katjonskom obliku, a molibden u anjonskom, očigledno je da dolazi do indukovano g kotaloženja ova dva metala. Visok nivo kiseonika može da bude posledica izloženosti elektroda vazduhu pre elementarne analize i formiranja sloja oksida, ali se može i pripisati eventualnom kotaloženju elementarnog nikla i nemetalnih čestica MoO_x oksida.

Tabela 10. Elementarni sastav Ni-Mo prevlake

element	O	Ni	Mo
at%	26,3	65,5	8,2

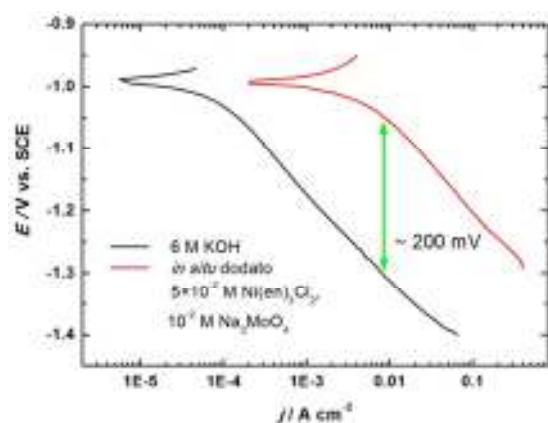
Da se u toku alkalne elektrolize, aktivirane dodatkom *j.a.*, odvija i paralelni proces elektrohemijskog taloženja metala, može se potvrditi i praćenjem promena u elektrolitu metodom UV-VIS spektroskopije. Adsorpcioni spektar $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ kompleksa pokazuje tri spektralne linije talasnih dužina 344.8 nm, 545.0 nm i 892.8 nm koje odgovaraju ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$, ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ i ${}^3\text{T}_{2g} \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$ *d-d* elektronskim prelazima centralnog jona Ni^{2+} . Na slici 31 prikazan je UV-VIS spektar početnog elektrolita i katolita i anolita nakon elektrolize.



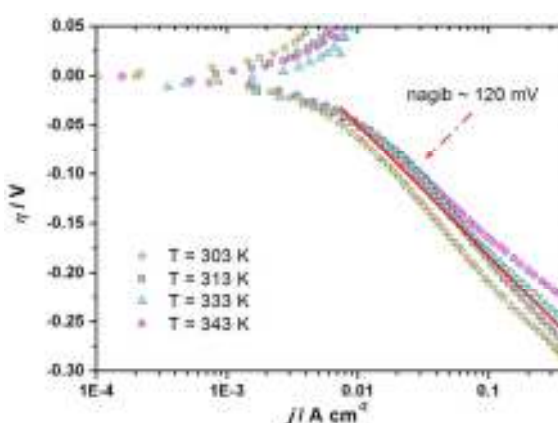
Slika 31. UV-VIS spektar početnog elektrolita i katolita i anolita nakon elektrolize.

katolita i anolita nakon osmočasovnog trajanja elektrolize u troelektrodnoj elektrohemskoj ćeliji. Uočljiv je pad koncentracije kompleksa u toku elektrolize uzrokovan elektrohemijским taloženjem nikla. Razlika koncentracija kompleksa u anolitu i katolitu je posledica migracije jona prisutnih u elektrolitu ka elektrodama suprotnog polariteta u toku procesa elektrolize.

Uticaj *in situ* aktivacije na brzinu i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika se može detaljnije ispitati metodama Tafelove analize i EIS spektroskopije. Na slici 32 su prikazane polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika za sistem sa čistom niklenom elektrodom u standardnom elektrolitu i u elektrolitu sa dodatim *j.a.* *In situ* aktivacija rezultuje pomakom elektrodnog potencijala od značajnih 200 mV ka pozitivnijim vrednostima, u širokom opsegu (-1,4 V do -0,9 V).



Slika 32. Polarizacione krive za HER u 6M KOH sa i bez *j.a.* na Ni elektrodama



Slika 33. polarizacione krive za HER sa Ni-Mo *j.a.* dodatim *in situ* u 6M KOH na temperaturama od 303 do 343K

Na slici 33 je prikazan uticaj temperature na izgled polarizacione krive za *in situ* aktivirane niklene elektrode.

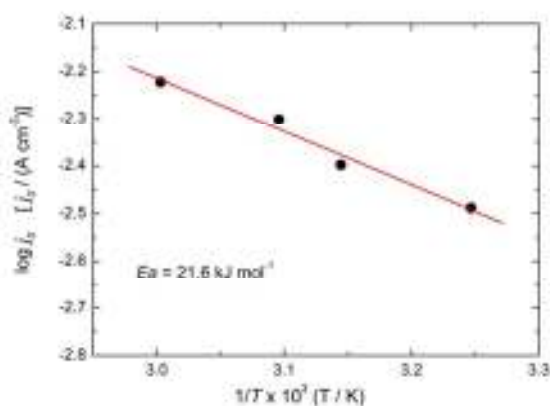
Tabela 11. Kinetički parametri Ni-Mo prevlaka, za HER

T/K	$b/mVdec^{-1}$	j_0/Acm^{-2}
303	~0.135	3.2×10^{-3}
313	~0.130	4.1×10^{-3}
333	~0.126	5.1×10^{-3}
343	~0.116	7.3×10^{-3}

Osnovni kinetički parametri, gustina struje izmene, j_0 i Tafelov nagib, b , određenu su analizom linearnog dela semilogaritamskih polarizacionih krivih predstavljenih na slikama 32 i 33. Vrednosti Tafelovog nagiba za sve ispitane sisteme su u opsegu od 116 do 135 mVdec⁻¹ i ukazuju da je spori stupanj u reakciji izdvajanja vodonika reakcija Folmera

(stupanj prenosa naelektrisanja). Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 11, lako je uočiti uticaj temperature na kinetiku ove reakcije. Gustina struje izmene raste sa temperaturom, što je i očekivano kinetičko ponašanje za posmatranu reakciju. Kompozitna prevlaka na bazi Ni i Mo elektrohemijski istaložena na temperaturi od 343 K, u toku elektrolize vode, pokazuje najniže vrednosti nadnapona u ispitivanom opsegu gustina struje i najveću vrednost gustine struje izmene, što potvrđuje da je ova prevlaka katalitički znatno aktivnija od čiste Ni elektrode.

Aktivnost dobijenih prevlaka može se analizirati i ispitivanjem temperaturske zavisnosti brzine posmatrane elektrohemijske reakcije. Za termalno aktivirani proces, čija je brzina limitirana jednim sporim reakcionim stupnjem, Arenijusova zavisnost (jednačina 70), predstavljena semilogaritamskom zavisnošću gustine struje izmene od inverzne vrednosti temperature (slika 34), pokazuje pravolinijsko ponašanje. Na osnovu nagiba ove zavisnosti može se odrediti ukupna energija aktivacije za reakciju izdvajanja vodonika na ispitanoj prevlaci.



Slika 34. Arenijusova zavisnost za HER na Ni-Mo prevlaci

$$j = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

ili (70)

$$\ln j = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

gde je A (s⁻¹)- predeksponencijalni faktor, E_a (kJ/mol) - energija aktivacije, $R = 8.314$ J/Kmol - gasna konstanta i T (K) - apsolutna temperatura. Predeksponencijalni

faktor je konstanta proporcionalnosti koja uzima u obzir brojne faktore kao što su učestalost sudara i orijentacija reakcionih čestica. Izraz $-E_a/RT$ predstavlja udeo molekula u gasnoj fazi čija je energija jednaka ili viša od aktivacione energije na određenoj temperaturi.

Vrednost energija aktivacije, E_a , za HER u 6M KOH na niklenim elektrodama, koja se može naći u literaturi [67] iznosi 40 kJmol⁻¹. Sa slike 34 vidi se da energija

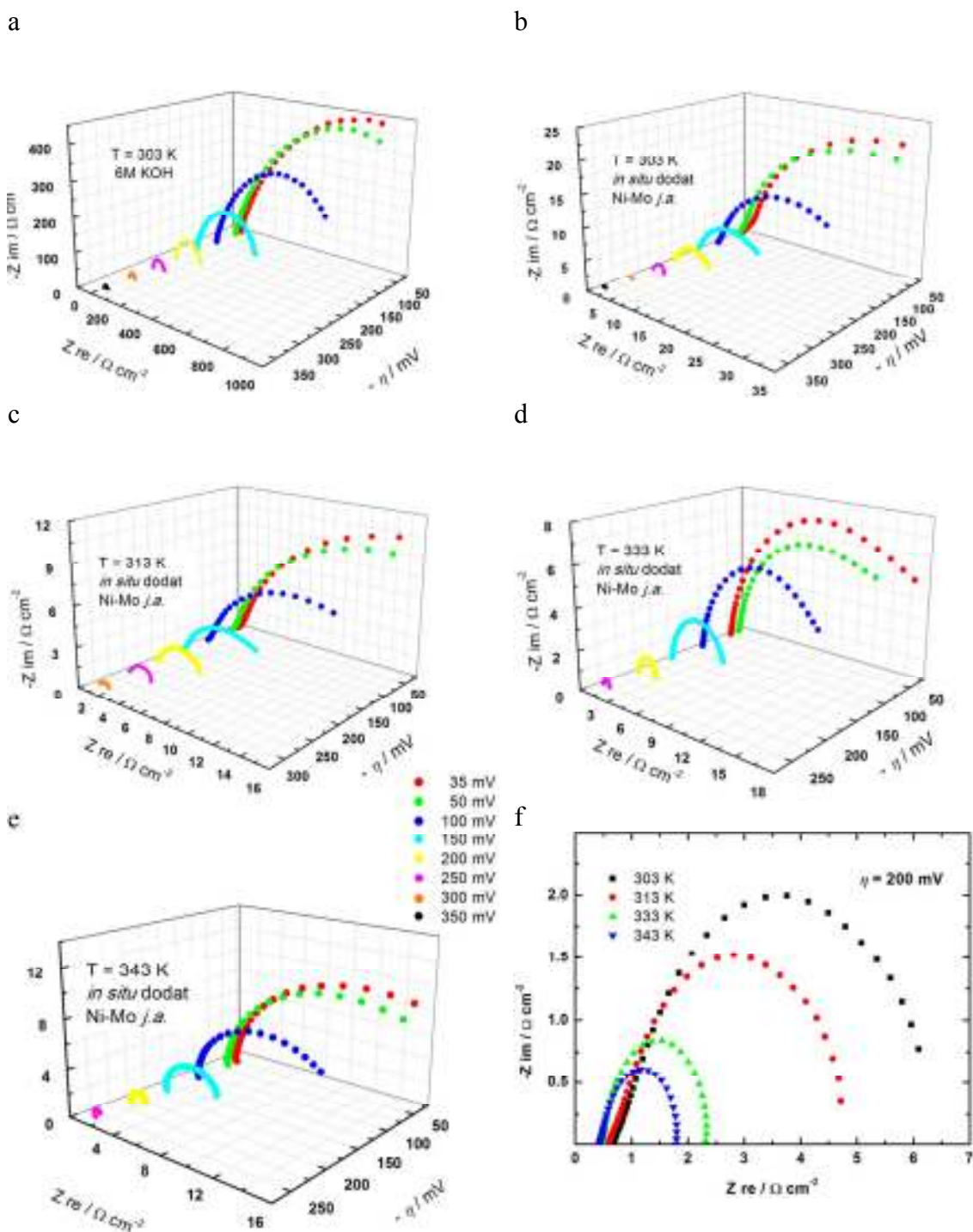
aktivacije za istu reakciju na prevlaci Ni-Mo ima skora dva puta nižu vrednost ($\sim 20 \text{ kJmol}^{-1}$) što nedvosmisleno ukazuje na njene izuzetno dobre katalitičke osobine.

Dobijeni elektrokatalitički efekat, može biti posledica svih faktora navedenih u poglavlju 2.5. Da bi se stekao bolji uvid u aktivnost Ni-Mo depozita i razdvojio pravi sinergetski katalitički efekat, predviđen Brojerovom teorijom, od efekta razvijenosti površine, snimljeni su EIS impedansni dijagrami (slika 35), na različitim vrednostima nadnapona i različitim temperaturama, a dobijeni podaci su fitovani na osnovu Randelsovog ekvivalentnog kola kao modela (tabela 12).

Uticaj površine na katalitičku aktivnost može se utvrditi određivanjem faktora hrapavosti σ koji je u direktnoj vezi sa kapacitetom dvojnog električnog sloja, C_{dl} . Nakon elektrolitičkog procesa i taloženja prevlake na bazi Ni i Mo, površina elektrode nije više glatka pa se očekuje porast hrapavosti. Za čiste metalne elektrode, glatkih površina, vrednost C_{dl} se može naći u literaturi [67] i iznosi $\sim 20 \mu\text{Fcm}^{-2}$. Faktor hrapavosti ispitivane elektrode se tada može jednostavno odrediti deljenjem vrednosti C_{dl} za tu elektrodu sa vrednošću za glatku metalnu elektrodu. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 12 i pokazuju da je za poboljšanje katalitičke aktivnosti delimično odgovorna veća aktivna površina elektrode.

Na istim vrednostima nadnapona, C_{dl} se povećava sa porastom temperature kao posledica smanjenja otpora pražnjenja naelektrisanja.

Drugi parametar, značajan za tumačenje katalitičkih osobina elektroda, dobijen EIS merenjima je vremenska konstanta τ ($\tau = R_{ct} \cdot C_{dl}$) koja predstavlja meru brzine relaksacije katode pri promeni potencijala. Sa povećanjem nadnapona, vrednosti τ opadaju, a manje vrednosti ovog parametra u odnosu na njegovu vrednost za čistu niklenu elektrodu, ukazuju na bolju katalitičku aktivnost ispitanih prevlaka.



Slika 35. 3D EIS dijagrami za HER na katodama dobijenim postupkom *in situ* aktivacije j.a. na bazi Ni i Mo na različitim nadnaponima i različitim temperaturama (a-e) i temperaturna zavisnost EIS spektara snimljenih na nadnaponu od -200 mV (f)

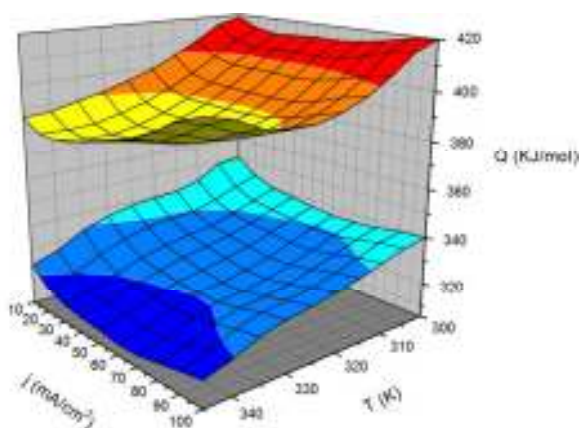
Tabela 12. Parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona, za ispitane Ni-Mo prevlake

T/K	$-\eta/\text{mV}$	$R_e/\Omega\text{cm}^{-2}$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^{-2}$	Y_0	α	C_{dl}/Fcm^{-2}	τ/s	σ
303	35	1,402	40,14	0,046	0,815	0,053	2,122	2664
	50	1,299	34,98	0,0435	0,831	0,047	1,657	2369
	100	1,085	20,87	0,0422	0,820	0,041	0,857	2052
	150	1,001	9,903	0,0409	0,813	0,033	0,329	1659
	200	0,848	5,669	0,0487	0,781	0,034	0,192	1697
	250	0,850	1,971	0,0434	0,845	0,028	0,054	1381
	300	0,802	0,721	0,0584	0,840	0,032	0,023	1597
313	35	1,167	27,67	0,0568	0,816	0,063	1,741	3147
	50	0,925	25,35	0,0534	0,813	0,058	1,468	2895
	100	0,814	15,95	0,0533	0,797	0,051	0,817	2560
	150	0,748	7,718	0,0561	0,778	0,044	0,341	2210
	200	0,703	4,332	0,0576	0,775	0,038	0,167	1924
	250	0,702	2,032	0,0573	0,800	0,034	0,068	1675
	300	0,693	0,871	0,0584	0,744	0,021	0,018	1048
333	35	0,517	14,48	0,0206	0,861	0,017	0,245	847
	50	0,492	18,18	0,0207	0,865	0,018	0,323	889
	100	0,505	12,02	0,0197	0,880	0,016	0,194	808
	150	0,493	5,756	0,0202	0,883	0,015	0,088	762
	200	0,480	1,971	0,0217	0,886	0,014	0,029	724
	250	0,462	0,826	0,0308	0,850	0,016	0,013	807
343	35	0,481	21,66	0,0369	0,890	0,036	0,778	1796
	50	0,504	19,63	0,0342	0,899	0,033	0,642	1636
	100	0,489	11,97	0,0318	0,899	0,029	0,342	1429
	150	0,482	5,022	0,0303	0,910	0,025	0,126	1257
	200	0,465	1,428	0,0325	0,895	0,023	0,032	1134
	250	0,455	0,616	0,0388	0,884	0,024	0,015	1189

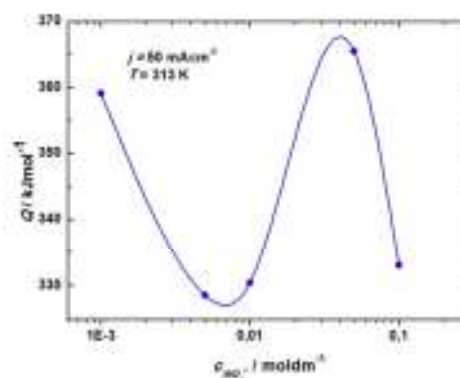
Uticaj temperature na proces *in situ* aktivacije i elektrokatalitičku aktivnost dobijenih prevlaka, može se ispitati upoređivanjem Nikvist dijagrama, snimljenih na različitim temperaturama pri istoj vrednosti nadnapona ($\eta = 200$ mV), slika 35f. Najmanji polukrug na ovom dijagramu predstavlja impedansni odgovor sistema na najvišoj temperaturi, a odgovarajući EIS parametri (R_{ct} , σ , τ) ukazuju da je katalitički najaktivnija upravo prevlaka dobijena *in situ* aktivacijom na najvišoj primenjenoj temperaturi.

5.2. *In situ* aktivacija alkalne elektrolize *j.a.* na bazi Co i W

Istraživanja zavisnosti potrošnje energije na različitim temperaturama i gustinama struje urađena su na sličan način kao i kod ispitivanja uticaja *in situ* aktivacije *j.a.* na bazi Ni i Mo, s tom razlikom da su kao *j.a.* korišćeni $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ i Na_2WO_4 (rastvori 1-5, tabela 5), na način opisan u eksperimentalnom delu ovog rada. Stoga su za ovaj set eksperimenata prikazani samo reprezentativni rezultati. Elektrolit sa kojim je postignuta najmanja potrošnja energije, tj. najveća efikasnost je sadržao kompleks kobalta u koncentraciji od 10^{-2} M, a volframat u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-3}$ M (rastvor broj 2 u tabeli 5). 3D dijagram zavisnosti potrošnje energije od primenjene gustine struje elektrolize i temperature za ovaj elektrolit, upoređen sa istom zavisnošću za standardni elektrolit, prikazan je na slici 36.



Slika 36. 3D dijagram potrošnje energije u zavisnosti od temperature i gustine struje



Slika 37. Potrošnja energije u zavisnosti od koncentracije volframata

Slika 37 predstavlja zavisnost potrošnje energije od koncentracije natrijum volframata u elektrolitu na temperaturi od 313 K, pri gustini struje elektrolize od 50 mAcm^{-2} odabranoj kao reprezentativna vrednost.

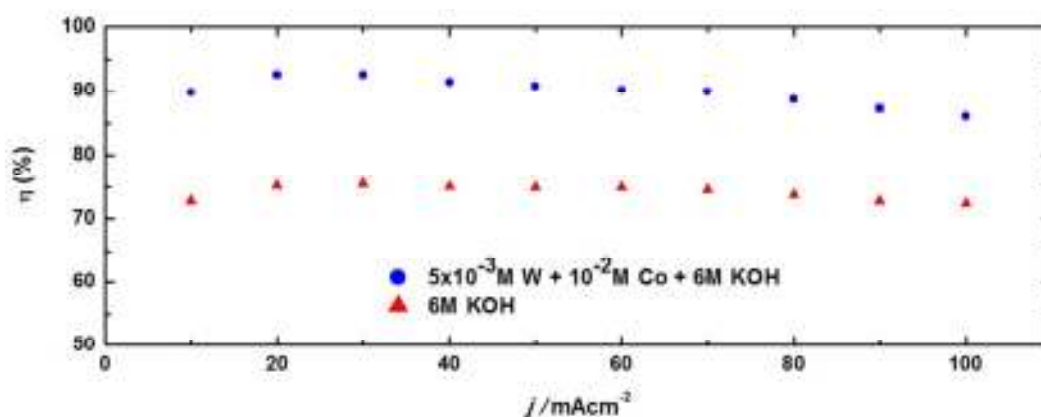
Potrošnja energije opada sa porastom temperature sistema, a raste sa porastom gustine struje elektrolize, kao što je i očekivano.

Kolika je stvarna ušteda energije primenom testiranih *j.a.* može se proceniti na osnovu podataka datih u tabeli 13 u kojoj su prikazane izmerene vrednosti potrošnje

energije za osnovni elektrolit i elektrolit sa *j.a* na 298 K. Izračunata energetska efikasnosti sistema, η_{HHV} , za osnovni elektrolit i *in situ* aktiviran rastvor prikazana je na slici 38.

Tabela 13. Potrošnja energije alkalnog elektrolizera pri gustini struje elektrolize od -50 i od -100 mAcm⁻², na temperaturi od 298 K

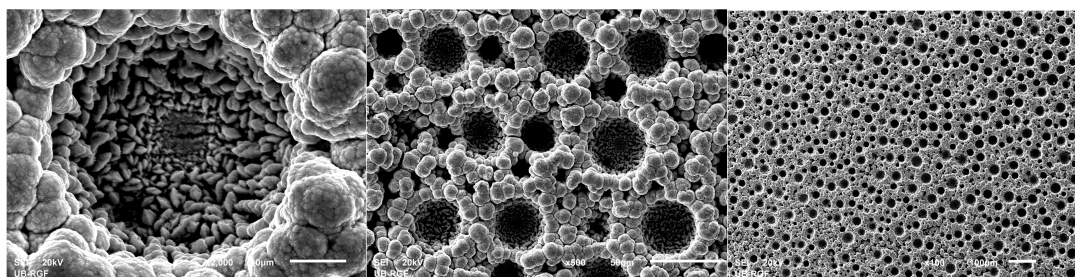
-j/ mAcm ⁻²	η_{HHV} (%)		Q /kJmol ⁻¹		Q /kWhm _n ⁻³ H ₂	
	6M KOH	Dodati <i>j.a.</i>	6M KOH	Dodati <i>j.a.</i>	6M KOH	Dodati <i>j.a.</i>
50	74.90	84.51	378.90	335.82	4.70	4.17
100	72.37	83.58	392.13	339.55	4.86	4.21



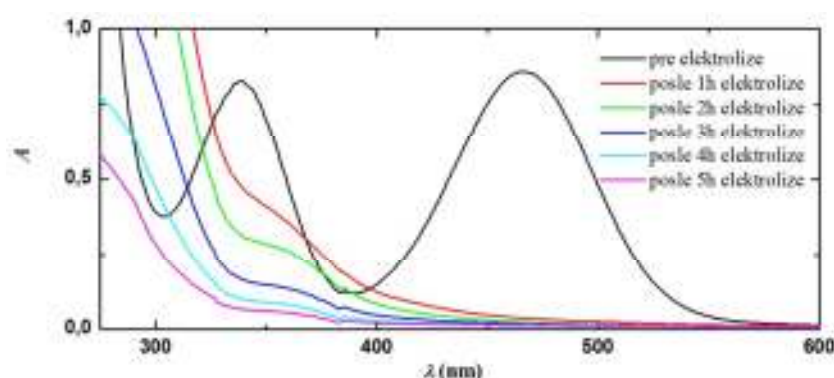
Slika 38. Energetska efikasnost sistema u funkciji gustine struje za osnovni (crveno) i aktivirani elektrolit (plavo).

Prikazani rezultati pokazuju da se upotrebom ove kombinacije jonskih aktivatora postiže smanjenje potrošnje energije po jedinici mase izdvojenog vodonika za oko 15% u odnosu na sistem koji nije aktiviran, što je takođe jako dobar rezultat, uporediv sa efektom *j.a.* na bazi Ni i Mo.

Karakteristika *in situ* aktivacije *j.a.* na bazi Co i W je da se u toku elektrolitičkog procesa, elektrohemijski taloži, u procesu paralelnom reakciji izdvajanja vodonika, prevlaka na bazi čistog kobalta. Dobijena prevlaka ima veoma razvijenu površinu sa uniformno raspoređenim porama i velikim brojem aktivnih mesta za intermedijere reakcije izdvajanja vodonika. SEM fotografije elektroda, snimljene pre i posle procesa elektrolize, prikazane na slici 39, pokazuju jedinstven izgled dobijene katalitičke prevlake.



Slika 39. SEM fotografije elektrohemijski nataložene prevlake u procesu *in situ* aktivirane alkalne elektrolize *j.a.* na bazi Co i W ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, vreme $t = 5 \text{ h}$) snimljene na uvećanju $\times 100$ (levo), $\times 500$ (sredina) i $\times 2000$ (desno).

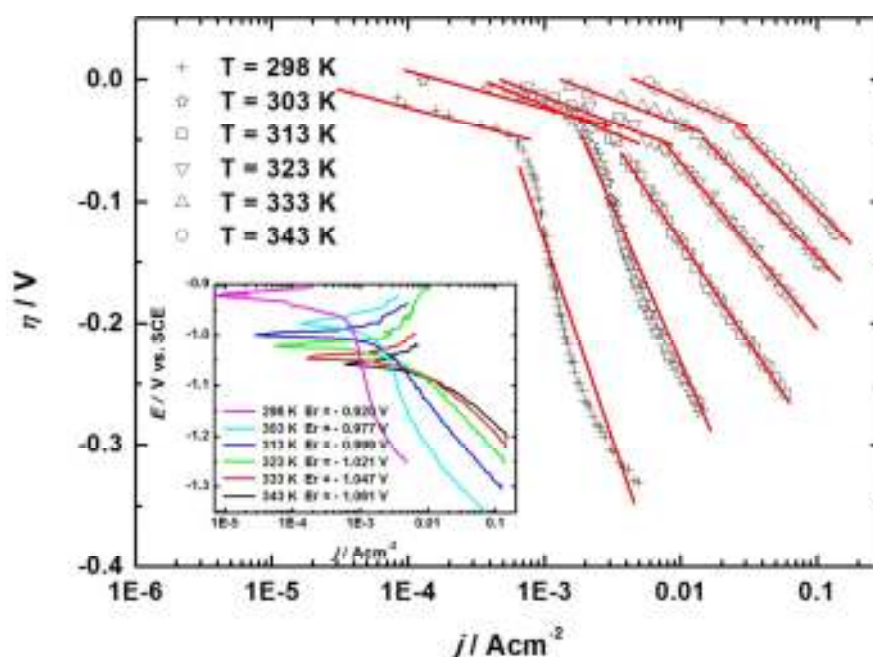


Slika 40. Promene apsorpcionog spektra elektrolita (rastvor br.2 u tabeli 5) u toku *in situ* aktivirane elektrolize vode ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $j = 30 \text{ mAcm}^{-2}$, vreme $t = 5 \text{ h}$).

Apsorpcioni spektar $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ kompleksa pokazuje dve spektralne linije talasnih dužina 340,5 nm i 463,0 nm koje odgovaraju ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ i ${}^2\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ $d-d$ elektronskim prelazima centralnog jona Co^{3+} . Posmatrani kompleks ima oktaedralnu simetriju O_h i tri bidentalna etilendiaminska liganda, pod čijim uticajem se ukida degeneracija d orbitala centralnog jona Co^{3+} . Kao rezultat nastaje nisko spinski kompleks elektronske konfiguracije t_{2g}^6 ($\Delta_o = 278 \text{ kJmol}^{-1}$). Na slici 40 prikazane su spektralne promene elektrolita *sa j.a.* u toku elektrolize. Apsorpcioni spektar se menja u toku alkalne elektrolize uz postepeno smanjenje intenziteta spektralnih linija. Ovakvo ponašanje ispitivanog sistema je posledica smanjenja koncentracije kompleksa kobalta usled njegovog elektrohemijskog taloženja.

Elektrohemijska aktivnost dobijenih prevlaka ispitana je metodom Tafelove analize. Dobijene polarizacione krive, predstavljene na slici 41, karakteriše postojanje dva pravolinijska dela sa različitim vrednostima Tafelovih nagiba: $\sim 30 \text{ mVdec}^{-1}$ na pozitivnijim vrednostima katodnog nadnapona i $\sim 120 \text{ mVdec}^{-1}$ na negativnijim

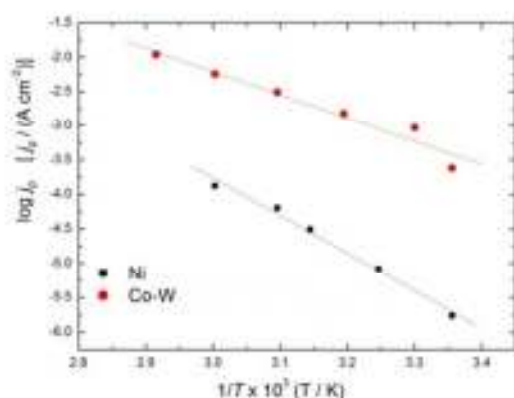
nadnaponima. Odgovarajući kinetički parametri za HER prikazani su u tabeli 14. Vrednosti Tafelovih nagiba, b_2 , kreću se u opsegu od 90 do 150 mVdec⁻¹ i ukazuju da je spori stupanj reakcije prenos naelektrisanja (Folmerova reakcija). Kompozitna prevlaka na bazi Co i W elektrohemijski istaložena na temperaturi od 343 K, u toku alkalne elektrolize, pokazuje najniže vrednosti nadnapona u ispitivanom opsegu gustina struje i najveću vrednost gustine struje izmene ($j_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ Acm⁻²), što potvrđuje da proces *in situ* aktivacije postiže bolji efekat na kinetiku reakcije izdvajanja vodonika, na višim temperaturama.



Slika 41. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika na Ni elektrodama aktiviranim j.a. na bazi Co i W u 1M KOH na različitim temperatura. Umetnuti dijagram predstavlja eksperimentalno dobijene krive

Tabela 14. Kinetički parametri za HER dobijeni analizom I-E krivih predstavljenih na slici 41

T (K)	$-b_1 / \text{V dec}^{-1}$	$-b_2 / \text{V dec}^{-1}$	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$
298	~ 0.030	~ 0.150	2.4×10^{-4}
303	~ 0.040	~ 0.140	9.2×10^{-4}
313	~ 0.030	~ 0.130	1.5×10^{-3}
323	~ 0.030	~ 0.120	3.1×10^{-3}
333	~ 0.030	~ 0.110	5.7×10^{-3}
343	~ 0.030	~ 0.090	1.1×10^{-2}



Slika 42. Arenijusova zavisnost za HER u 1M KOH za Ni elektrodu i Co-W prevlaku

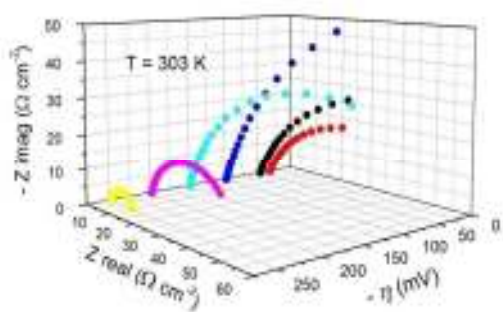
katalitičke aktivnosti različitih elektroda. Dobijeni rezultat pokazuje značajno poboljšanje katalitičkih osobina elektrohemijski natoložene prevlake na bazi Co i W u odnosu na čist Ni.

Snimljeni EIS impedansni dijagrami, na različitim vrednostima nadnapona i različitim temperaturama prikazani su na slici 43. Dobijeni podaci su i u ovom slučaju, kao i kod ispitivanja uticaja *j.a.* na bazi Ni i Mo, fitovani po modelu Randelsovog ekvivalentnog kola (tabela 15).

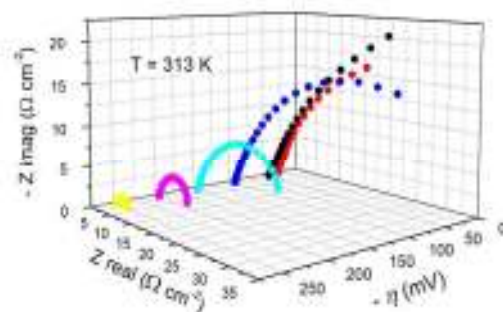
Izgled impedansnih dijagrama se u značajnoj meri menja sa nadnaponom i temperaturom. Na višim vrednostima nadnapona i višim temperaturama dobija se manji polukrug na Nikvist dijagramu. Ovakav odgovor sistema se može delimično pripisati smanjnu otpora prenosa naelektrisanja, R_{ct} , što ukazuje na poboljšanje kinetike reakcije izdvajanja vodonika. Ovakvo ponašanje R_{ct} , je u skladu sa opesrvacijom da se kapacitet dvojnog električnog sloja, C_{dl} , i faktor hrapavosti elektrodne površine, σ , koji je u direktnoj vezi sa njim, povećavaju sa porastom temperature, posmatrano na istim primenjenim nadnaponima. Relativno visoke vrednosti σ ukazuju da je za poboljšanje katalitičke aktivnosti delimično odgovorna veća aktivna površina elektrode.

Analiza Arenijusove zavisnosti (jednačina 70), prikazane na slici 42, nam daje vrednost ukupne energije aktivacije za reakciju izdvajanja vodonika u 1M KOH elektrolitu, na Ni elektrodi, čistoj ($\sim 40 \text{ kJmol}^{-1}$) i aktiviranoj *in situ* dodatkom ispitanih

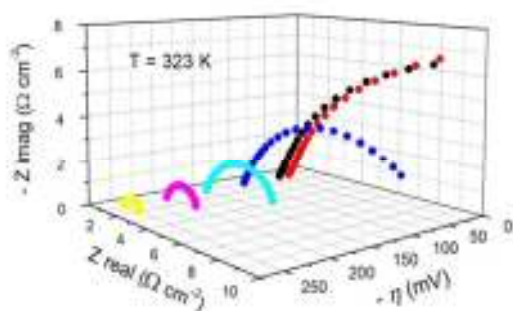
j.a. ($\sim 28,1 \text{ kJmol}^{-1}$). Izračunata vrednost E_a na nultom nadnaponu, može da se koristi kao jedno od merila



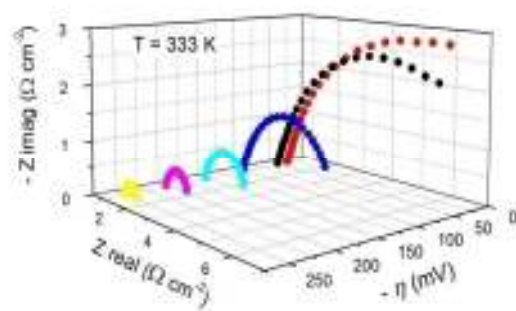
(a)



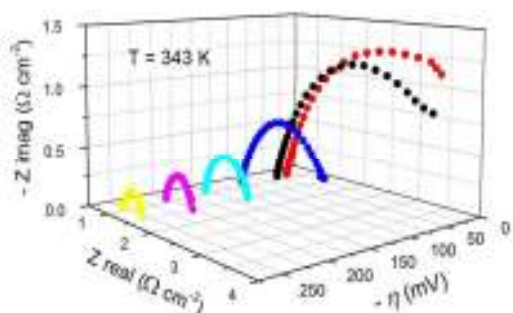
(b)



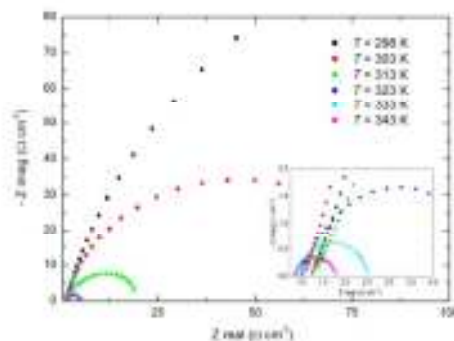
(c)



(d)



(e)



(f)

Slika 43. 3D EIS dijagrami za HER na katodama dobijenim postupkom *in situ* aktivacije j.a. na bazi Co i W na različitim nadnaponima i različitim temperaturama (a-e) i temperaturna zavisnost EIS spektara snimljenih na nadnaponu od -200 mV (f)

Tabela 15. Parametri dobijeni fitovanjem eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona, za ispitane Co-W prevlake

T/K	- η /mV	$R_c/\Omega\text{cm}^{-2}$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^{-2}$	C_{dl}/Fcm^{-2}	τ /s	σ
298	20	1,912	1267	0,0021	2,661	105
	35	1,812	1025	0,0024	2,460	120
	50	2,241	409,8	0,0018	0,738	90
	100	1,657	120,7	0,0021	0,253	105
	150	1,286	438	0,0042	1,840	210
	200	1,254	382,2	0,0048	1,835	240
	250	1,234	135,3	0,0052	0,704	260
303	20	1,144	37,36	0,0461	1,722	2305
	35	1,139	55,66	0,0335	1,865	1675
	50	1,144	83,66	0,0306	2,560	1530
	100	1,213	152,3	0,0189	2,878	945
	150	1,205	88,15	0,0122	1,075	610
	200	1,157	31,11	0,0108	0,336	540
	250	1,106	9,839	0,0113	0,111	565
313	20	0,975	61,46	0,0791	4,861	3955
	35	1,251	49,29	0,0576	2,839	2880
	50	1,435	83,25	0,0543	4,520	2715
	100	1,421	50,13	0,0216	1,083	1080
	150	1,355	22,27	0,0133	0,296	665
	200	1,243	8,730	0,0136	0,119	680
	250	1,140	2,941	0,0142	0,042	710
323	20	1,040	16,65	0,1188	1,978	5940
	35	1,060	19,96	0,0911	1,818	4555
	50	1,056	19,39	0,0696	1,350	3480
	100	1,029	10,10	0,0394	0,398	1970
	150	1,016	4,489	0,0282	0,127	1410
	200	0,993	2,024	0,0248	0,050	1240
	250	1,007	1,063	0,0267	0,028	1335
333	20	0,9003	7,469	0,1307	0,976	6535
	35	0,8995	7,902	0,0932	0,736	4660
	50	0,8944	7,275	0,0774	0,563	3870
	100	0,9087	3,548	0,0504	0,179	2520
	150	0,8973	1,658	0,0410	0,068	2050
	200	0,9031	0,936	0,0385	0,036	1925
	250	0,9300	0,567	0,0432	0,024	2160
343	20	0,8337	3,745	0,1662	0,622	8310
	35	0,8293	3,793	0,1098	0,416	5490
	50	0,8344	3,396	0,0885	0,301	4425
	100	0,8298	1,785	0,0607	0,108	3035
	150	0,8385	0,9708	0,0536	0,052	2680
	200	0,8477	0,5902	0,0506	0,030	2530
	250	0,8555	0,4118	0,0518	0,021	2590

Smanjenje vrednosti C_{dl} i σ sa porastom nadnapona, opaženo na svim ispitanim temperaturama, posledica je popunjavanja pora na površini elektrode mehurovima gasa usled intenzivnog izdvajanja vodonika, te je samim tim smanjena njena aktivna površina.

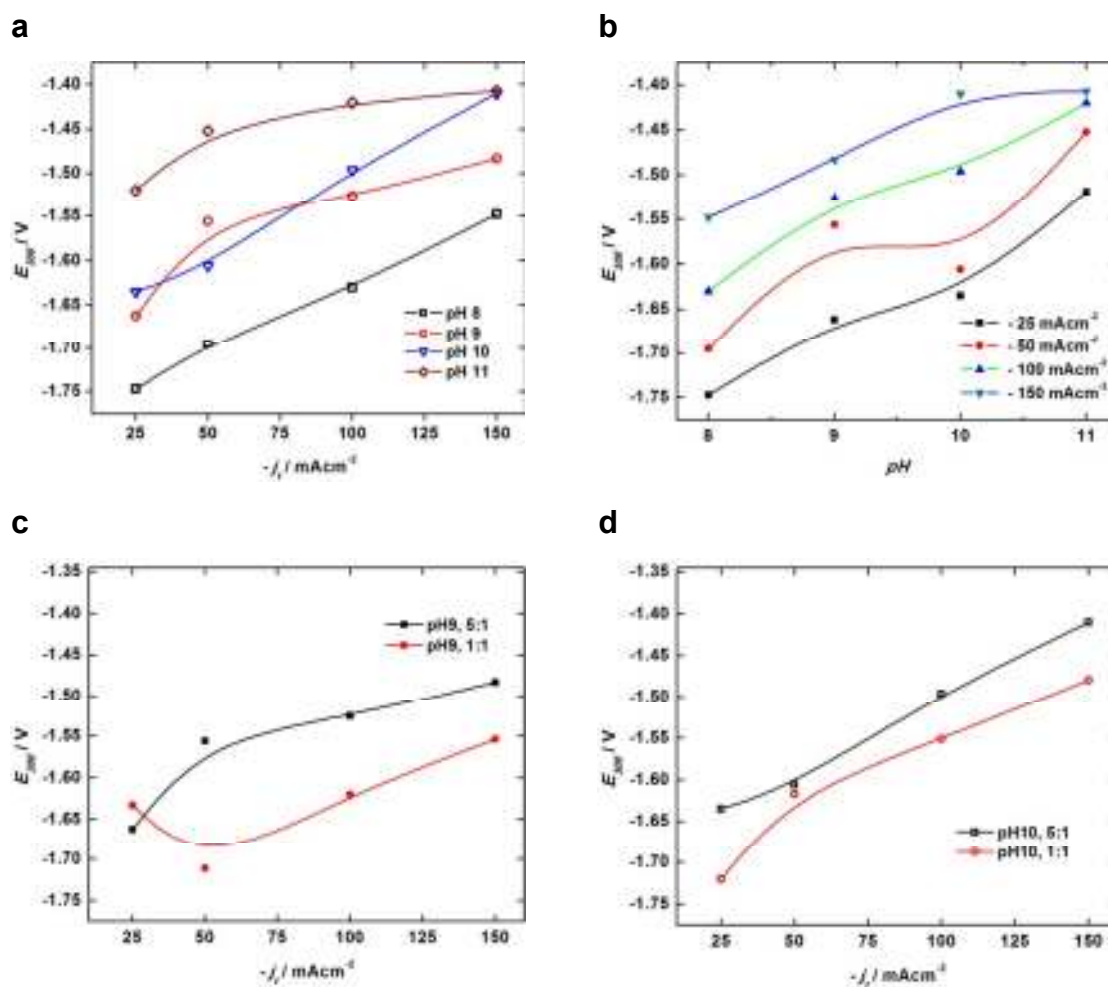
Na bolju katalitičku aktivnost ispitanih prevlaka, ukazuju i vrednosti vremenske konstante τ , koje su manje u odnosu na njegovu vrednost za čistu niklenu elektrodu. Sa povećanjem nadnapona, vrednost τ opada, kao posledica ubrzanja reakcije izdvajanja vodonika.

5.3. Ni-W katode za alkalnu elektrolizu

Legure Ni i W poseduju jedinstvenu kombinaciju mehaničkih, električnih, termalnih i magnetnih osobina, od izuzetnog značaja za različite primene u industriji. Ove legure poseduju pre svega visoku tvrdoću, čvrstoću i superiornu otpornost na habanje u poređenju sa drugim materijalima, odličnu otpornost na kiseline i visoku tačku topljenja. S toga ne čudi interesovanje za jednostavnim tehnološkim procesima proizvodnje ovih legura, kao što je to npr. elektrohemijsko kataloženje. U ove svrhe se obično koristi amonijačno-citratno elektrohemijsko kupatilo, pri čemu se, u zavisnosti od namene, željenog sastava i morfologije legura, menjaju parametri procesa (gustina struje taloženja, vreme, temperatura, režim zadavanja strujnog signala, itd) i sastav kupatila (koncentracija elektroaktivnih vrsta i eventualno prisutnih aditiva, pH vrednost, itd). Uticaj navedenih promenljivih veličina u posmatranom procesu na sastav, mehaničke i termalne osobine dobijenih legura, posebno je ispitivan u velikom broju naučnih istraživanja [42,49,68–70]. Primena ovako pripremljenih legura Ni i W kao katalitičkih materijala u alkalnoj elektrolizi vode nije do sada detaljno ispitivana te je ideja vodilja eksperimenata urađenih u ovom radu ispitivanje mogućnosti njihove primene u ove svrhe.

Različite prevlake na bazi Ni i W, elektrohemijski nataložene iz amonijačno-citratnih kupatila predstavljenih u tabeli 6 su testirane kao katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika. Ispitan je uticaj gustine struje taloženja, pH vrednosti kupatila i odnosa koncentracija elektroaktivnih vrsta na aktivnost dobijenih prevlaka.

Industrijski elektrolizeri rade na primenjenim gustinama struje do -1000 mAcm^{-2} . Konvencionalni alkalni elektrolizeri koji rade na atmosferskom pritisku obično rade u opsegu od -100 do -300 mAcm^{-2} [14]. Najlakši metod za poređenje katalitičke aktivnosti različitih elektroda, za reakciju izdvajanja vodonika, u pomenutim radnim uslovima, jeste praćenje elektrodnog potencijala pri konstantnoj gustini struje u dovoljno velikom vremenskom intervalu.



Slika 44. Zavisnost vrednosti E_{300} od: a) j_t za različite pH ($Ni:W=5:1$); b) pH za različite j_t ($Ni:W=5:1$); c) j_t za različite odnose koncentracija $Ni:W$ (pH 9); d) j_t za različite odnose koncentracija $Ni:W$ (pH 10)

Sve Ni-W elektrode, ispitane u ovom radu su testirane na $j = -300 \text{ mAcm}^{-2}$ (1. korak opisan u eksperimentalnom delu). Ova vrednost j je, između ostalog, odabrana zbog poređenja rezultata sa drugim ispitivanjima elektrokatalitički aktivnih prevlaka

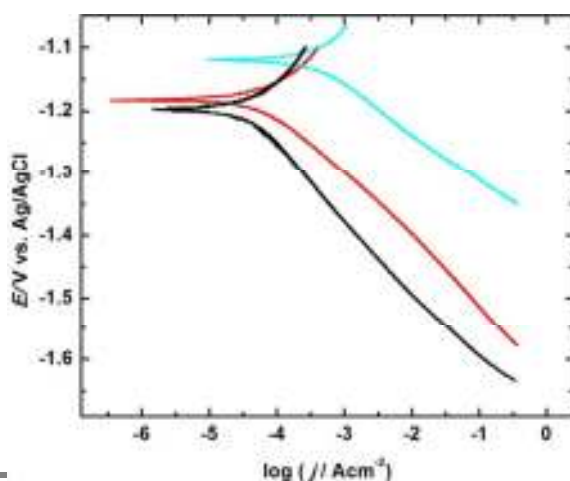
[30,31,71]. Elektroadni potencijal, nakon određenog vremena, pri konstantnoj vrednosti gustine struje, postiže konstantnu vrednost, stoga je kao mera katalitičke aktivnosti ispitanih elektroda, odabrana vrednost potencijala elektrode u odnosu na potencijal referentne elektrode, nakon 1200 s na primenjenoj gustini struje elektrolize (E_{300}).

E_{300} vrednosti ispitanih elektroda postaju pozitivnije kako gustina struje taloženja raste, bez obzira na pH vrednost depozicionog kupatila i odnos koncentracija elektroaktivnih vrsta. Prevlake nataložene na gustini struje od -150 mAcm^{-2} su katalitički najaktivnije, dok su one nataložene na -25 mAcm^{-2} najmanje aktivne (slika 44a).

Elektrode nataložene iz depozicionih kupatila na višim pH vrednostima (pri konstantnim ostalim parametrima elektrohemijskog taloženja), pokazuju, nakon testiranja u 6M KOH elektrolitu pozitivnije E_{300} vrednosti (slika 44b). Povećanje pH vrednosti depozicionog kupatila, rezultuje boljom katalitičkom aktivnošću dobijene prevlake za reakciju izdvajanja vodonika.

Odnos koncentracija elektroaktivnih vrsta u depozicionim kupatilima, Ni^{2+} i WO_4^{2-} , bio je $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{WO}_4^{2-})=5:1$ ili $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{WO}_4^{2-})=1:1$ (zbog jednostavnosti obeležavanja u daljem tekstu korišćene su oznake Ni:W=5:1 i Ni:W=1:1). Elektrode dobijene taloženjem iz kupatila sa odnosom koncentracija elektroaktivnih vrsta Ni:W=5:1 pokazuju pozitivnije E_{300} vrednosti i elektrokatalitičku aktivnost za HER, nego one dobijene za odnos Ni:W=1:1, pri svim primenjenim j_t i pH (slika 44c i d).

Detaljnija analiza katalitičke aktivnosti dobijenih Ni-W prevlaka, urađena je snimanjem polarizacionih krivih za HER u 6M KOH. Na slici 45 prikazane su reprezentativne krive, za čistu niklenu elektrodu, za katalitički najaktivniju dobijenu prevlaku i najmanje aktivnu prevlaku. Polarizacione krive svih elektroda su prikazane u prilogu 1.



Slika 45. Polarizacione krive za HER u 6M KOH za niklenu elektrodu (crna), najaktivniju Ni-W elektrodu (Ni:W=5:1, $j_t = -150 \text{ mAcm}^{-2}$, pH11) (plava) i najmanje aktivnu elektrodu (Ni:W=5:1, $j_t = -50 \text{ mAcm}^{-2}$, pH8) (crvena)

Dve, posebno važne opservacije mogu da se uoče sa polarizacionih krivih. Potencijal elektroda za HER u opsegu gustina struja u kome rade industrijski elektrolizeri, pokazuje istu zavisnost od parametara taloženja (j_t , pH i sastav kupatila) kao i E_{300} vrednost. To znači da je E_{300} dobra mera za poređenje elektrokatalitičke aktivnosti ispitanih elektroda. Drugo, sve ispitane Ni-W prevlake pokazuju bolju katalitičku aktivnost od čiste niklene elektrode pri čemu je najaktivnija elektroda za HER, dobijena elektrohemijskim taloženjem iz amonijačno-citratnog kupatila sa odnosom koncentracija elektroaktivnih vrsta Ni:W=5:1 i pH vrednošću od 11, pri gustini struje taloženja od -150 mAcm^{-2} .

Vrednosti Tafelovih nagiba, dobijenih analizom pravolinijskih delova polarizacionih krivih, prikazane su u tabeli 16.

Tabela 16. Tafelovi nagibi u mVdec^{-1} za sve ispitane elektrode

$-j_t / \text{mAcm}^{-2}$	Ni:W=5:1				Ni:W=1:1	
	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 9	pH 10
25	131	139	110	77	127	112
50	117	133	94	73	139	112
100	117	112	75	70	115	83
150	85	96	83	73	112	85

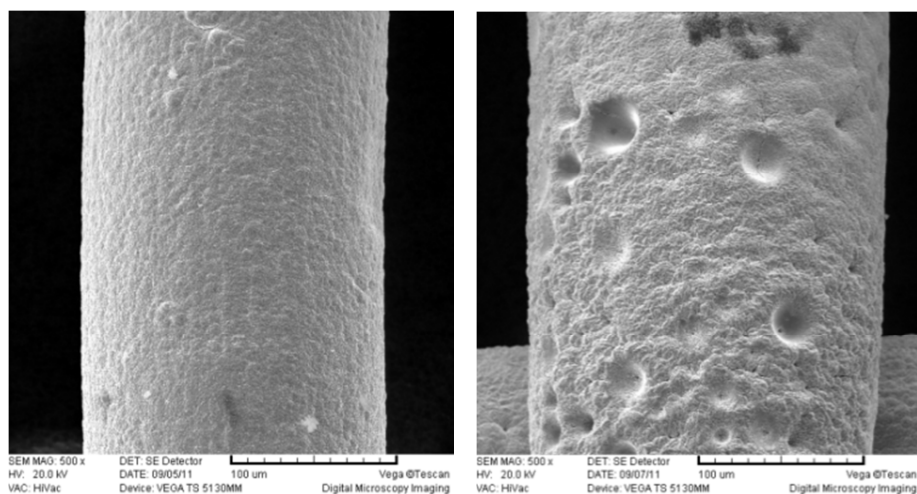
Većina vrednosti Tafelovih nagiba se kreće oko 120 mVdec^{-1} , što ukazuje da je reakcija Folmera spori stupanj ukupne reakcije izdvajanja vodonika. Međutim, za najaktivnije prevlake, vrednosti nagiba su značajno niže (oko 80 mVdec^{-1}). Generalno govoreći, povećanje gustine struje taloženja i pH vrednosti taložnog kupatila utiču na smanjenje vrednosti Tafelovog nagiba. Pri konstantnim ostalim parametrima taloženja, manje vrednosti nagiba se dobijaju za elektrode taložene iz kupatila sa odnosom koncentracija Ni:W=5:1, nego za Ni:W=1:1.

Promena Tafelovog nagiba i reakcionog mehanizma, može da bude posledica povećane hrapavosti, tj. aktivne površine elektrode i povećanog broja aktivnih centara za adsorpciju intermedijera reakcije izdvajanja vodonika, ili posledica pravog katalitičkog efekta, tj. sinergetskog efekta kombinacije dva d metala, Ni i W, kao što to

teorija i predviđa. Da bi se utvrdilo koji od efekata je odgovoran za veću katalitičku aktivnost prevlaka, ispitani su morfologija i sastav dobijenih elektroda.

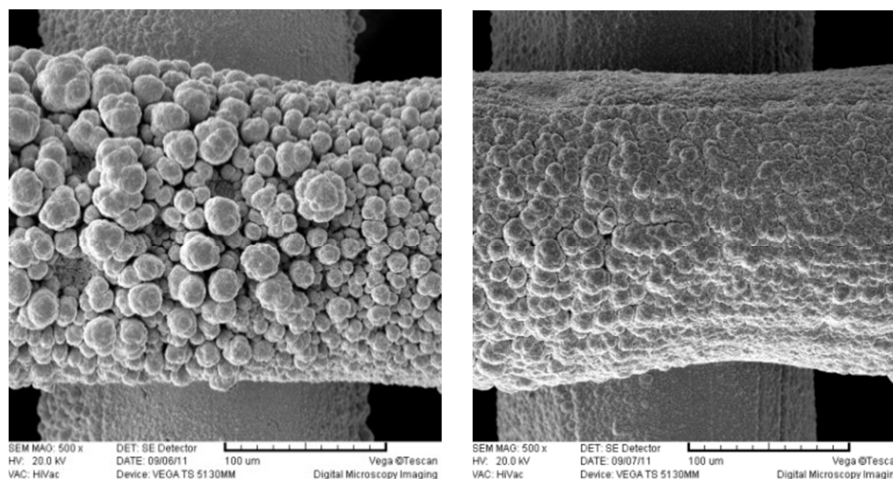
SEM fotografije, prikazane u prilogu 4, jasno reprezentuju uticaj parametara procesa elektrohemijškog taloženja na morfologiju dobijenih elektroda.

Ako se ostali parametri elektrohemijškog taloženja drže konstantnim, pri većim gustinama struje taloženja, dobijaju se prevlake razvijenije površine (slika 46). Kod elektroda dobijenih pri najvišoj primenjenoj gustini struje može se uočiti prisustvo udubljenja, koja su posledica intenzivnog izdvajanja vodonika na višim gustinama struje i formiranja mehurova gasa na površini elektrode (slika 46b). Reakcija izdvajanja vodonika je paralelna reakciji elektrohemijškog taloženja, a nastali mehurovi gasa blokiraju mesto njihovog formiranja, sprečavajući dalje taloženje metalnih čestica.



Slika 46. SEM fotografije Ni-W elektroda: pH8, Ni:W=5:1, $j_t = -25 \text{ mAcm}^{-2}$ (levo) i $j_t = -150 \text{ mAcm}^{-2}$ (desno). $\times 500$ uvećanje.

Povećanje pH vrednosti amonijačno-citratnog kupatila, pri konstantnim ostalim parametrima taloženja, takođe rezultuje povećanjem aktivne površine elektrode (slika 47).



Slika 47. SEM fotografije Ni-W elektroda: $j_t = -25 \text{ mAcm}^{-2}$, Ni:W=5:1, pH9 (levo) i pH11 (desno). $\times 500$ uvećanje.

Prevlake dobijene taloženjem iz odgovarajućih depozicionih kupatila sa koncentracionim odnosom Ni:W=1:1, su kompaktnije u odnosu na one dobijene taloženjem pri konc. odnosu Ni:W=5:1, koje imaju znatno razvijeniju površinu.

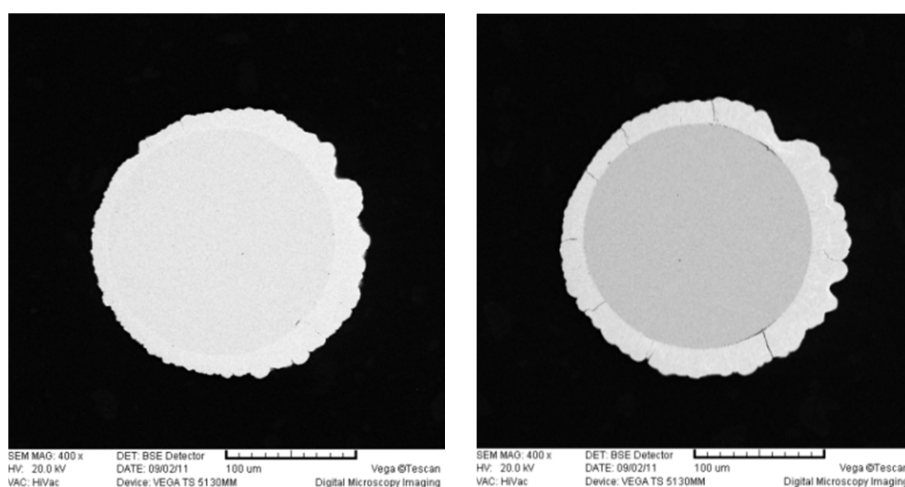
U cilju određivanja elementarnog sastava dobijenih prevlaka, urađena je EDS analiza svih uzoraka na nekoliko različitih mesta na površini i poprečnom preseku ispitanih elektroda. Rezultati su prikazani u tabeli 17 i pokazuju da se elektrohemijским taloženjem iz citratnih kupatila dobijaju prevlake na bazi Ni i W, sa sadržajem volframa do 10 at.%. U pojedinim slučajevima, sadržaj volframa je bio uniforman po površini elektrode, dok su kod nekih prevlaka konstatovane značajne varijacije u sastavu. Veći sadržaj volframa je opažen na dnu udubljenja (slika 46, desno) kod elektroda kod kojih se javlja njihovo formiranje.

Tabela 17. Sadržaj W ispitanih elektroda u at.%

$-j_t / \text{mAcm}^{-2}$	Ni:W=5:1		Ni:W=1:1	
	pH 9	pH 10	pH 9	pH 10
25	0.51	0.46	8.17	1.66
50	0.68	0.36	6.78	1.51
100	0.88	0.09	5.72	1.33
150	1.17	0.04	5.55	1.25

Rezultati EDS analize, u velikoj meri zavise od odabranog mesta na elektrodi i ugla koji upadni elektronski snop zaklapa sa površinom, stoga ih ne treba tumačiti sa kvantitativnog aspekta, već kao kvalitativno merilo sastava dobijenih elektroda. U principu, može se konstatovati da veći sadržaj volframata u taložnom kupatilu, niža pH vrednost i niža gustina struje taloženja, rezultuju većim sadržajem volframa u dobijenoj prevlaci.

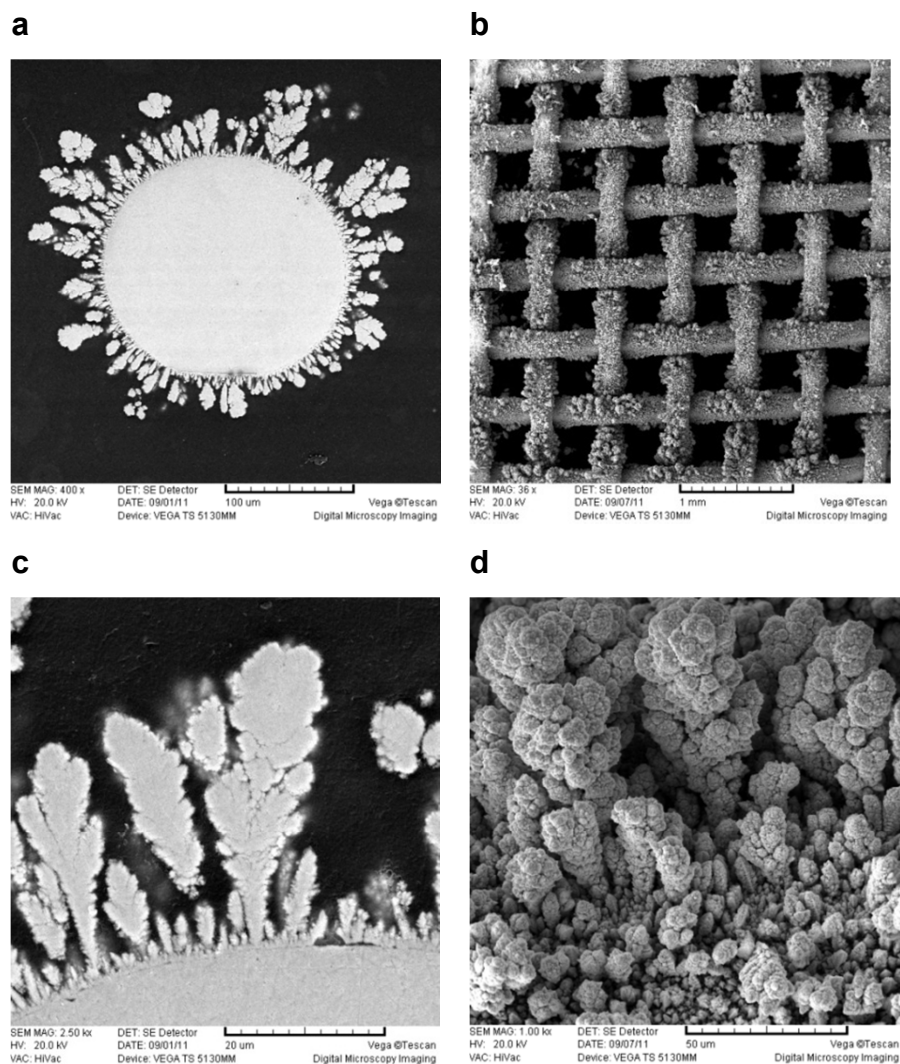
Slike 46 i 47. su snimljene na osnovu detekcije sekundarnih elektrona (SE), tj, elektrona koje primarni elektronski snop mikroskopa izbija iz materijala čija se morfologija ispituje. Ovo je uobičajena tehnika snimanja svih elektronskih mikroskopa. Pored ove tehnike, često se koristi i tehnika snimanja detektovanjem elektrona primarnog snopa reflektovanih pod određenim uglom sa površine posmatranog uzorka (BSE tehnika, od engleskog *backscatter electron*). S obzirom da je atom volframa teži od atoma nikla i poseduje veću elektronsku gustinu, prevlake sa većim sadržajem volframa reflektuju veći broj elektrona primarnog snopa i izgledaju svetlije kada se snime BSE tehnikom (slika 48) i u skladu su sa rezultatima EDS analize predstavljenim u tabeli 17.



Slika 48. BSE SEM fotografije Ni-W elektroda: $\text{pH}9$, $j_t = -100 \text{ mAcm}^{-2}$, Ni:W=5:1 (levo) i Ni:W=5:1 (desno). $\times 400$ većanje

Na osnovu svega izloženog, može se zaključiti da elektrode koje pokazuju veću elektrokatalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika imaju veću aktivnu površinu i manji sadržaj volframa koga generalno ima malo u svim dobijenim prevlakama. Kod najaktivnije ispitane elektrode (Ni:W=5:1, 150 mAcm^{-2} , pH11) sadržaj volframa je ispod granice detekcije EDS uređaja. Njena katalitička aktivnost se

u potpunosti može pripisati izuzetno razvijenoj aktivnoj površini (slika 49). Pravi katalitički efekat legura Ni i W, ukoliko postoji, u potpunosti je maskiran efektom površine.



Slika 49. SEM fotografije najaktivnije elektrode ($Ni:W=5:1$, 150 mAcm^{-2} , $pH11$) na različitim uvećanjima: a) $\times 400$, poprečni presek; b) $\times 36$, površina; c) $\times 2.500$, poprečni presek; i d) $\times 1.000$, površina.

Promena Tafelovog nagiba (tabela 16) kod najaktivnijih elektroda može da bude posledica povećanja aktivne površine. Gustina struje, prikazana na krivama polarizacije, dobijena je u odnosu na geometrijsku površinu upotrebene podloge za elektrohemijsko taloženje i ima veću vrednost nego njena realna vrednost (u odnosu na aktivnu površinu) za sve vrednosti primenjenog potencijala, usled čega dolazi do smanjenja nagiba Tafelove zavisnosti. Na osnovu ovoga se može pretpostaviti da ne dolazi do

promene mehanizma reakcije izdvajanja vodonika na ovim elektrodama i da je spori stupanj mehanizma reakcija Folmera. Sa slike 45 mogu da se uporede aktivnosti elektrode sa velikom aktivnom površinom (Ni:W=5:1, 150 mAcm⁻², pH11) i jedne sa manje razvijenom površinom (Ni:W=5:1, 50 mAcm⁻², pH8) sa aktivnošću čiste niklene elektrode. Sa druge strane, uočena promena nagiba može biti posledica formiranja reakcionih centara različitih aktivnosti na površini elektrode, kojima odgovara različit mehanizam za HER i samim tim različite vrednosti Tafelovih nagiba. Tada bi aktivnost prevlake i vrednost Tafelovog nagiba bili zavisni od udela pojedinih vrsta prisutnih reakcionih centara.

Da bi se u potpunosti ispitao pravi katalitički efekat NiW legura na reakciju izdvajanja vodonika, neophodno je izvršiti dodatna elektrohemijska ispitivanja, pre svega metodom impedansne spektroskopije, ili promeniti parametre elektrohemijskog taloženja ovih legura tako da se obezbedi formiranje prevlaka sa većim sadržajem volframa [42,49,68].

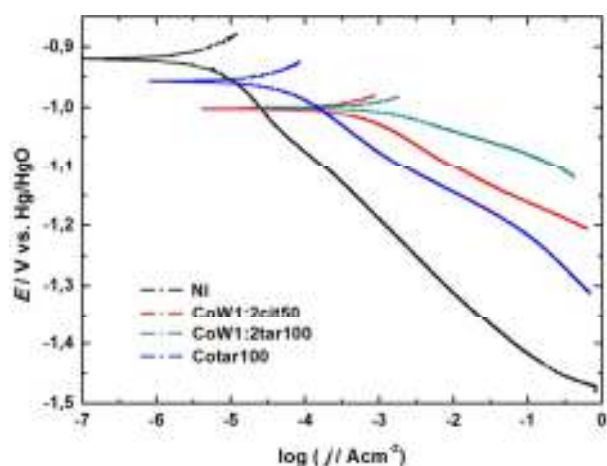
5.4. Co-W katode za alkalnu elektrolizu

Elektrohemijsko taloženje legura Co i W se detaljno ispituje godinama unazad zbog ogromnog potencijala koji pokazuju za primenu u zaštitne i dekorativne svrhe. Ove legure poseduju veliku tvrdoću i otpornost na habanje i koroziju pa se razmatraju kao moguća zamena za prevlake na bazi hroma koje se trenutno primenjuju u industriji kao zaštitni sloj na različitim proizvodima od metala. Elektrohemijsko nanošenje hroma zahteva upotrebu rastvora koji sadrže šestovalentni hrom, koji u određenoj koncentraciji ostaje u elektrolitu nakon elektrolize i predstavlja toksični otpad sa kancerogenim svojstvima. Mogući zdravstveni problemi i zagađenje životne sredine značajno limitiraju upotrebu ovih prevlaka. S toga je u većini istraživanja elektrohemijskog taloženja CoW legura ispitivan uticaj sastava taložnog kupatila i ostalih parametara taloženja na navedene osobine prevlaka [72–77]. U nekim radovima CoW legure se navode kao mogući elektrokatalizatori za reakciju izdvajanja vodonika [78]. U okviru ove teze, upravo ovaj aspekt primene navedenih legura je u fokusu istraživanja.

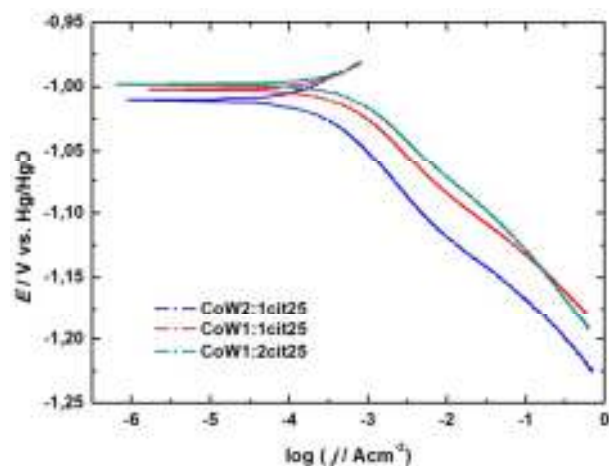
Ispitane su prevlake na bazi Co i W, elektrohemijski nataložene iz citratnog i tartaratnog taložnog kupatila (tabela 7) na podlozi od nikla, kao mogući katalizatori za

reakciju izdvajanja vodonika i primenu u alkalnim elektrolizerima. Na osnovu snimljenih polarizacionih krivih (prilog 2) može se konstatovati da su sve ispitane prevlake pokazale bolju katalitičku aktivnost u odnosu na čistu niklenu elektrodu. Katalitički najaktivnija elektroda, sa oznakom CoW1:2tar100, dobijena je taloženjem iz tartaratnog kupatila (rastvor br. 5 u tabeli 7) pri gustini struje taloženja od -100 mAcm^{-2} . Oznake ispitanih elektroda su prikazane u tabeli 18. Na slici 50 prikazano je poređenje polarizacionih krivih za najaktivniju i najmanje aktivnu dobijenu elektrodu na bazi Co i W sa jednom od elektroda dobijenih taloženjem čistog kobalta i čistom niklenom elektrodom.

Kao i kod ispitivanja prevlaka na bazi Ni i W, prikazanog u prethodnom poglavlju, za poređenje katalitičke aktivnosti dobijenih prevlaka korišćena je E_{300} vrednost, ovog puta merena u odnosu na Hg/HgO referentnu elektrodu, uz korekciju za pad napona kroz elektrolit. Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 18.



Slika 50. Poređenje polarizacionih krivih najaktivnije i najmanje aktivne CoW elektrode sa elektrodama od Co i Ni.



Slika 51. Polarizacione krive CoW elektrode dobijenih iz citratnih kupatila, različitog sastava pri $j_t = -25 \text{ mAcm}^{-2}$.

Aktivnost elektroda na bazi čistog kobalta, dobijenih elektrohemijskim taloženjem iz tartaratnog kupatila, su vrlo slične, bez obzira na primenjenu gustinu struje taloženja. E_{300} vrednosti ovih elektroda se razlikuju maksimalno do 50 mV. Kod Co elektroda, dobijenih iz citratnog kupatila, ova razlika je izraženija, a aktivnost elektroda raste sa porastom gustine struje taloženja i za vrednost gustine struje taloženja

od -100 mAcm^{-2} se u potpunosti približava aktivnosti elektroda dobijenih iz tartaratnog kupatila.

Na osnovu polarizacionih krivih i E_{300} vrednosti uočava se da se aktivnije CoW elektrode za reakciju izdvajanja vodonika dobijaju primenom elektrohemijskog kotaloženja iz tartaratnog kupatila za sve primenjene vrednosti gustine struje taloženja. I u ovom slučaju su aktivnosti elektroda vrlo bliske, slično kao kod čistih Co elektroda dobijenih iz ovog tipa kupatila.

Od elektroda dobijenih kotaloženjem iz citratnih kupatila, najaktivnije su CoW1:1cit25 i CoW1:2cit25, čije su polarizacione krive prikazane na slici 51. Pri ovoj gustini struje taloženja, aktivnije prevlake se dobijaju pri većem učešću volframa u rastvoru u odnosu na kobalt.

Vrednosti Tafelovih nagiba, dobijenih analizom pravolinijskog dela polarizacionih krivih, prikazane su u tabeli 18.

Za čiste Co elektrode, vrednosti Tafelovih nagiba se kreću u opsegu od $71 - 93 \text{ mVdec}^{-1}$ i može se reći da opadaju sa porastom gustine struje taloženja ispitanih prevlaka. Kod znatno aktivnijih CoW elektroda, Tafelov nagib je niži i kreće se u opsegu od $40 - 60 \text{ mVdec}^{-1}$, što ukazuje na promenu reakcionog mehanizma. Za najaktivnije elektrode, dobijene kotaloženjem Co i W iz tartaratnog kupatila Tafelov nagib je blizak vrednosti od 40 mVdec^{-1} i može se pretpostaviti da je u ovom slučaju spori stupanj reakcije izdvajanja vodonika, elektrohemijska desorpcija adsorbovanog intermedijera, tj. reakcija Hejrovskog, a ukupan mehanizam reakcije Volmer – Hejrovski.

Uočene promene aktivnosti i Tafelovih nagiba za reakciju izdvajanja vodonika, elektroda na bazi čistog kobalta, mogu se u potpunosti pripisati efektu površine. S obzirom da se taloži samo jedan element, izlišno je govoriti o sinergetskom efektu. Povećanje gustine struje taloženja očigledno rezultuje povećanjem aktivne površine dobijenih elektroda. Kod CoW elektroda dolazi do značajnog poboljšanja katalitičke aktivnosti, smanjenja Tafelovog nagiba i promene reakcionog mehanizma u odnosu na čiste Co elektrode te se u ovom slučaju može govoriti o pravom katalitičkom efektu, pored efekta površine.

Tabela 18. E_{300} vrednosti i Tafelovi nagibi za elektrode dobijene pri različitim parametrima elektrohemijskog taloženja

Oznaka elektrode	$c(\text{Co}):c(\text{W})$	Taložno kupatilo	$-j_t / \text{mAcm}^{-2}$	E_{300} / V	b / mVdec^{-1}
Cocit10		citratno	10	-1,496	93
Cocit25		citratno	25	-1,420	61
Cocit50		citratno	50	-1,373	54
Cocit100		citratno	100	-1,270	60
Cotar10		tartaratno	10	-1,285	80
Cotar25		tartaratno	25	-1,319	84
Cotar50		tartaratno	50	-1,272	71
Cotar100		tartaratno	100	-1,268	74
CoW2:1cit10	2:1	citratno	10	-1,167	48
CoW2:1cit25	2:1	citratno	25	-1,197	48
CoW2:1cit50	2:1	citratno	50	-1,187	58
CoW2:1cit100	2:1	citratno	100	-1,186	60
CoW1:1cit10	1:1	citratno	10	-1,180	50
CoW1:1cit25	1:1	citratno	25	-1,160	49
CoW1:1cit50	1:1	citratno	50	-1,180	40
CoW1:1cit100	1:1	citratno	100	-1,201	61
CoW1:2cit10	1:2	citratno	10	-1,201	30;130
CoW1:2cit25	1:2	citratno	25	-1,165	56
CoW1:2cit50	1:2	citratno	50	-1,214	58
CoW1:2cit100	1:2	citratno	100	-1,177	60
CoW1:2tar10	1:2	tartaratno	10	-1,125	41
CoW1:2tar25	1:2	tartaratno	25	-1,145	44
CoW1:2tar50	1:2	tartaratno	50	-1,157	46
CoW1:2tar100	1:2	tartaratno	100	-1,107	37
Ni				-1,452	120

Promena parametara elektrohemijskog taloženja u značajnoj meri utiče i na faradejevsko iskorišćene struje taloženja i sastav dobijenih legura.

U toku elektrohemijskog taloženja, pored redukcije jona metala, paralelno se odvija reakcija izdvajanja vodonika pa se deo dovedenog naelektrisanja na katodi troši na redukciju vodonika. U ovom slučaju to je nepoželjan proces i predstavlja gubitak električne energije. Deo naelektrisanja koji se troši na željenu redukciju metala, određen je iskorišćenjem struje, odnosno faradejskom efikasnošću procesa (η_j), koja se može izračunati ukoliko je poznata masa nataložene prevlake i njen elementarni sastav, za dato vreme elektrolize i gustinu struje taloženja. Za čiste Co elektrode iskorišćenje struje se može izračunati po formuli:

$$\eta_j = \frac{m_{\text{eks}}}{m_{\text{teor}}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (71)$$

gde je m_{eks} izmerena masa dobijene prevlake, a m_{teor} masa prevlake koja bi se dobila pri iskorišćenju struje od 100%, izračunata na osnovu Faradejevih zakona (otuda i naziv faradejska efikasnost):

$$m_{\text{teor}} = \frac{j_t A t}{nF} \cdot M \quad (72)$$

j_t je gustina struje taloženja u Acm^{-2} , A površina podloge za taloženje, izražena u cm^2 , t je vreme elektrolize u s, n broj elektrona razmenjen u elementarnom procesu redukcije i za kobalt iznosi 2 (za volfram je 6), F je Faradejeva konstanta, a M molarna masa posmatranog metala.

U slučaju elektrohemijskog kotaloženja dva metala, račun je nešto komplikovaniji, a može se izvesti na nekoliko načina. Jedan od njih je zasnovan na računanju parcijalnih gustina struja. Ukupna struja koja prolazi kroz elektrohemijsku ćeliju se raspoređuje na sve elektrohemijske reakcije koje se istovremeno odvijaju na elektrodi. Deo struje koji se troši na jedan proces predstavlja njegovu parcijalnu struju. Tako se za reakciju elektrohemijskog kotaloženja Co i W može pisati:

$$j_t = j_{\text{Co}} + j_{\text{W}} + j_{\text{H}} \quad (56)$$

gde su j_{Co} , j_{W} i j_{H} redom, parcijalne struje taloženja kobalta i volframa i parcijalna struja izdvajanja vodonika.

Iskorišćenje struje se tada može izračunati po formuli:

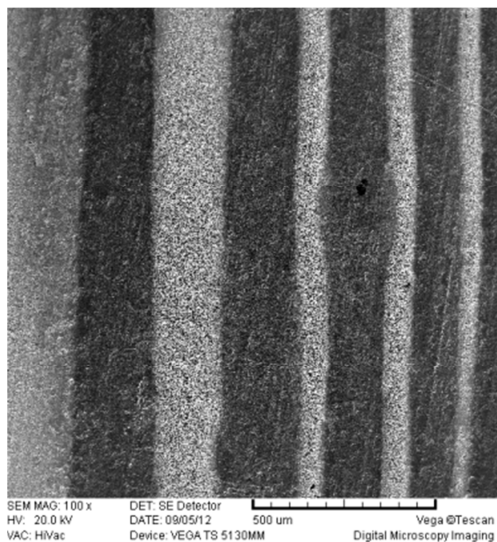
$$\eta_j = \frac{j_{Co} + j_W}{j_t} \quad (57)$$

Parcijalne gustine struje mogu se izračunati ako je na osnovu EDS analize utvrđen elementarni sastav dobijene prevlake, a samim tim i deo mase koji potiče od svakog nataloženog metala (m_{Co} i m_W). Ponovo se primenom Faradejevih zakona dobija:

$$j_x = \frac{m_x n F}{M t A}, \quad x = Co, W \quad (58)$$

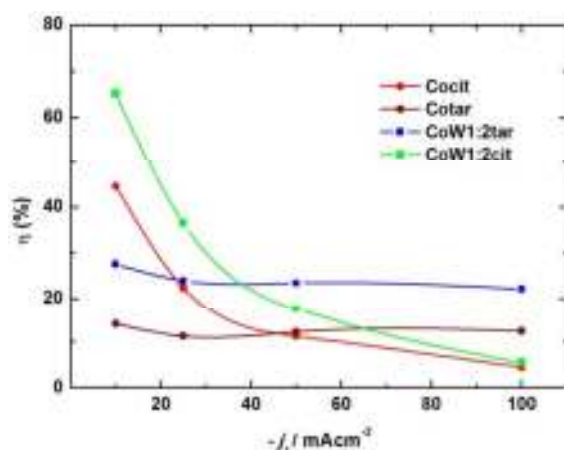
Na slici 53 prikazana je zavisnost iskorišćenja struje od gustine struje taloženja za Co elektrode i CoW elektrode dobijene iz tartaratnog i citratnog kupatila sa odnosom koncentracija Co:W=1:2.

Kod elektrohemijskog taloženja iz citratnih kupatila iskorišćenje struje drastično opada sa porastom gustine struje taloženja. Za čist kobalt, pada sa 45% za gustinu struje taloženja od -10 mAcm^{-2} na svega 4,5% pri $j_t = -100 \text{ mAcm}^{-2}$. Intenzivno izdvajanje vodonika u ovom slučaju rezultuje pojavom brazdi formiranih u pravcu kretanja mehurova gasa (slika 52) i povećanjem aktivne površine elektroda.

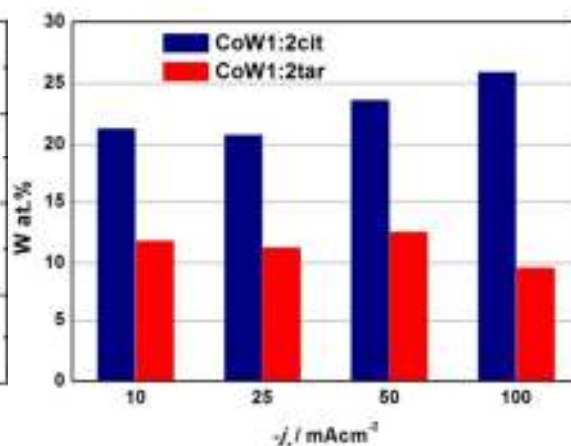


S druge strane, kod Co elektroda dobijenih iz tartaratnog kupatila, iskorišćenje struje ne zavisi od primenjene gustine struje taloženja ($\eta \approx 12\%$). To znači da je i morfologija ovih prevlaka vrlo slična. Neznatno povećanje aktivnosti ovih elektroda sa porastom gustine struje taloženja se može pripisati formiranju manjih čestica kobalta na površini usled porasta brzine taloženja.

Slika 52. SEM fotografija Cocit100 elektrode pri uvećanju $\times 100$.



Slika 53. Faradejska efikasnost u funkciji gustine struje taloženja



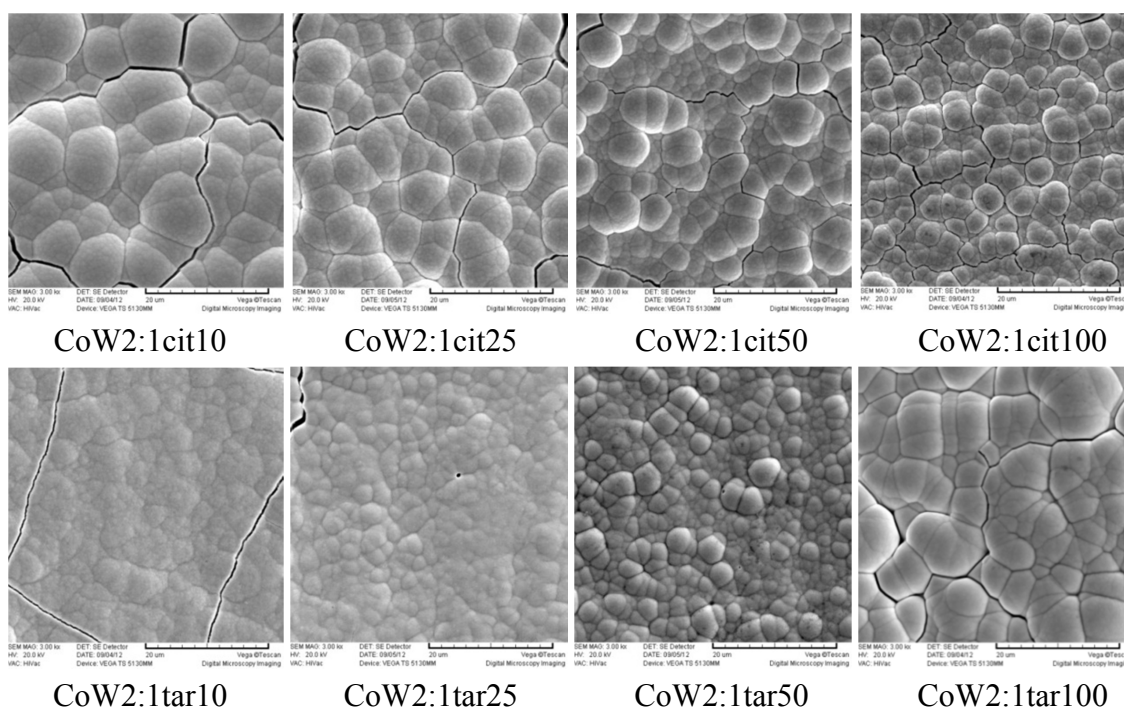
Slika 54. Sadržaj W u legurama dobijenim iz kupatila sa Co:W=1:2

Faradejska efikasnost taloženja CoW legura, pokazuje istu zavisnost od gustine struje taloženja za obe vrste taložnih kupatila kao i za taloženje čistog kobalta. Dodatak volframata u elektrolit povećava efikasnost elektrolize, koja sada za citratno kupatilo, opada sa vrednosti od 65% za $j_t = -10 \text{ mAcm}^{-2}$, do 5,4% za $j_t = -100 \text{ mAcm}^{-2}$. Zanimljivo je da sadržaj volframa u dobijenoj prevlaci (slika 54) pokazuje obrnuti trend: raste od ~20% za $j_t = -10 \text{ mAcm}^{-2}$, do ~25% za $j_t = -100 \text{ mAcm}^{-2}$. Kao što se moglo i očekivati na osnovu predviđenog sinergetskog efekta Co i W, povećanje sadržaja W u leguri izaziva intenzivnije izdvajanje vodonika i samim tim smanjenje iskorišćenja struje.

U slučaju primene tartaratnog kupatila, efikasnost elektrolize je nezavisna od gustine struje taloženja, kao i kod taloženja čistog kobalta, ali ima dvostruko veću vrednost ($\eta \approx 24\%$). Sadržaj volframa kod ovih prevlaka takođe ne zavisi od primenjene gustine struje taloženja, ali je u odnosu na elektrode dobijene iz citratnog kupatila značajno manji i iznosi ~ 11% (prilog 5). Rezultati EDS analize prikazani su na slici 54.

Morfologija elektrohemijski istaloženih CoW legura ispitivana je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije, a dobijene fotografije su prikazane u prilogu 5 i na slici 55. Sve dobijene CoW prevlake imaju nodularnu strukturu, karakterističnu za ovaj tip legura [79]. Veličina i oblik formiranih zrna zavise u značajnoj meri od

primenjenih parametara elektrohemijskog taloženja, pre svega sastava taložnog kupatila i gustine struje taloženja.



Slika 55. SEM fotografije CoW elektroda pri uvećanju $\times 3000$ – uticaj gustine struje taloženja na morfološke karakteristike prevlaka.

Porast gustine struje taloženja CoW legura pokazuje različit uticaj na veličinu formiranih zrna, u zavisnosti od primenjenog tipa kupatila. Ako se indukovano kotaloženje vrši iz citratnih kupatila, veličina zrna opada sa porastom gustine struje taloženja, dok se kod primene tartaratnog kupatila primećuje obrnuti trend i u tom slučaju, najveća zrna se formiraju pri gustini struje taloženja od -100 mAcm^{-2} .

Morfologiju svih uzoraka karakteriše prisustvo mikropukotina, uočljivih duž granice zrna. Uzrok nastajanja ovih pukotina, može biti intenzivno izdvajanje vodonika u toku taloženja ili pak naprezanje između materijala podloge i materijala koji se taloži.

5.5. Uticaj mikrotalasnog polja na taloženje i aktivnost CoW legura

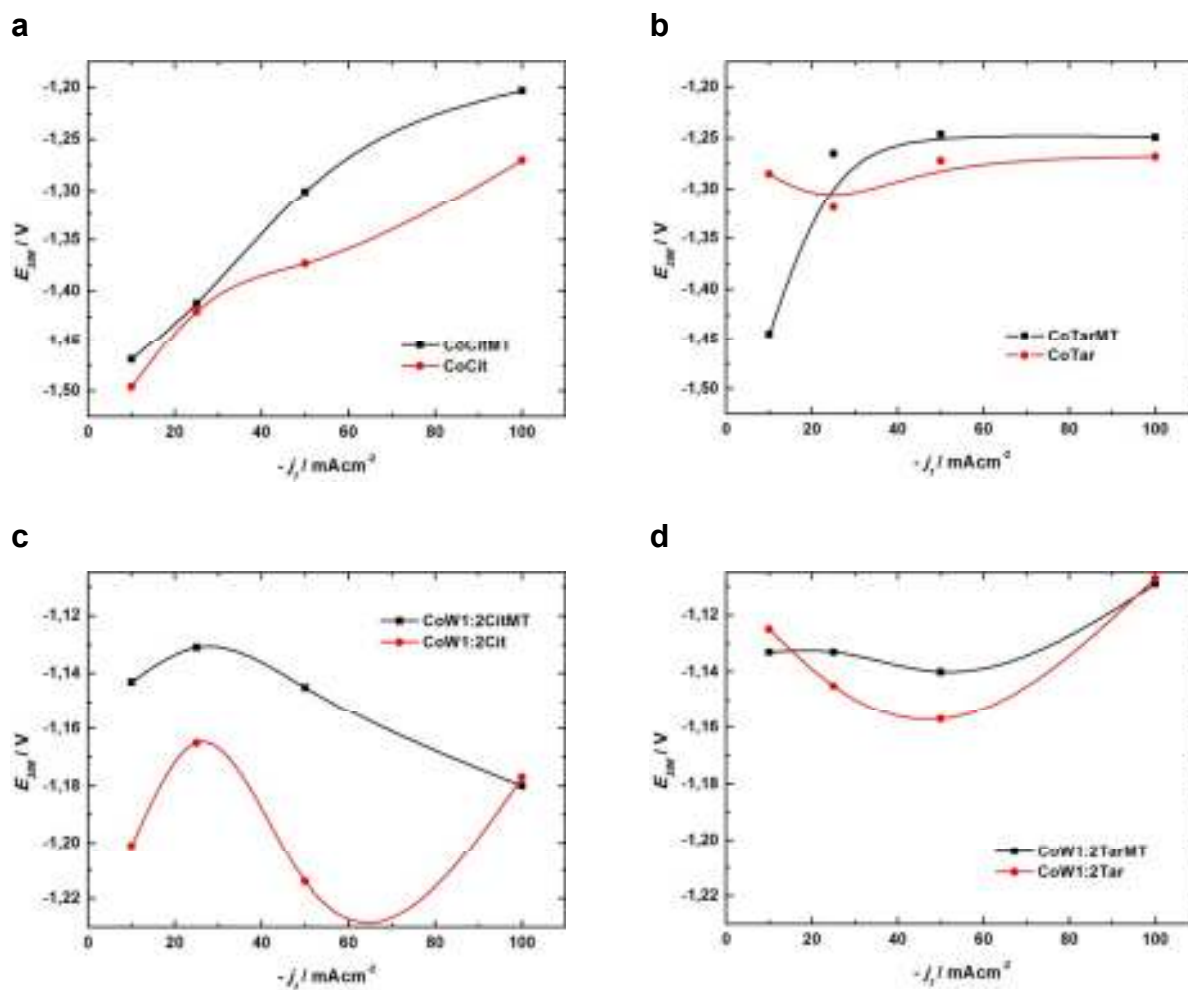
Kao što je detaljnije prikazano u poglavlju 2.7, mehanizam indukovano kotaloženja još uvek nije u potpunosti objašnjen. Postoji veliki broj različitih teorija, koje se slažu u jednom: u pitanju je složen reakcioni mehanizam sa nizom različitih

stupnjeva. Ukoliko se data elektrohemijska reakcija odvija u mikrotalasnom polju, niz različitih dodatnih efekata može da se ispolji na bilo koji od pojedinačnih stupnjeva ukupne reakcije. Kao krajnji rezultat očekuje se formiranje legura različitih fizičkohemijskih karakteristika.

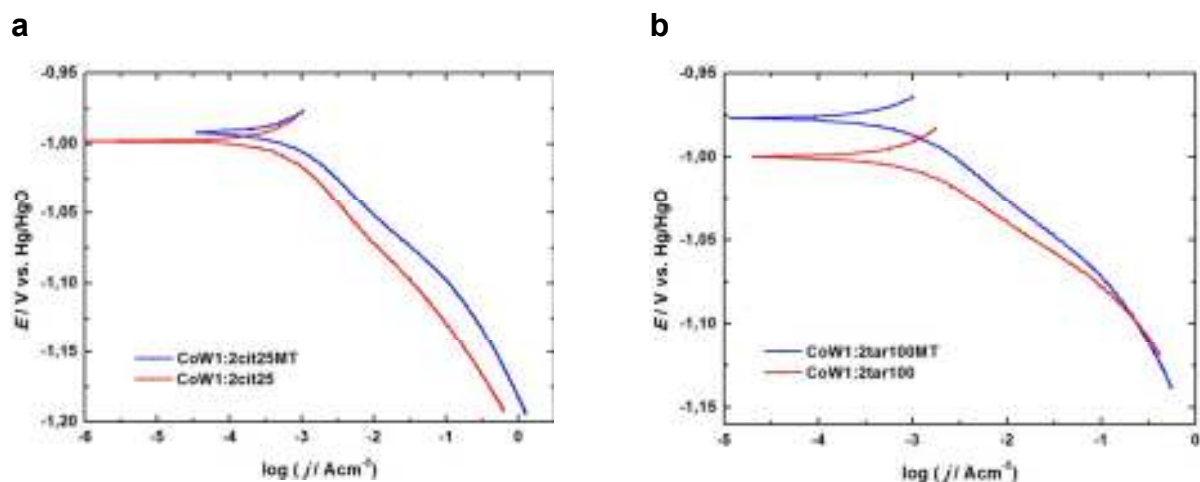
U složenom setu eksperimenata, elektrohemijski su nataložene legure Co i W iz citratnog i tartaratnog kupatila (tabela 7, rastvori br. 1 i 4) u mikrotalasnom polju. Poređenja radi nataložene su prevlake od čistog kobalta iz istog tipa kupatila, a sve dobijene elektrode su testirane kao katalizatori za reakciju izdvajanja vodonika i upoređene sa elektrodama dobijenim pri istim parametrima taloženja bez upotrebe mikrotalasa. U cilju poređenja katalitičkih aktivnosti elektroda za reakciju izdvajanja vodonika, snimljene su odgovarajuće polarizacione krive u 6M KOH, prikazane u prilogu 3, i određene E_{300} vrednosti (slika 56).

Sve dobijene elektrode su pokazale bolju elektrokatalitičku aktivnost u odnosu na čistu niklenu elektrodu.

Aktivnost elektroda dobijenih taloženjem u mikrotalasnom polju, pokazuje isti tip zavisnosti od parametara taloženja kao i aktivnost elektroda dobijenih van polja (slika 56). Najaktivnija elektroda, dobijena iz citratnog kupatila je CoW1:2cit25MT, a iz tartaratnog CoW1:2tar100MT (sufiks MT označava taloženje u mikrotalasnom polju, a ostatak oznake ima značenje objašnjeno u tabeli 18). Generalno, mikrotalasi pokazuju pozitivan uticaj na aktivnost dobijenih elektroda. E_{300} vrednosti su pozitivnije za elektrode dobijene u mikrotalasila (pri istim ostalim parametrima taloženja), s tim što promena E_{300} vrednosti varira od elektrode do elektrode i ne prelazi 70 mV. Ova razlika je znatno veća za elektrode dobijene iz citratnog kupatila nego za one dobijene iz tartaratnog, kod kojih je uticaj mikrotalasa na aktivnost minimalna. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika, snimljene u 6M KOH, daju bolji uvid u aktivnost dobijenih prevlaka, odnosno omogućavaju poređenje aktivnosti u širem opsegu potencijala. Za pomenute najaktivnije elektrode, polarizacione krive su prikazane na slici 57.



Slika 56. Zavisnost E_{300} od gustine struje taloženja za Co i CoW elektrode dobijene iz citratnog kupatila (a, c) i Co i CoW elektrode dobijene iz tartaratnog kupatila (b, d) bez primene mikrotalasnog polja (crvene linije) i sa primenom polja (crne linije).



Slika 57. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika za najaktivnije dobijene elektrode iz (a) citratnog i (b) tartaratnog kupatila.

Elektrohemijskim taloženjem čistog kobalta u mikrotalasnom polju, dobijaju se elektrode sa većom aktivnom površinom u odnosu na elektrode dobijene van polja, pa su samim tim i aktivnije za reakciju izdvajanja vodonika. Zanimljivo je da se u slučaju taloženja kobalta iz tartaratnog kupatila u MT polju, pri gustini struje od -10 mAcm^{-2} , dobija elektroda čija je E_{300} vrednost negativnija u odnosu na elektrodu dobijenu van polja, što je jedini značajan negativan uticaj mikrotalasa na aktivnost dobijenih prevlaka.

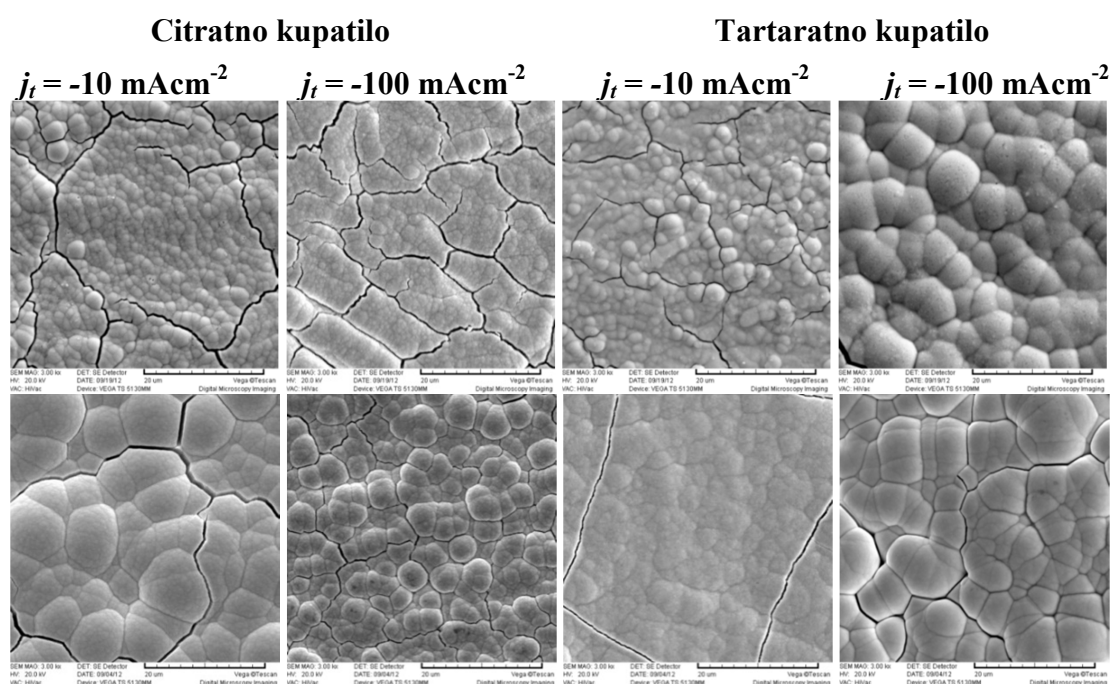
Tabela 19. Tafelov nagib elektroda dobijenih u MT polju u mVdec^{-1}

$-j_t / \text{mAcm}^{-2}$	CoCit	CoTar	CoW1:2Cit	CoW1:2Tar
10	90	120	54	50
25	70	72	50	53
50	55	64	58	54
100	61	71	52	45

Vrednosti Tafelovih nagiba za reakciju izdvajanja vodonika dobijenih analizom polarizacionih krivih (prilog 3) elektroda dobijenih elektrohemijskim taloženjem u mikrotalasnom polju, dati su u tabeli 19. Za elektrode dobijene iz citratnih kupatila, ne uočavaju se značajne promene nagiba usled primene MT polja u toku taloženja. Ipak, jedna zanimljiva opservacija može se konstatovati za CoW elektrodu nataloženu pri

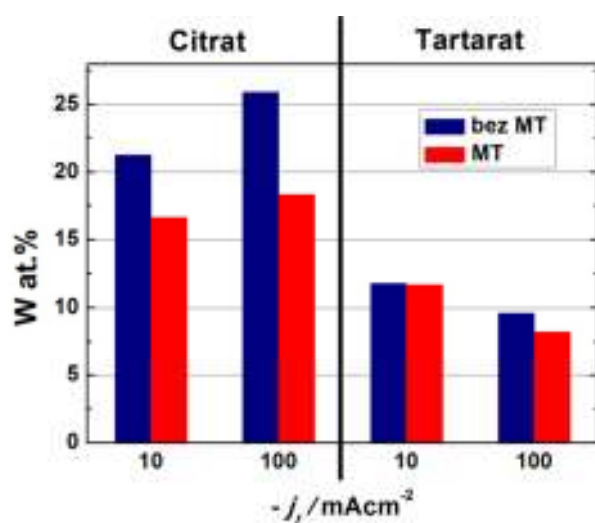
gustini struje od -10 mAcm^{-2} , kod koje se primenom MT polja dobija polarizaiona kriva sa jednom vrednošću nagiba u ispitanim strujnom opsegu, za razliku od elektrode dobijene van polja koja pokazuje dva jasno različita linearna dela, što ukazuje na bolje katalitičke osobine prevlake dobijene u MT polju pri gustinama struje alkalne elektrolize negativnijim od -300 mAcm^{-2} .

Uočene razlike u aktivnosti elektroda taloženih u MT polju i van njega, posledica su nastalih promena u morfologiji i elementarnom sastavu pod uticajem polja. SEM fotografije (slika 58 i prilog 6) pokazuju da elektrode dobijene u MT polju imaju nodularnu strukturu kao i elektrode dobijene van polja, s tim što su formirana zrna CoW legura u polju manje veličine, a samim tim dobijene elektrode imaju veću aktivnu površinu. Sa povećanje gustine struje taloženja smanjuje se veličina formiranih zrna legura nataloženih iz citratnog kupatila, a povećava za legure taložene iz tartaratnog kupatila. Kao što je već konstatovano u prethodnom poglavlju, isti trend je uočen i kod legura taloženih van MT polja.



Slika 58. SEM fotografije elektroda na bazi Co i W dobijenih elektrohemijskim kataloženjem u mikrotalasnom polju (gornji red) i van polja (donji red).

Primena mikrotalasa značajno utiče na elementarni sastav ispitanih CoW prevlaka (slika 59). Sve dobijene legure imaju manji sadržaj volframa, a promena



Slika 59. Promena sadržaja W u CoW elektrodama pod uticajem MT polja

polja je oko 15% za elektrodu dobijenu pri $j_t = -100 \text{ mAcm}^{-2}$, dok je ova razlika znatno manja pri nižim vrednostima gustine struje taloženja. Za $j_t = -10 \text{ mAcm}^{-2}$ sadržaj volframa elektrode dobijene u polju je 11,71 at.%, a elektrode dobijene van polja 11,81 at.%.

Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da se primenom mikrotalasnog polja može značajno varirati elementarni sastav elektrode uz minimalnu promenu aktivnosti dobijenih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika, što može imati velikog uticaja na njihovu dugoročnu stabilnost.

5.6. Ni-MoO₂ katode za alkalnu elektrolizu

Kompozitni materijali na bazi prelaznih metala u kombinaciji sa odgovarajućim oksidima, kao na primer Ni-RuO₂ i Ni-IrO₂, dugi niz godina se komercijalno primenjuju kao materijali za izradu katoda hlor-alkalnih elektrolizera [80]. U ovom važnom industrijskom procesu za proizvodnju hlora elektrolizom iz vodenog rastvora NaCl, se na katodi, kao i kod alkalnih elektrolizera, odvija reakcija izdvajanja vodonika. Iako vodonik nije glavni proizvod ovog procesa, zahtev za smanjenjem potrošnje električne energije hlor-alkalnih elektrolizera uslovio je razvoj materijala koji pokazuju dobre katalitičke osobine za reakciju izdvajanja vodonika.

Kao jedna od alternativa skupim Ni-RuO₂ elektrodama, u poslednje vreme ispituju se prevlake dobijene elektrohemijским taloženjem Ni sa oksidima molibdena [30,81,82]. Utvrđeno je da Ni-MoO₂ kompozitne prevlake, elektrohemijски nataložene iz suspenzije koja sadrži 3 gdm⁻³ čestica MoO₂ u rastvoru 0,2 M NiCl₂ i 2 M NH₄Cl pokazuju zadovoljavajuće karakteristike koje ih čine pogodnim za zamenu komercijalnih Ni-RuO₂ prevlaka dobijenih sličnim postupkom elektrohemijskog taloženja.

U okviru ove teze, ispitane su polarizacione karakteristike za reakciju izdvajanja vodonika Ni-MoO₂ elektroda dobijenih elektrohemijским taloženjem iz suspenzije MoO₂ čestica u Vatovom kupatilu pod različitim uslovima (različita koncentracija čestica MoO₂, različite gustine struje taloženja i različiti hidrodinamički uslovi), kao što je opisano u eksperimentalnom delu (poglavlje 4.8).

Uslovi elektrohemijskog taloženja svih pripremljenih prevlaka, prikazani su u tabeli 20. Važno je napomenuti da su prevlake označene brojevima 1 – 12 taložene naelektrisanjem od 60 Ccm⁻², dok su prevlake 13 – 21 taložene naelektrisanjem od 120 Ccm⁻².

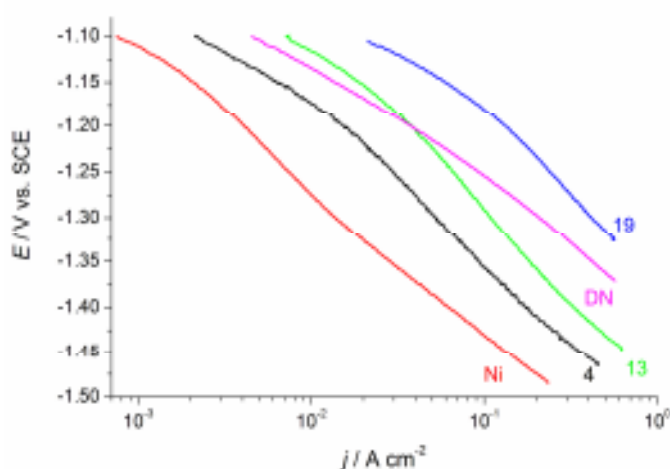
Pre dodatka praha MoO₂ u elektrolit, urađeno je elektrohemijско taloženje nekoliko prevlaka od čistog Ni u uslovima različitog protoka elektrolita i vazduha, pri gustini struje taloženja od $j_t = -50 \text{ mAcm}^{-2}$. Dobijene su prevlake zadovoljavajućeg kvaliteta uz visoku vrednost iskorišćenja struje ($> 85\%$). Kada je u elektrolit dodata prva količina čestica MoO₂ praha (1 gdm⁻³), cirkulacija elektrolita je uz pomoć pumpe (slika 25) podešena na najveću vrednost od 20 dm³min⁻¹ na kojoj je održavana nekoliko sati. Elektrohemijско taloženje Ni-MoO₂ kompozitnih prevlaka je započeto nakon 24h (ranija iskustva [82] ukazuju na neophodnost starenja elektrolita). Protok elektrolita je podešavan na dve vrednosti, 10 i 20 dm³min⁻¹, dok je protok vazduha bio 1, 5, 10 i 20 dm³min⁻¹. Korišćene su tri vrednosti gustine struje taloženja: -25 mAcm⁻²; -50 mAcm⁻²; -100 mAcm⁻².

Tabela 20. Uslovi elektrohemijskog taloženja Ni-MoO₂ prevlaka

br.	c (MoO ₂) / gdm ⁻³	$-j_t$ / mAcm ⁻²	Protok elektrolita / dm ³ min ⁻¹	Protok vazduha / dm ³ min ⁻¹	E_{300} / V
1		25	10	1	-1,480
2		25	10	5	-1,446
3	1	50	10	1	-1,437
4		50	10	5	-1,437
5		25	10	1	-1,466
6		25	10	5	-1,469
7		50	10	5	-1,400
8		50	10	1	-1,430
9	2	50	10	10	-1,400
10		50	10	20	-1,434
11		50	20	10	-1,463
12		50	20	5	-1,420
13		50	20	5	-1,393
14		50	20	5	-1,343
15		50	20	10	-1,324
16		25	20	10	-1,358
17		100	20	10	-1,309
18	3	100	20	10	-1,267
19		50	20	10	-1,270
20		50	10	5	-1,284
21		25	10	5	-1,295
DN					-1,327

Elektrokatalitička aktivnost dobijenih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika ispitana je snimanjem odgovarajućih polarizacionih krivih u 1M NaOH. Na slici 60. prikazane su najbolje polarizacione krive za prevlake dobijene iz svih suspenzija MoO₂ čestica u elektrolitu, kao i polarizacione krive za čistu Ni i komercijalnu Ni-RuO₂ (DN)

prevlaku. Odgovarajuće E_{300} vrednosti, očitane sa polarizacionih krivih za gustinu struje od $j = -300 \text{ mA cm}^{-2}$, prikazane su u tabeli 20.



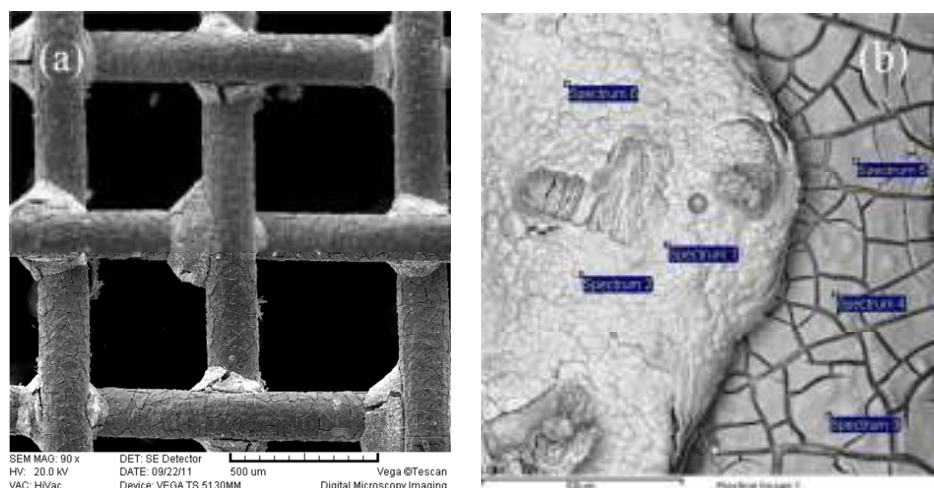
Slika 60. Najbolje polarizacione krive, snimljene u 1M NaOH na sobnoj temperaturi za prevlake nataložene iz suspenzije sa $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ MoO}_2$ (4), $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ MoO}_2$ (13) i $3 \text{ g dm}^{-3} \text{ MoO}_2$ (19); polarizacione krive za nataložen čist Ni (Ni) i komercijalnu DN elektrodu (DN).

Iz suspenzije sa $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ MoO}_2$ nataložene su četiri prevlake. Njihove polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika su vrlo slične, pri čemu najbolje katalitičke osobine pokazuje elektroda 4 (tabela 20). Ove elektrode pokazuju nižu vrednost nadnapona za HER u odnosu na Ni40 mrežicu sa slojem čistog nikla od $\sim 50 \mu\text{m}$ nataloženog iz Vatovog kupatila (Ni – na slici 60). Najaktivnija elektroda (4) je dobijena pri najvećim vrednostima gustine struje taloženja i protoka elektrolita i vazduha kroz elektrolitičku ćeliju.

Iz suspenzije sa $2 \text{ g dm}^{-3} \text{ MoO}_2$ nataloženo je devet prevlaka. Najbolje polarizacione karakteristike pokazuje elektroda br. 13, a najlošije elektroda br. 11, dok su sve ostale elektrode po svojim polarizacionim karakteristikama, između ove dve.

Iz suspenzije sa $3 \text{ g dm}^{-3} \text{ MoO}_2$ nataloženo je osam prevlaka. Iako su ove elektrode po svojim polarizacionim karakteristikama vrlo slične, najbolje katalitičke osobine za reakciju izdvajanja vodonka pokazuje elektroda br. 19.

Tipičan izgled dobijenih prevlaka prikazan je na slici 61a. Na ovoj slici mogu jasno da se uoče dve različite vrste taloga: svetao, kompaktno oko mesta gde se Ni žice ukrštaju, bogat niklom; i tamni talog okarakterisan velikim brojem pukotina, bogat molibdenom, na površini Ni žica. Elementarni sastav obe vrste taloga određen je metodom EDS analize (slika 61b), a rezultati su prikazani u tabeli 21.



Slika 61. (a) SEM fotografija tipične Ni-MoO₂ prevlake; (b) EDS analiza površina bogatih niklom i molibdenom.

Tabela 21. Elementarni sastav elektrode prikazane na slici 61b

Spektar br.	at.% O	at.% Ni	at.% Mo	Srednje vrednosti		
				at.% O	at.% Ni	at.% Mo
1	36.45	50.57	12.98			
2	30.57	58.24	11.19	37	51	12
6	45.43	44.31	10.26			
3	75.14	4.08	20.77			
4	76.04	4.74	19.22	76	5	19
5	76.10	5.13	18.77			

Spektri br. 1, 2 i 6 (tabela 21) odgovaraju površini taloga bogatog niklom, a spektri br. 3, 4 i 5 odgovaraju površini taloga bogatog molibdenom. Slične morfologije i sastava su i prevlake dobijene elektrohemijским taloženjem iz aminijačnog NiCl₂ rastvora [30,81,82], s tim što je veći deo njihove površine bogatiji niklom, uz mali deo površine prekrivene talogom bogatijim molibdenom.

Efikasnost katoda u procesu hlor-alkalne elektrolize, rezultat je kombinacije odgovarajuće katalitičke aktivnosti i stabilnosti u radu pri visokim gustinama struje (3–6 kAm⁻²) koje se obično koriste u tehnološkoj primeni. Jedan od najznačajnijih razloga gubitka njihove aktivnosti i stabilnosti u toku dugotrajnog rada je tzv. *inverzija polariteta* elektroda do koje dolazi prilikom zamene istrošenih elektroda novim. U toku

ove operacije, anode i katode su kratko spojene, čime je uzrokovan suprotan tok struje koji može da ošteti katode i negativno utiče na njihovu katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika [80]. Proizvođači elektrolizera mogu da predvide koliko često je neophodno menjati elektrode u toku rada i da, u skladu sa tim, dizajniraju odgovarajuće ubrzane testove dugoročne stabilnosti (od engleskog *service life test*) katoda. Ovakvi testovi dugoročne stabilnosti katoda za primenu u industrijskoj hlor-alkalnoj elektrolizi su tema tek dva naučna rada koji se mogu naći u literaturi [82,83]. Procedura testiranja je zasnovana na nizu galvanostatskih polarizacija u opesegu reakcije izdvajanja vodonika i cikličnih voltometrija u širokom opsegu potencijala, odabranom tako da na negativnoj graničnoj vrednosti otpočinje izdvajanje vodonika, a na pozitivnoj graničnoj vrednosti izdvajanje kiseonika, čime se reprodukuju uslovi opisane inverzije polariteta. Glavni razlog gubitka aktivnosti Ni-MoO₂ kompozitnih prevlaka, ispitanih u toku predhodnih istraživanja, je rastvaranje faze bogate molibdenom u toku anodne polarizacije [82]. Na osnovu morfoloških karakteristika Ni-MoO₂ prevlaka ispitanih u ovom setu eksperimenata, može se pretpostaviti da ove elektrode neće pokazati dobre rezultate na testovima dugoročne stabilnosti, što će biti predmet daljeg istraživanja.

6. Zaključak

Značajna ušteda energije u procesu proizvodnje vodonika alkalnom elektrolizom može se postići adekvatnim postupkom aktivacije katoda, odnosno odgovarajućim odabirom primenjenih katalitičkih materijala. Na osnovu Brojerove teorije intermetalnih veza, predviđen je sinergetski efekat za reakciju izdvajanja vodonika na legurama na bazi kombinacije dva prelazna metala sa različitih grana vulkanske krive. U skladu sa pomenutim teorijskim okvirom, ispitane su različite kombinacije prelaznih metala dobijenih tehnološki jednostavnim i relativno jeftinim elektrohemijskim postupcima:

- *in situ* aktivacijom, kombinacija metala Ni-Mo i Co-W;
- indukovanim kataloženjem legura Ni-W i Co-W i kompozitnog materijala Ni-MoO₂

Posebna pažnja posvećena je ispitivanju uticaja mikrotalasnog polja na proces indukovanog kataloženja legura na bazi Co i W i na rezultujuću katalitičku aktivnost dobijenih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika.

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se primenom svih odabranih kombinacija prelaznih metala i postupcima aktivacije katoda alkalnih elektrolizera, postiže smanjenje nadnapona u opsegu gustina struja značajnog za industrijsku primenu i smanjenje potrošnje električne energije u procesu alkalne elektrolize. Kvantitativna mera ovog efekta, je različita za sve ispitane sisteme.

6.1. *In situ* aktivacija

Primenom *in-situ* aktivatora na bazi Ni-Mo postiže se smanjenje potrošnje energije koje u pojedinim slučajevima iznosi i 20%. Nešto manje smanjenje potrošnje postiže se primenom Co-W *j.a.* U ovom sistemu maksimalna izmerena vrednost smanjenja potrošnje je oko 15%.

U oba ispitana sistema potrošnja energije opada sa porastom temperature, a raste sa porastom gustine struje.

U toku *in-situ* aktivacije, pored reakcije izdvajanja vodonika odigrava se paralelni proces elektrohemijskog taloženja legure prisutnih *d* metala u elektrolitu, što

se lako uočava na osnovu SEM fotografija formiranih prevlaka i njihove EDS analize, za oba ispitana sistema (Ni-Mo i Co-W).

Uočeno povećanje energetske efikasnosti je posledica nekoliko efekata:

- pravog katalitičkog efekta, tj. predviđenog sinergetskog efekta kombinacije dva metala na reakciju izdvajanja vodonika;
- efekta površine, koji je posledica procesa simultanog kotloženja katalitičke prevlake i izdvajanja vodonika, što rezultuje formiranjem prevlaka veoma razvijene površine sa velikim brojem aktivnih centara za adsorpciju reakcionih intermedijera;
- efekta liganda etilendiamina prisutnog u elektrolitu posle raspada odgovarajućeg kompleksa metala na površini. Uloga ovog liganda u mehanizmu aktivacije nije sasvim jasna, ali izgleda da je efekat sličan Rolandovom efektu etilen diamin tetrasirćetne kiselina (EDTA). EDTA čisti površinu katode uništavanjem i uklanjanjem filma eventualno prisutnih oksida pripremajući je za taloženje metala. Kao posledica toga aktivna elektrodna površina postaje razvijenija.

Polarizaciona merenja ukazuju na isti trend poboljšanja aktivnosti elektroda kao i rezultati dobijeni u eksperimentima merenja potrošnje za oba ispitana sistema: u širokom strujnom opsegu, nadnapon za reakciju izdvajanja vodonika je manji za *in-situ* aktiviranu niklenu elektrodu u odnosu na čistu Ni elektrodu u 6M KOH.

Vrednosti Tafelovih nagiba, za elektrode aktivirane i Ni-Mo i Co-W *j.a.* ukazuju da je spori stupanj reakcije izdvajanja vodonika u oba slučaja prenos naelektrisanja, odnosno reakcija Folmera.

Prevlake koje nastaju na elektrodama u toku *in-situ* aktivacije nisu stabilne i vremenom otpadaju sa površine u vidu finog praha. Potrošnja energije raste i neophodno je dodati određenu količinu *j.a.* da bi se obnovila početna aktivnost. Metalni prah se akumulira na dnu elektrolizera tokom vremena i može izazvati razne probleme. Samim tim neophodno je primeniti komplikovana tehnička rešenja kao što su specijalne konstrukcije elektrolizera koje obezbeđuju ubrizgavanje jonskih aktivatora i vađenje metalnih čestica iz operativnog sistema. Ovo može značajno povećati kapitalne troškove elektrolizera.

6.2. Indukovano kataloženje

Morfološke karakteristike, elementarni sastav i ispitivana elektrokatalitička aktivnost Ni-W i Co-W prevlaka dobijenih indukovanom kataloženjem, u značajnoj meri zavise od sastava elektrodepozicionog kupatila, koncentracija elektroaktivnih vrsta, njegove pH vrednosti i primenjene gustine struje taloženja. Pomenute karakteristike kompozitnih Ni-MoO₂ prevlaka zavise još i od hidrodinamičkih uslova kataloženja, tj. od protoka elektrolita i vazduha kroz sistem za taloženje.

Sve ispitane elektrode pokazale su bolju katalitičku aktivnost u odnosu na čistu niklenu elektrodu. Aktivnost elektroda je utvrđena poređenjem polarizacionih krivih i vrednosti elektrodnog potencijala u odnosu na odabranu referentnu elektrodu pri gustini struje izdvajanja vodonika od -300 mAcm^{-2} (E_{300}).

Aktivnije Ni-W prevlake dobijaju se za odnos koncentracija elektroaktivnih vrsta Ni:W=5:1, na višoj pH vrednosti i pri većim gustinama struje taloženja. Co-W prevlake dobijene iz tartaratnog depozicionog kupatila su generalno aktivnije za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na elektrode dobijene iz citratnih kupatila. Veći sadržaj volframa u depozicionom kupatilu rezultuje aktivnijim elektrodama. Najaktivnija Ni-MoO₂ elektroda je dobijena pri najvećim vrednostima gustine struje taloženja i protoka elektrolita i vazduha kroz elektrolitičku ćeliju iz suspenzije sa najvećim sadržajem MoO₂ čestica u elektrolitu.

Najaktivnija Co-W elektroda (CoW1:2tar100) ima za oko 340 mV pozitivniju E_{300} vrednost u odnosu na čistu niklenu elektrodu, a najaktivnija Ni-W elektroda (Ni:W=5:1, 150 mAcm^{-2} , pH11) za oko 200 mV pozitivniju E_{300} vrednost. Generalno govoreći, prevlake na bazi Co i W su aktivnije u odnosu na Ni-W prevlake.

Najaktivnija Ni-MoO₂ prevlaka pokazuje za 57 mV pozitivniju E_{300} vrednost u odnosu na komercijalno dostupnu DN elektrodu u 1M NaOH.

Povećana aktivnost Co-W prevlaka može se pripisati i pravom katalitičkom efektu i efektu površine. Sve ispitane Co-W prevlake su aktivnije od čistih Co prevlaka nataloženih pri istim uslovima iz istih taložnih kupatila bez prisustva volframata. SEM fotografije ovih prevlaka pokazuju nodularnu strukturu taloga veće aktivne površine u odnosu na čistu niklenu elektrodu. Sadržaj volframa u dobijenim legurama je od 20 – 25

at.%, za elektrode dobijene iz citratnih kupatila, odnosno oko 11 at.% za elektrode dobijene iz tartaratnih kupatila.

Aktivnost Ni-W prevlaka se može pripisati efektu površine. Što je veća gustina struje taloženja i pH vrednost depozicionog kupatila, to je površina dobijene elektrode razvijenija, a sadržaj volframa u prevlaci manji. Volframa generalno ima vrlo malo u dobijenim prevlakama (do 8 at.%), a kod najaktivnije elektrode njegov sadržaj je ispod granica detekcije primenjenog instrumenta. Ukoliko sinergetski efekat postoji, on je u potpunosti maskiran efektom površine.

Iako pokazuju bolje katalitičke karakteristike za reakciju izdvajanja vodonika, za sva tri tipa ispitanih elektroda (Co-W, Ni-W i Ni-MoO₂) mora da se testira dugoročna stabilnost kako bi se utvrdilo da li su pogodne za industrijsku upotrebu. Ovo će biti tema daljih istraživanja.

6.3. Efekat mikrotalasnog polja

Na osnovu polarizacionih karakteristika Co-W elektroda dobijenih u mikrotalasnom polju i van njega, može se uočiti neznatno poboljšanje katalitičke aktivnosti dobijenih prevlaka za reakciju izdvajanja vodonika. Promena E_{300} vrednosti varira od elektrode do elektrode i ne prelazi 70 mV.

Uočene razlike u aktivnosti elektroda taloženih u MT polju i van njega, posledica su nastalih promena u morfologiji i elementarnom sastavu elektroda pod uticajem polja. Formirana zrna Co-W legura u MT polju su manje veličine, a samim tim dobijene elektrode imaju veću aktivnu površinu. Sa druge strane, sve legure dobijene u MT polju imaju manji sadržaj volframa u odnosu na elektrode dobijene van polja pri konstantnim svim ostalim uslovima taloženja. Promena sastava usled primene MT polja u toku elektrohemijskog taloženja je znatno izraženija kod elektroda dobijenih iz citratnog kupatila gde je sadržaj volframa manji i do 30 % u odnosu na elektrode dobijene van polja.

Promena sastava i morfoloških karakteristika prevlaka uz zadržavanje približno iste aktivnosti za reakciju izdvajanja vodonika, može značajno da se reperkutuje na dugoročnu stabilnost dobijenih elektroda. S toga je neophodno uraditi detaljno

istraživanje mehanizma indukovanog kotaloženja u MT polju i testirati dugoročnu stabilnost dobijenih elektroda, što će i biti tema daljih istraživanja.

7. LITERATURA

- [1] Alles DL. The origin of the elements. Bellingham: 2004.
- [2] Miljanić ŠS. Izotopski efekti kod vodonika - teška voda. Beograd: Institut Vinča, 1996.
- [3] Stojaković Đ, Rajić N. Opšta hemija ii. Beograd: 2009.
- [4] Stojić DL, Marčeta MP, Sovilj SP, Miljanić ŠS. Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving. Journal of Power Sources 2003;118(1-2):315–319.
- [5] Bp statistical review of world energy june 2012. London, UK: 2012.
- [6] Gregoire Padro CE, Lau F, editors. Advances in hydrogen energy. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [7] Dopp RB. High rate and high efficiency hydrogen generation via water electrolysis catalyzed by nano powders. n.d.
- [8] Elam CC, Evans RJ. Overview of hydrogen production. Preprints. American Chemical Society. Division of Fuel Chemistry 2004;49(2):481–482.
- [9] Rasten E, Hagen G, Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. Electrochimica Acta 2003;48(25-26):3945–3952.
- [10] Oberlin R, Fischer M. Status of the membrane process for water electrolysis. In: Veziroglu T, Getoff N, Weinzierl P, editors. Hydrogen energy progress vi, proceedings of the sixth world hydrogen energy conference. Oxford: 1986. p. 333– 340.
- [11] Mentus S. Elektrohemijska. Beograd: Univerzitet u Beogradu, fakultet za fizičku hemiju, 2008.
- [12] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. Journal of American Chemical Society 1994;116:3801–3803.
- [13] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science 2010;36(3):307–326.
- [14] Ivy J. Summary of electrolytic hydrogen production milestone completion report. 2004.

- [15] Stojic D, Grozdic T, Marcetakaninski M, Maksic a, Simic N. Intermetallics as advanced cathode materials in hydrogen production via electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2006;31(7):841–846.
- [16] Ulleberg O. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 2003;28(1):21–33.
- [17] Pre-investigation of water electrolysis. 2008.
- [18] Mazloomi K, Sulaiman N, Moayedi H. Electrical efficiency of electrolytic hydrogen production. *International Journal of Electrochemical Science* 2012;7:3314–3326.
- [19] Krstajic N, Popovic M, Grgur B, Vojnovic M. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution part i . the mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001;512:16–26.
- [20] Krstajic N, Popovic M, Grgur B, Vojnovic M. On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution part ii . effect of temperature. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2001;512:27–35.
- [21] Moulijn JA, Van Leeuwen PWNM, Van Santen RA. *Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [22] Laursen AB, Varela AS, Dionigi F, Fanchiu H, Miller C, Trinhammer OL, Rossmesl J, Dahl S. Electrochemical hydrogen evolution: sabatier's principle and the volcano plot. *Journal of Chemical Education* 2012;89:1595–1599.
- [23] Jaksic MM. Hypo – hyper-d-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions. *Electrochimica Acta* 2000;45:4085–4099.
- [24] Jakšić JM, Ristić NM, Krstajić N V, Jakšić MM. Electrocatalysis for hydrogen electrode reactions in the light of fermi dynamics and structural bonding factors - i. individual electrocatalytic properties of transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy* 1998;23(12):1121–1156.
- [25] Trasatti S. The work function in electrochemistry. In: Tobias CW, Goerischer H, editors. *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*. New York: 1977. p. 213–321.
- [26] Miles MH. Evaluation of electrocatalysts for water electrolysis in alkaline solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1975;60:89–96.
- [27] Miles MH, Thomason MA. Periodic variations of overvoltages for water electrolysis in acid solutions from cyclic voltammetric studies. *Journal of Electrochemical Society* 1976;123:1459–1461.

- [28] Lačnjevac CM, Jaksic MM. Synergetic electrocatalytic effects of d-metals on the hydrogen evolution reaction in industrially important electrochemical processes. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University* 1983;31(1):7–33.
- [29] Jakšić JM, Lačnjevac ČM, Krstajić N V, Jakšić MM. Interactive supported electrocatalysts and spillover effect in electrocatalysis for hydrogen and oxygen electrode. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 2008;14(2):119–136.
- [30] Krstajić NV, Gajić-Krstajić L, Lačnjevac U, Jović BM, Mora S, Jović VD. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. part i: the ni–moox coatings electrodeposited from watt’s type bath containing moo3 powder particles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36(11):6441–6449.
- [31] Krstajic N, Jovic V, Gajickrstajic L, Jovic B, Antozzi a, Martelli G. Electrodeposition of ni–mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33(14):3676–3687.
- [32] Elezovic N, Grgur B, Krstajic N, Jovic V. Electrodeposition and characterization of fe–mo alloys as cathodes for hydrogen evolution in the process of chlorate production. *Journal of the Serbian Chemical Society* 2005;70(6):879–889.
- [33] Brewer L. *Chemical bonding theory applied to metals*. New York: ASM International, 1988.
- [34] Fournier J, Miousse D, Legoux J-G. Wire-arc sprayed nickel based coating for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* 1999;24(6):519–528.
- [35] Davids MW, Lototskyy M, Nechaev A, Naidoo Q, Williams M, Klochko Y. Surface modification of tife hydrogen storage alloy by metal-organic chemical vapour deposition of palladium. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36(16):9743–9750.
- [36] Krstajic V, Grgur BN, Mladenovic NS, Vojnovic M V, Jaksic MM. The determination of kinetic parameters of the hydrogen evolution on ti-ni alloys by ac impedance. *Electrochimica Acta* 1997;42(2):323–330.
- [37] Stojic D, Grozdic T, Marcetakaninski M, Stanic V. Electrocatalytic effects of mo–pt intermetallics singly and with ionic activators. hydrogen production via electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32(13):2314–2319.
- [38] Martinez S, Metikoš-Huković M, Valek L. Electrocatalytic properties of electrodeposited ni–15mo cathodes for the her in acid solutions: synergistic electronic effect. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2006;245(1-2):114–121.

- [39] Wu G, Li N, Dai CS, Zhou DR. Electrochemical preparation and characteristics of ni-co-lani5 composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics* 2004;83(2-3):307–314.
- [40] Tavares AC, Trasatti S. Ni + ruo 2 co-deposited electrodes for hydrogen evolution. *Electrochimica Acta* 2000;45:4195–4202.
- [41] Obradović MD, Stevanović RM, Despić a. R. Electrochemical deposition of ni-w alloys from ammonia-citrate electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2003;552:185–196.
- [42] Eliaz N, Sridhar TM, Gileadi E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. *Electrochimica Acta* 2005;50(14):2893–2904.
- [43] Marčeta Kaninski M, Nikolic V, Tasic G, Rakocevic Z. Electrocatalytic activation of ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of co and v species. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34(2):703–709.
- [44] Marčeta Kaninski MP, Maksić AD, Stojić DL, Miljanić ŠS. Ionic activators in the electrolytic production of hydrogen—cost reduction-analysis of the cathode. *Journal of Power Sources* 2004;131(1-2):107–111.
- [45] Rowland PR. Electrolytic separation factor of protium and deuterium. *Nature* 1968;218:945–946.
- [46] Jakšić MM. Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the brewer-engel valence-bond theory. *Journal of Molecular Catalysis* 1986;38(1-2):161–202.
- [47] Jovic V, Elezovic N. *Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija legura*. Beograd: 2009.
- [48] Brenner A. *Electrodeposition of alloys, vols. i & ii*. 1963.
- [49] Younes-Metzler O, Zhu L, Gileadi E. The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. *Electrochimica Acta* 2003;48(18):2551–2562.
- [50] Landolt D, Podlaha EJ, Zech N. Mathematical modeling of electrochemical alloy deposition. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 1999;208(Part_1_2):167–182.
- [51] Cutress IJ, Marken F, Compton RG. Microwave-assisted electroanalysis: a review. *Electroanalysis* 2009;21(2):113–123.
- [52] Marken F. Chemical and electro-chemical applications of in situ microwave heating. *Annual Reports Section “C” (Physical Chemistry)* 2008;104:124.

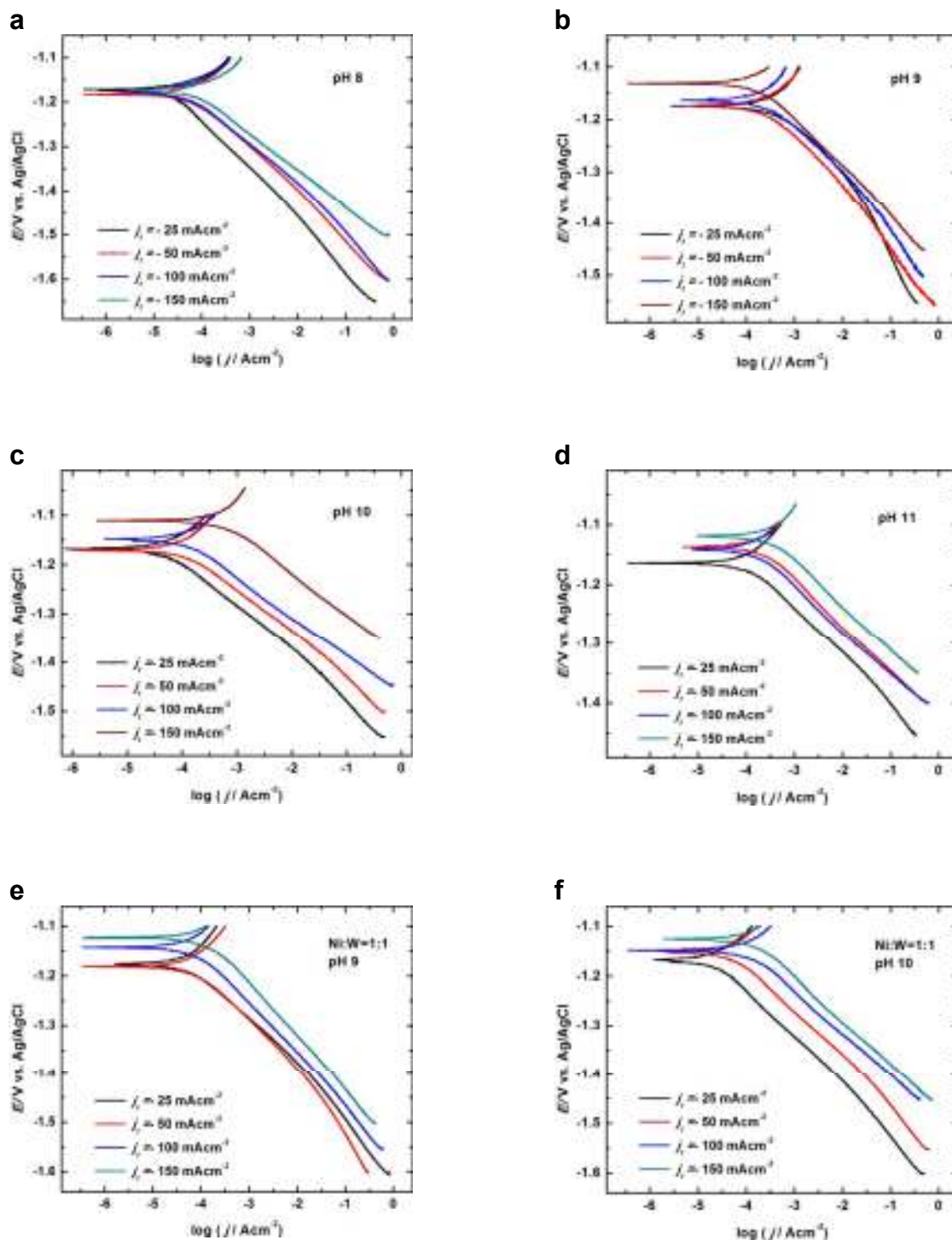
- [53] Stanisavljev DR, Grozdić TD, Marčeta Kaninski MP, Djordjević AR, Stojić DL. The microwave influence on the electrolytic decomposition of koh water solution. *Electrochemistry Communications* 2007;9(5):901–904.
- [54] Marken F, Sur UK, Coles B a., Compton RG. Focused microwaves in electrochemical processes. *Electrochimica Acta* 2006;51(11):2195–2203.
- [55] Rassaei L, Vigil E, French RW, Mahon MF, Compton RG, Marken F. Effects of microwave radiation on electrodeposition processes at tin-doped indium oxide (ito) electrodes. *Electrochimica Acta* 2009;54(26):6680–6685.
- [56] Mingos MPD, Baghurst DR. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews* 1991;20(1):1–47.
- [57] Chi Kao K. Dielectric phenomena in solids. Amsterdam: 2004.
- [58] Loupy A, editor. *Microwaves in organic synthesis*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [59] Orazem ME, Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [60] Scully JR, Silverman DC, Kendig MW. *Electrochemical impedance, analysis and interpretation*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1993.
- [61] Macdonald JR. Impedance spectroscopy; old problems and new developments. *Electrochimica Acta* 1990;35(10):1483–1492.
- [62] Eikerling M, Kornyshev a. . Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1999;475(2):107–123.
- [63] Zoltowski P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998;443(1):149–154.
- [64] Lang G, Heusler KE. Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1998;457(1-2):257–260.
- [65] Hsu CS, Mansfield F. Concerning the conversion of the constant phase element parameter y_0 into a capacitance [technical note]. *Corrosion* 2001;57:747–748.
- [66] Krstajić NV, Lačnjevac U, Jović BM, Mora S, Jović VD. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. part ii: the ni–moo₂ coatings electrodeposited from nickel chloride–ammonium chloride bath containing moo₂ powder particles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36(11):6450–6461.

- [67] Yuan T, Li R, Zhou K. Electrocatalytic properties of ni-s-co coating electrode for hydrogen evolution in alkaline medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2007;17(4):762–765.
- [68] Navarro-Flores E, Chong Z, Omanovic S. Characterization of ni, nimo, niw and nife electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2005;226(2):179–197.
- [69] Zhu L, Younes O, Ashkenasy N, Shacham-Diamand Y, Gileadi E. Stm/afm studies of the evolution of morphology of electroplated ni/w alloys. *Applied Surface Science* 2002;200(1-4):1–14.
- [70] Sridhar TM, Eliaz N, Gileadi E. Electroplating of ni₄w. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2005;8(3):C58.
- [71] Lačnjevac U, Jović BM, Jović VD. Morphology and composition of the fe–ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes. *Electrochimica Acta* 2009;55(2):535–543.
- [72] Su F, Liu C, Huang P. Effect of complexing agents and ph on microstructure and tribological properties of co–w coatings produced by double pulse electrodeposition. *Applied Surface Science* 2012;258(17):6550–6557.
- [73] Mulukutla M, Kommineni VK, Harimkar SP. Pulsed electrodeposition of co–w amorphous and crystalline coatings. *Applied Surface Science* 2012;258(7):2886–2893.
- [74] Aravinda CL, Muralidharan VS, Mayanna SM. Electrodeposition and dissolution of co - w alloy films. *Journal of Applied Electrochemistry* 2000;30:601–606.
- [75] Ved M, Shtefan V, Bairachnaya T, Sakhnenko N. New approach to catalytic co-w alloy electrodeposition. *Functional Materials* 2007;14(4):580–584.
- [76] Farzaneh M a., Zamanzad-Ghavidel MR, Raeissi K, Golozar M a., Saatchi a., Kabi S. Effects of co and w alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline ni alloy coatings. *Applied Surface Science* 2011;257(13):5919–5926.
- [77] Weissmann M, Coutanceau C, Brault P, Léger J-M. Direct chemical deposition of platinum on ionic conductive membranes and evaluation of the electrocatalytic activity. *Electrochemistry Communications* 2007;9(5):1097–1101.
- [78] Marceta Kaninski MP, Miulovic SM, Tasic GS, Maksic AD, Nikolic VM. A study on the co–w activated ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36(9):5227–5235.

- [79] Su F, Huang P. Microstructure and tribological property of nanocrystalline co-w alloy coating produced by dual-pulse electrodeposition. *Materials Chemistry and Physics* 2012;134(1):350–359.
- [80] Iwakura C, Tanaka M, Nakamatsu S, Inoue H, Furukawa N. Electrochemical properties of ni / (ni + ruo2) active cathodes for hydrogen evolution in chlor-alkali electrolysis. *Electrochimica Acta* 1995;40(8):977–982.
- [81] Lačnjevac UČ, Jović BM, Jović VD, Krstajić NV. Determination of kinetic parameters for the hydrogen evolution reaction on the electrodeposited ni–moo2 composite coating in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2012;677-680:31–40.
- [82] Jović VD, Lačnjevac U, Jović BM, Krstajić NV. Service life test of non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *Electrochimica Acta* 2012;63:124–130.
- [83] Antozzi AL, Bargioni C, Iacopetti L, Musiani M, Vázquez-Gómez L. Eis study of the service life of activated cathodes for the hydrogen evolution reaction in the chlor–alkali membrane cell process. *Electrochimica Acta* 2008;53(25):7410–7416.

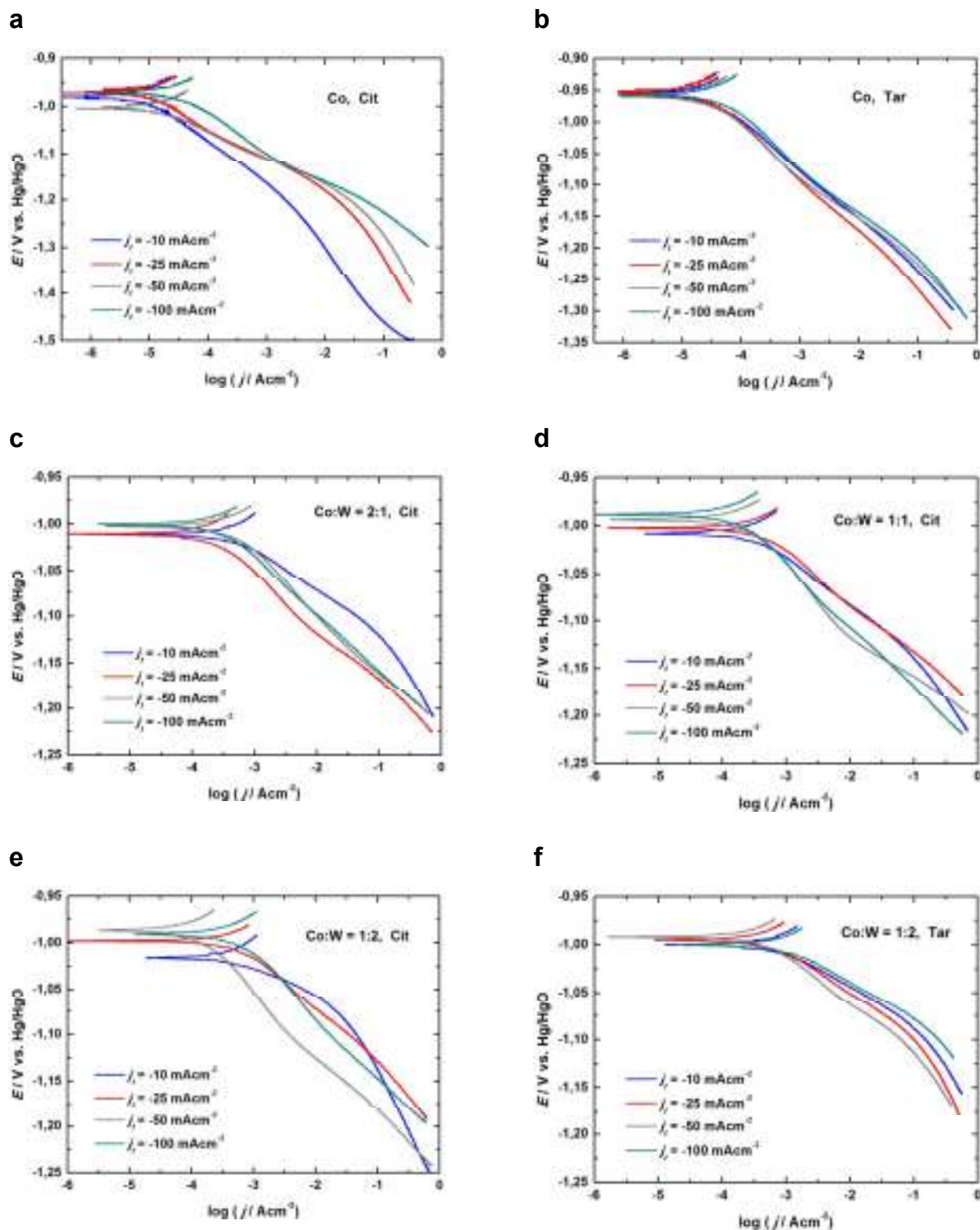
8. PRILOZI

Prilog 1. Polarizacione krive Ni-W elektroda za HER u 6M KOH



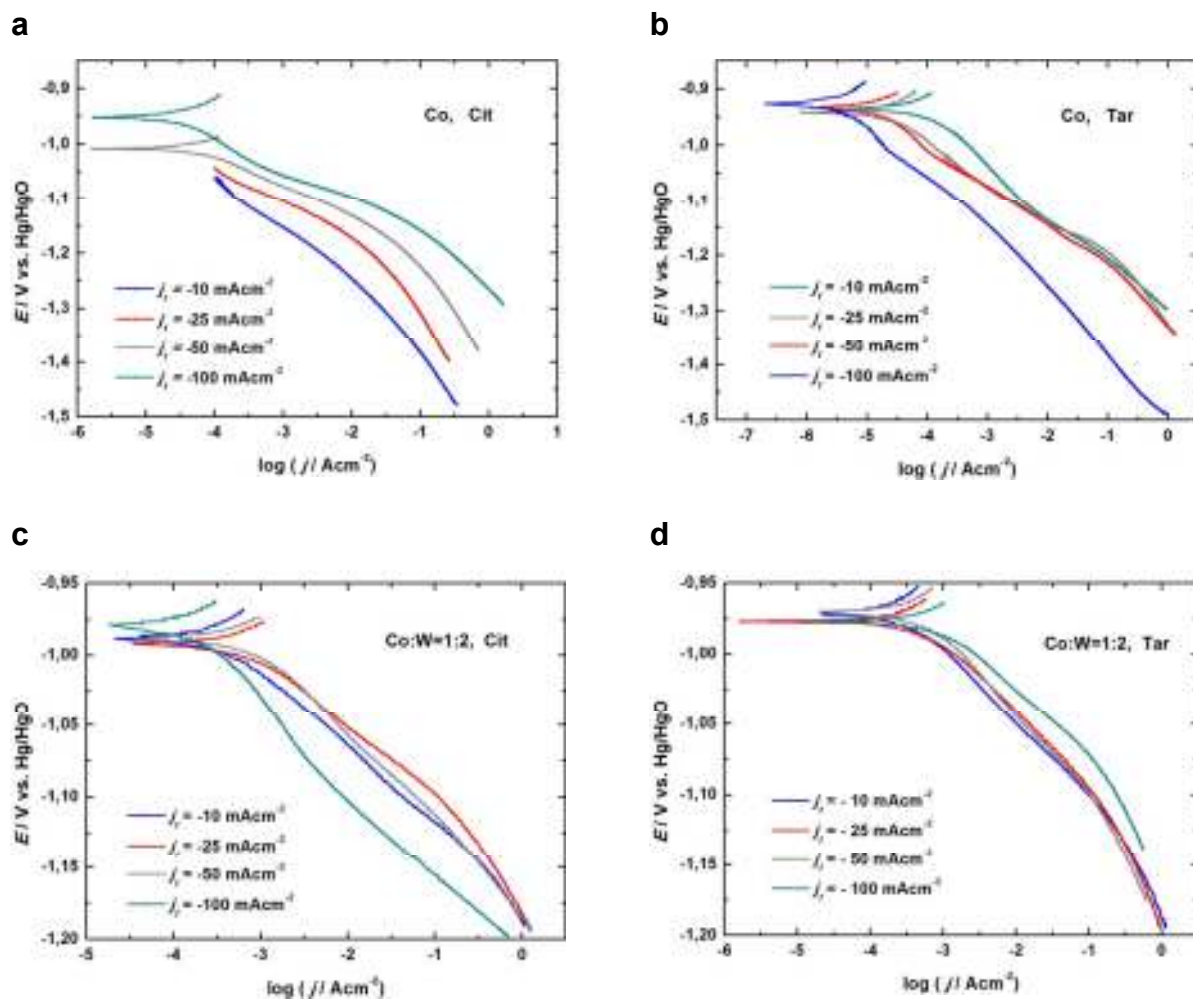
(a-d) elektrode dobijene iz depozicionog kupatila sa Ni:W=5:1; (e-f) elektrode dobijene iz depozicionog kupatila sa Ni:W=1:1

Prilog 2. Polarizacione krive Co-W elektroda za HER u 6M KOH



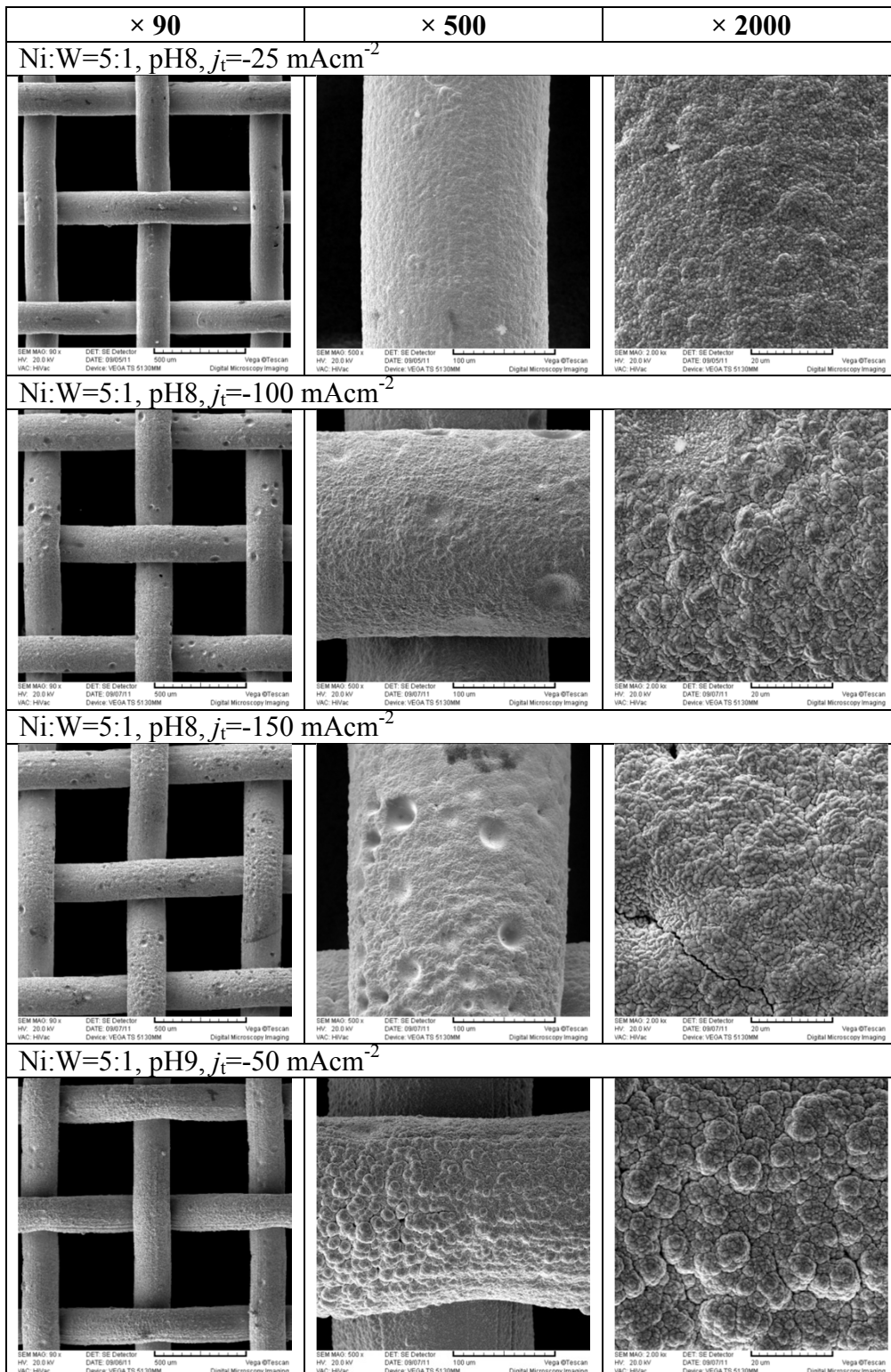
(a) Co elektrode dobijene iz citratnog kupatila, (b) Co elektrode dobijene iz tartaratnog kupatila, (c-e) CoW elektrode dobijene iz citratnog kupatila sa različitim odnosom koncentracija Co i W, (f) CoW elektrode dobijene iz tartaratnog kupatila

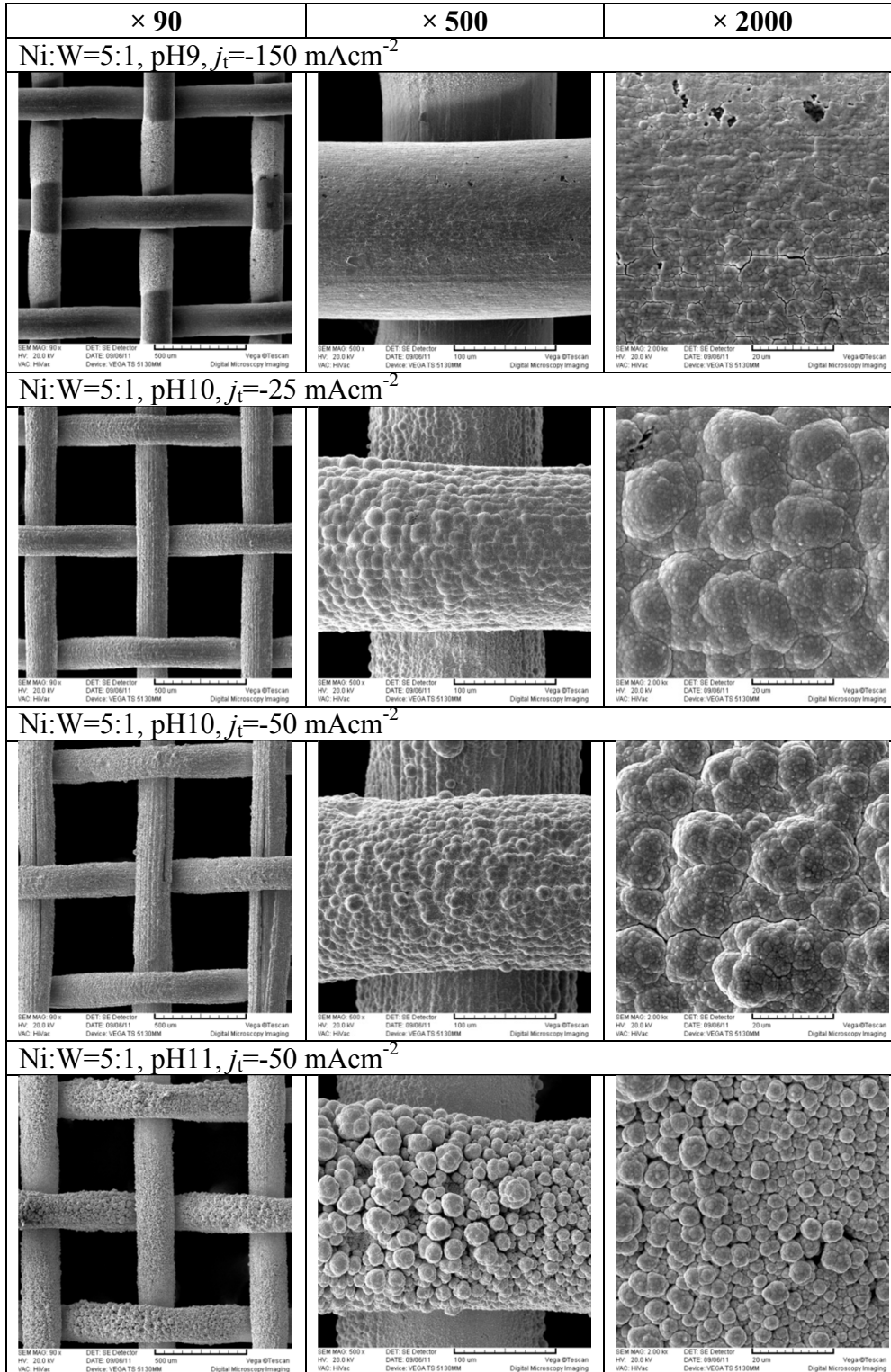
Prilog 3. Polarizacione krive Co-W elektroda dobijenih elektrohemijским taloženjem u mikrotalasnom polju za HER u 6M KOH

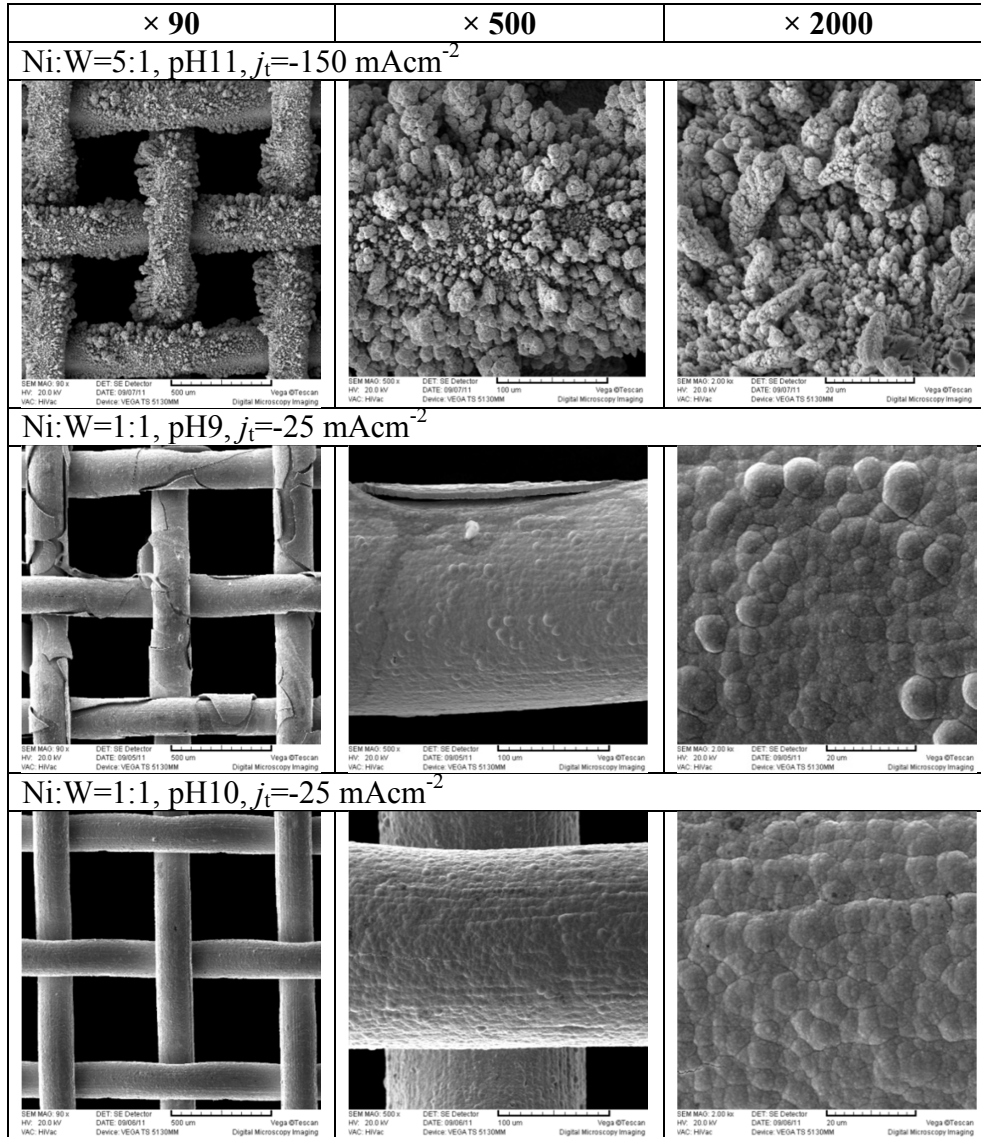


(a) Co elektrode dobijene iz citratnog kupatila, (b) Co elektrode dobijene iz tartaratnog kupatila, (c) CoW elektrode dobijene iz citratnog kupatila (d) CoW elektrode dobijene iz tartaratnog kupatila

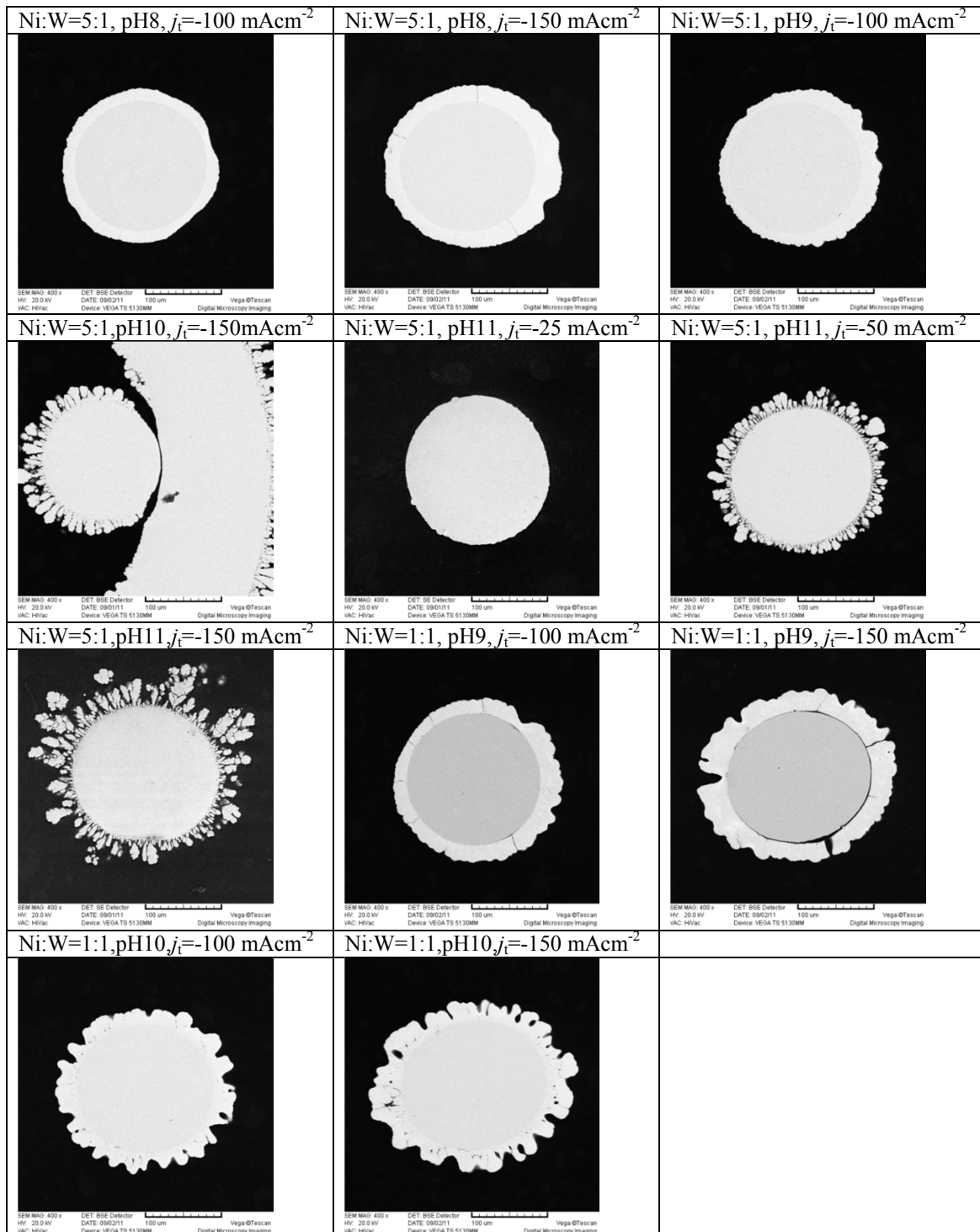
Prilog 4a. SEM fotografije površine ispitanih Ni-W elektroda



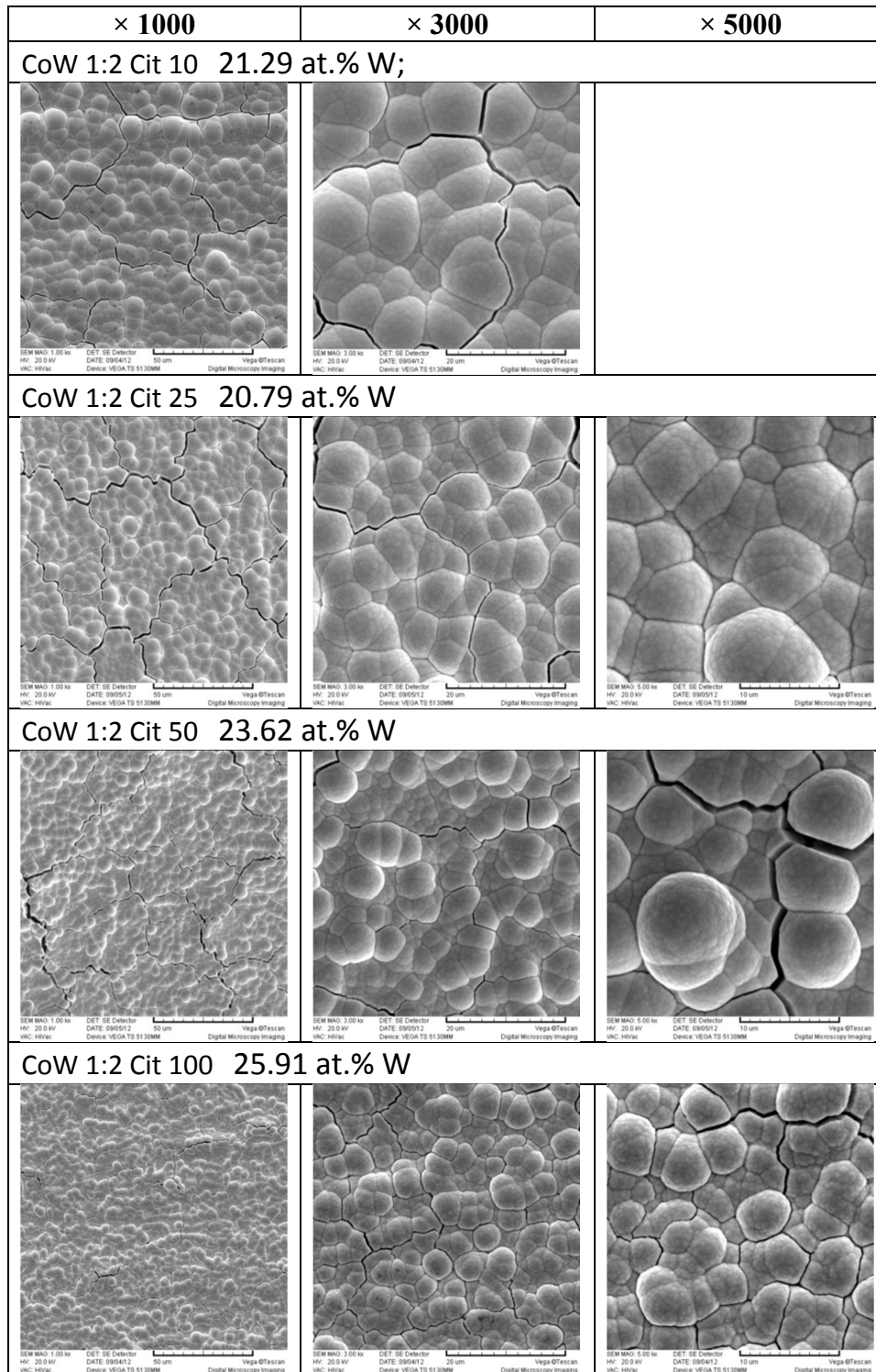


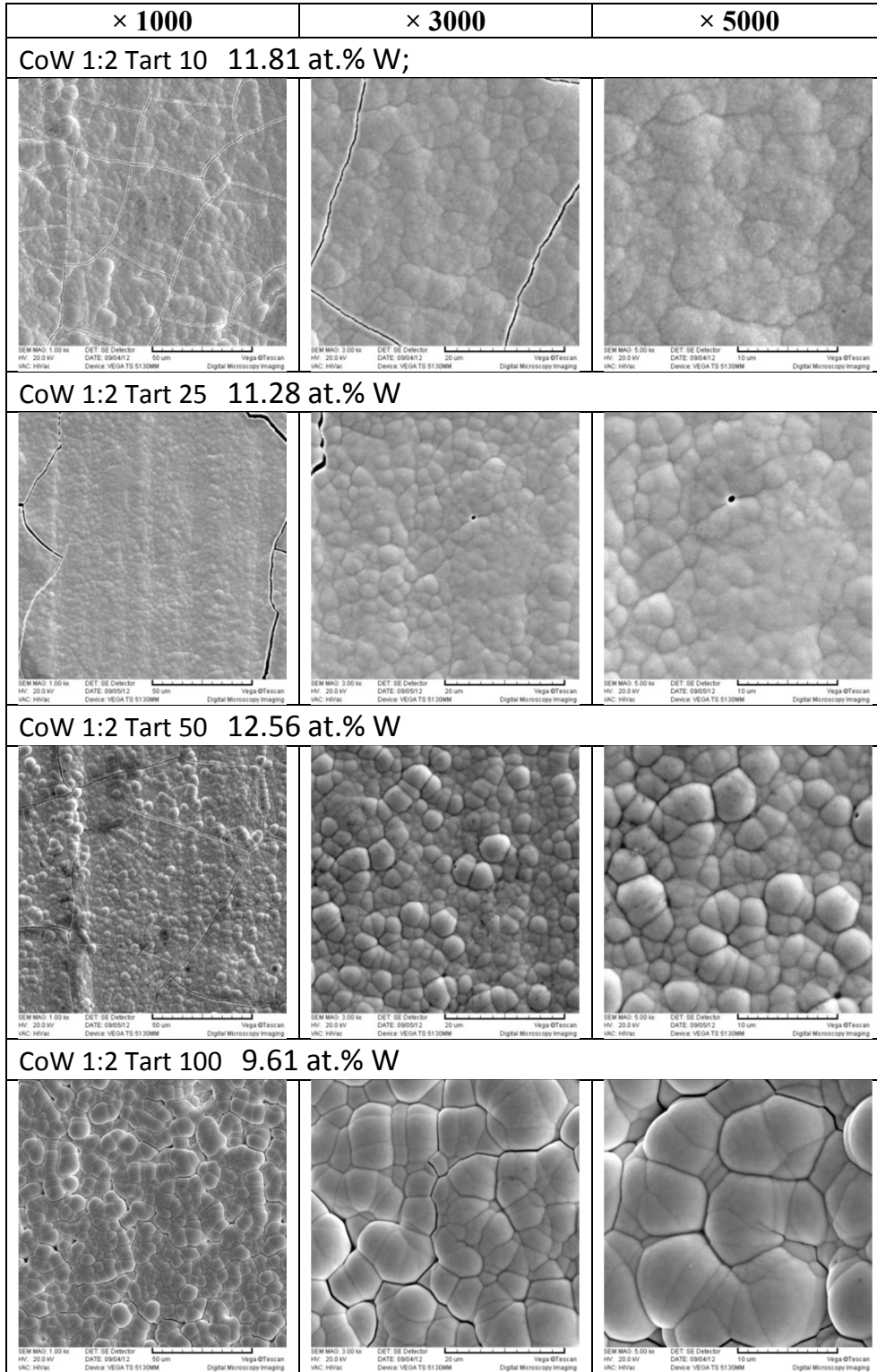


Prilog 4b. SEM fotografije poprečnog preseka ispitanih Ni-W elektroda, na uvećanju $\times 400$



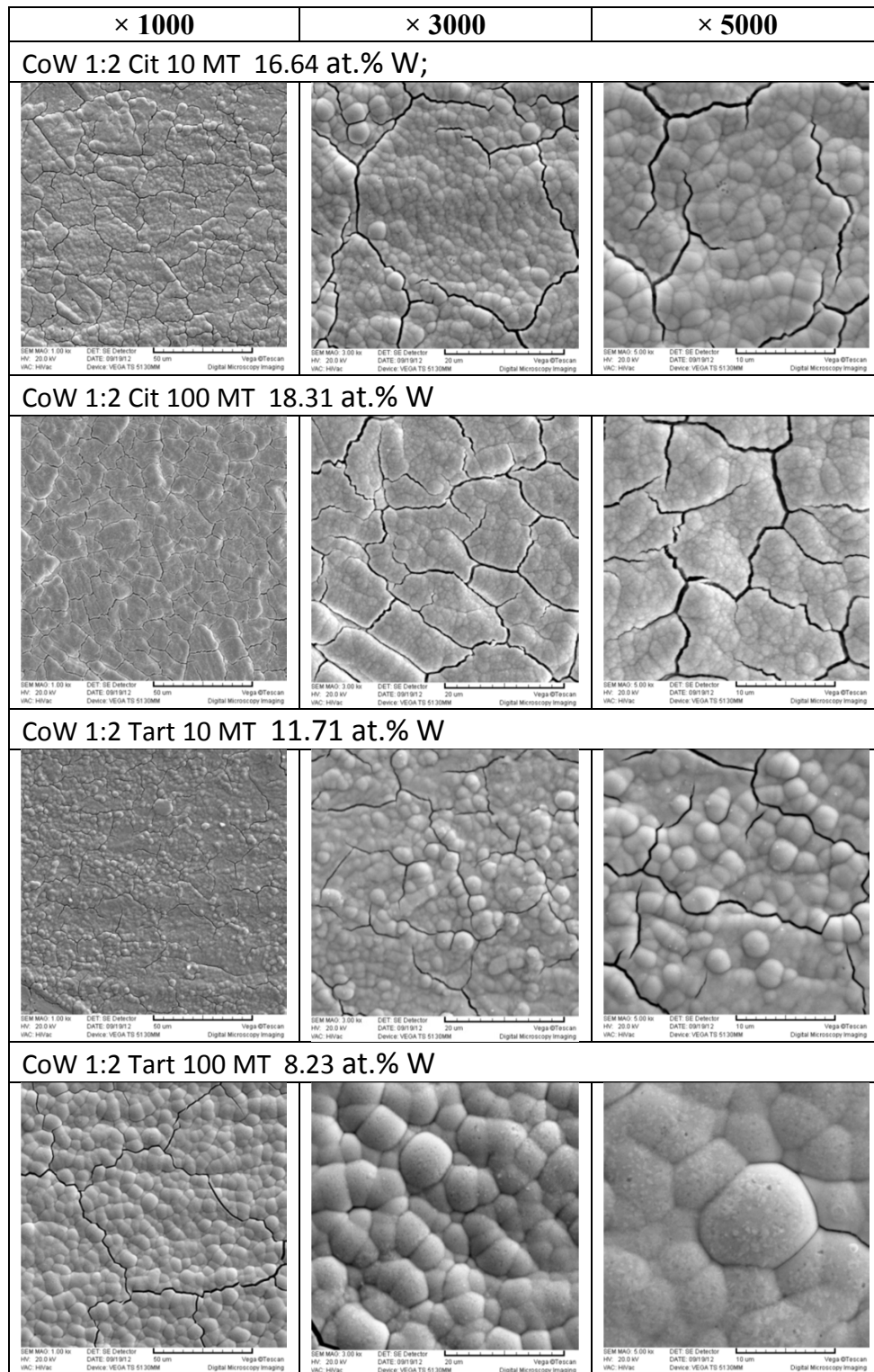
Prilog 5. SEM fotografije površine ispitanih Co-W elektroda

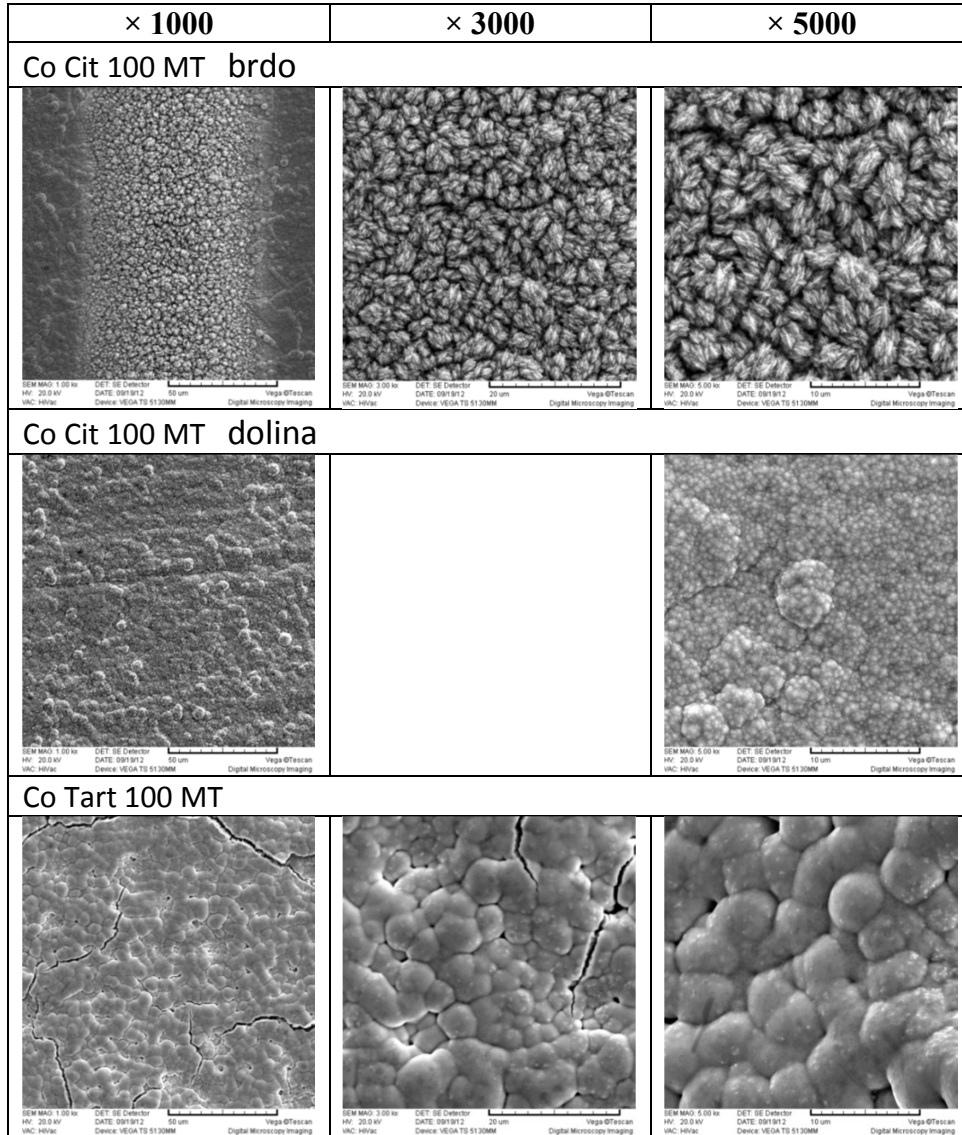




× 1000	× 3000	× 5000
CoW 1:1 Cit 100 25.51 at.% W;		
<p>SEM MAO: 1.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>50 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>	<p>SEM MAO: 3.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>20 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>	<p>SEM MAO: 5.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>10 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>
CoW 2:1 Cit 100 21.32 at.% W		
<p>SEM MAO: 1.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>50 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>	<p>SEM MAO: 3.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>20 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>	<p>SEM MAO: 5.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>10 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>
Co Cit 100		
<p>SEM MAO: 1.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>50 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>		<p>SEM MAO: 3.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>10 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>
Co Tart 100		
<p>SEM MAO: 1.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>50 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>		<p>SEM MAO: 3.00 kv HV: 20.0 kV VNC: HfVac</p> <p>DET: SE Detector DATE: 090512 Device: VEGA TS 5130MM</p> <p>10 μm</p> <p>Vega 07Escan Digital Microscopy Imaging</p>

Prilog 6. SEM fotografije površine ispitanih CoW elektroda dobijenih elektrohemijским kataloženjem u MT polju





Biografija

Gvozden S. Tasić rođen je 24.12.1978. godine u Odžacima, Republika Srbija, gde je stekao osnovno i srednje obrazovanje. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, završio je 2007. godine sa prosečnom ocenom u toku studiranja 9,90 odbranivši diplomski rad pod naslovom „Analiza kombinacije Rener-Telerovog efekta i presecanja potencijalskih površi u Π -elektronskim stanjima simetričnih četveroatomskih molekula“ sa ocenom 10 kod mentora, prof. Dr Miljenka Perića.

Od 2007. godine zaposlen je u Institutu za nuklearna istraživanja „Vinča“ gde je kao istraživač saradnik bio angažovan na nekoliko projekata:

1. Projekat br. 142067 Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije „Vodonična energija – dobijanje vodonika – gorivne ćelije – izotopski efekti“ pod rukovodstvom prof. dr Šćepana Miljanića u periodu od 2006-2010. Godine;
2. Projekat br. OI172045 Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije: „Vodonična energija – razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekti“ pod rukovodstvom dr Milice Marčete Kaninski u periodu od 2011 – 2014. godine;
3. FP7 Collaboration program, JTI FCH-JU, “Efficient Use of Resources in Energy Converting Applications”, Grant no. 303024, 2012-2015.

Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, upisao je školske 2006/2007 godine. Njegova istraživanja spadaju u oblasti elektrohemije i fizičke hemije materijala, kao i u oblast vodonične energije.

Rezultate istraživanja obuhvaćene doktorskom disertacijom objavio je kao autor ili koautor u više naučnih časopisa i prezentovao na više naučnih skupova, od čega su navedeni radovi publikovani u međunarodnim časopisima:

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima - M21

- [1] Tasic GS, Maslovara SP, Zugic DL, Maksic AD, Marceta Kaninski MP.
Characterization of the ni–mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 2011;36(18):11588–11595.

- [2] Marceta Kaninski MP, Saponjic DP, Nikolic VM, Zugic DL, Tasic GS. Energy consumption and stability of the ni–mo electrodes for the alkaline hydrogen production at industrial conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36(15):8864–8868.
- [3] Marceta Kaninski MP, Miulovic SM, Tasic GS, Maksic AD, Nikolic VM. A study on the co–w activated ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36(9):5227–5235.
- [4] Nikolic VM, Tasic GS, Maksic AD, Saponjic DP, Miulovic SM, Marceta Kaninski MP. Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – energy saving. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010;35(22):12369–12373.
- [5] Tasić GS, Lačnjevac U, Tasić MM, Kaninski MM, Nikolić VM, Žugić DL, Jović VD. Influence of electrodeposition parameters of ni–w on ni cathode for alkaline water electrolyser. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013:1–7.

Rad objavljen u međunarodnom časopisu - M23

- [6] Tasic G, Jovic B, Lacnjevac U, Krstajic N, Jovic V. Ni-MoO₂ cathodes for hydrogen evolution in alkaline solutions. effect of the conditions of their electrodeposition. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 2013;3(1):29–36.

Изјава о ауторству

Потписани-а Тасић Гвозден

број уписа 307/06

Изјављујем

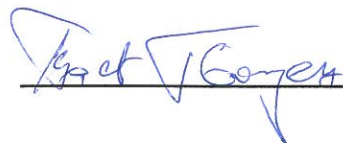
да је докторска дисертација под насловом

Примена нових катодних материјала за издвајање водоника добијених електрохемијским таложењем Ni и Co са Mo и W и испитивање утицаја микроталасног поља на њихова физичкохемијска својства

- 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, 20. 04. 2013.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Тасић Гвозден

Број уписа 307/06

Студијски програм докторске студије факултета за Физичку хемију

Наслов рада Примена нових катодних материјала за издвајање водоника добијених електрохемијским таложењем Ni и Co са Mo и W и испитивање утицаја микроталасног поља на њихова физичкохемијска својства

Ментор проф. Др Драгомир Станисављевић

Потписани Тасић Гвозден

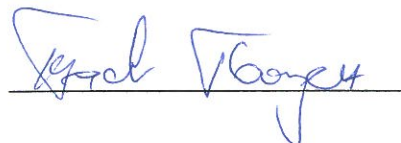
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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, 20. 04. 2013.



Изјава о коришћењу

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

Примена нових катодних материјала за издвајање водоника добијених електрохемијским таложењем Ni и Co са Mo и W и испитивање утицаја микроталасног поља на њихова физичкохемијска својства

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

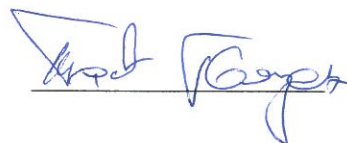
5. Ауторство – без прераде

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, 20. 04. 2013.



1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.