

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Nikolić Vladimir

**Uticaj volfram-karbidnih i ugljeničnih nosača
anodnih katalizatora na karakteristike PEM
gorivne ćelije**

Doktorska disertacija

Beograd, 2013.

Članovi komisije:

1. Dr Igor Pašti, docent Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, mentor.

2. Dr Milica Marčeta Kaninski, viši naučni saradnik Instituta za Nuklearne Nauke „Vinča“, mentor.

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

4. Dr Đorđe Šaponjić, naučni saradnik Instituta za Nuklearne Nauke „Vinča“.

Ova disertacija je urađena u okviru nacionalnog projekta “Vodonična energija-razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije”, br. 172045, Ministarstvo Prosvete i Nauke Republike Srbije, 2011.-2014., kao i FP7 FCH-JU projekta “Efficient use of resources in energy converting applications”- EURECA, Grant Agreement No 303024, 2012.-2015., čijoj se finansijskoj podršci zahvaljujem.

Najveći deo eksperimenata je urađen u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, u Beogradu. Ovom prilikom zahvaljujem se svim zaposlenima u ovoj laboratoriji na podršci i razumevanju. Deo eksperimenata i karakterizacije je urađen u: 1) Laboratorija za materijale, Instituta za Nuklearne Nauke Vinča, 2) Rudarsko-geološkom Fakultetu, Univerziteta u Beogradu, 3) CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), Grenoble, Francuska, i 4) Inhouse engineering GmbH, Berlin, Nemačka. Zahvalnost dugujem svim kolegama koji su doprineli efikasnom radu.

Svom mentoru, dr Milici Marčeta Kaninski, se zahvaljujem na dugogodišnjoj podršci i podsticanju mog naučnog rada, kao i na savetima i pomoći u eksperimentalnom radu tokom izrade i pripreme ove disertacije.

Dr Igoru Paštiju se posebno zahvaljujem na velikoj pomoći u izvođenju elektrohemijskih merenja, tumačenju rezultata i sugestijama tokom pisanja disertacije.

Za pomoć u izvođenju pojedinih eksperimenata i analizi rezultata se zahvaljujem dr Ivani Stojković, dr Đorđu Šaponjiću, kao i članovima Vodonične grupe, Laboratorije za fizičku hemiju u Institutu „Vinča“.

Najveću zahvalnosti dugujem onima koje najviše volim, članovima moje porodice, sinu Nikoli, kćerki Katarini i supruzi Željki. Njihova pažnja i razumevanje su svakako deo ovog rada, a biće i deo budućih uspeha.

Uticaj volfram-karbidnih i ugljeničnih nosača anodnih katalizatora na karakteristike PEM gorivne ćelije

Rezime

Gorivne ćelije su elektrohemijski izvori struje koji direktno prevode hemijsku energiju goriva u električnu energiju. Vodonične gorivne ćelije (*eng.* Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) kao gorivo koriste vodonik, a kao oksidans kiseonik ili vazduh, a pored dobijene električne energije jedini prateći proizvodi su voda i toplota.

Poslednjih godina se intenzivno razvijaju sistemi koji koriste PEMFC namenjeni snabdevanju električnom energijom pojedinačnih domaćinstava ili zgrada. Ovakvi sistemi (*eng.* Micro Combined Heat and Power, μ CHP) koriste dobijenu toplotu, nastalu proizvodnjom električne energije, za grejanje/ hlađenje pojedinačnih domaćinstava ili zgrada. Kako centralnu komponentu μ CHP sistema čine PEM gorivne ćelije, visoka cena komponenti PEMFC i opadanje performansi tokom dugotrajnog rada usporavaju široku primenu u decentralizaciji energetske sistema. Oko 50% cene PEMFC čini cena korišćenog katalizatora, a promene u strukturi katalizatora nastale oksidacijom nosača katalizatora i niskom tolerancijom na nečistoće u gorivu direktno utiču na dugotrajnost upotrebe μ CHP sistema za snabdevanje električnom energijom i toplotom.

U okviru ove disertacije je razvijen i karakterisan interaktivan nosač katalizatora na bazi nanopraha volfram-karbida. Ovakav materijal služi kao nosač nekoliko različitih katalizatora (Pt, Pd, Pt-Pd i Pt-Ru). Pored ovoga pripremljen je i neplatinski katalizator na bazi kobalta. Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije su korelisani sa elektrohemijskim merenjima, kako bi se dobio uvid u ponašanje sintetisanih katalizatora. Kinetika reakcije oksidacije vodonika je ispitana korišćenjem klasičnih metoda elektrohemije. Pokazano je da je reakcija oksidacije vodonika veoma brza na svim ispitivanim katalizatorima, tj. da je kinetički kontrolisana do nadnapona od 50 mV. Interakcija čestica Pt ili Pd sa nosačem od WC je opisana, i doprinos ove interakcije jasno ukazuje na mogućnost sniženja količine plemenitog metala na WC nosaču, što dovodi do sniženja cene katalizatora za PEMFC. Ispitivanje uticaja ugljen-monoksida na reakciju HOR je vršeno u smeši $H_2 + 2\% CO$, na svim pripremljenim katalizatorima, kao i komercijalnim Pt/C (40%) i Pt-Ru/C (50%)

katalizatorima. Pokazano je da razvijeni katalizatori na nosaču od WC imaju bolju CO toleranciju od komercijalnog Pt/C katalizatora, dok je Pt-Ru/WC katalizator pokazao slično ponašanje kao i komercijalni Pt-Ru/C katalizator.

Ovi materijali su primenjeni i ispitani kao anodni katalizatori u PEMFC. Strujno-naponske karakteristike ovakvih PEMFC su određene pri različitim radnim uslovima (H_2 i O_2 , reformat i vazduh, povišene temperature). Kao parametri za poređenje performansi su uzeti vrednost gustine struje na radnom naponu od 0.6 V, kao i iskorišćenost Pt katalizatora, data kao masa Pt po kW izlazne snage. Ovo poređenje je pokazalo da Pd katalizator na nosaču od WC daje bolje performanse, uz istovremeno sniženje količine Pt potrebne za proizvodnju 1 kW struje. Ovakva zamena Pt katalizatora sa Pd/WC kao anodnim katalizatorom, značajno utiče na sniženje cene PEMFC. Pokazano je da su performanse MEA sa Pt katalizatorom na nosaču od WC niže od performansi MEA sa komercijalnim katalizatorom, što je uslovljeno lošijom raspodelom Pt/WC katalizatora na površini GDL. Bifunkcionalni Pt-Ru/WC katalizator je pokazao značajno bolje ponašanje, u smislu performansi PEMFC, dajući veće gustine struje i bolju iskorišćenost Pt katalizatora. Performanse PEMFC koje kao anodne katalizatore koriste Pt/WC i Pt-Ru/WC su ispitivane u uslovima rada PEMFC u realnom μ CHP sistemu: pri povišenim radnim temperaturama PEMFC, sniženim vlažnostima gasova i korišćenjem vodonika ili reformata sa 10 ppm CO na anodi, odnosno vazduha na katodi.

Značajno sniženje cene katalizatora u PEMFC je postignuto korišćenjem neplemenitog anodnog katalizatora na bazi Co, elektrodeponovanog direktno na GDL, koji je korišćen u sklapanju MEA. Elektrohemijska impedansna spektroskopija je iskorišćena da bi se odredili doprinosi komponenti MEA sa katalizatorom na bazi Co ukupnoj performansi PEMFC, na različitim radnim strujama. Analizom dobijenih rezultata je pokazano da, iako se na anodi nalazi neplemeniti Co katalizator, performansa PEMFC je i dalje uslovljena sporošću katodne elektrodne reakcije redukcije kiseonika na komercijalnom Pt katalizatoru.

UDK broj: 541.138 (043.3)

Influence of the tungsten carbide and carbon anode catalyst supports on PEM fuel cell performance

Abstract

Fuel cells are electrochemical power sources that directly transform chemical energy of fuels into electricity. Hydrogen fuel cells (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) are fueled by hydrogen and oxygen as the oxidant, and in addition to the generated electric power only following products are water and heat.

In recent years there are intensively developed systems using PEMFC dedicated for electricity supply individual households or buildings. Such systems (Micro Combined Heat and Power, μ CHP) use the resulting heat from power generation for heating / cooling purposes of individual households or buildings. As the central component of the μ CHP system is PEM fuel cell, high cost of PEMFC components and the decline in performance over the long term are slowing the wide application in the decentralized energy systems. About 50% of the PEMFC price arises from the catalyst used, and changes in the catalyst structure originated from oxidation of catalyst support and catalyst low tolerance to impurities in the fuel directly affect the lifetime of the μ CHP system.

This PhD thesis deals with the development and characterization of an interactive catalyst support based on tungsten carbide nanopowders. This material serves as a catalyst support for a number of different catalysts (Pt, Pd, Pt-Pd and Pt-Ru). In addition a non-nobel anode catalyst based on cobalt is prepared. The results of physico-chemical characterization are correlated with the electrochemical measurements, in order to gain insight into the behavior of synthesized catalysts. Kinetics of hydrogen oxidation was investigated using the traditional methods of electrochemistry. It is shown that the hydrogen oxidation reaction (HOR) is very fast at all tested catalysts, ie. that is kinetically controlled by the overvoltage of 50 mV. The interaction of Pt particles or Pd with WC catalyst support is described, and the contribution of this interaction clearly indicates the possibility of decreasing the amount of precious metal, which leads to catalyst price reduction for the PEMFC. Influence of the carbon monoxide on the HOR kinetics was investigated using a mixture $H_2 + 2\% CO$, at all prepared catalysts and commercial Pt/C (40%) and Pt-Ru/C (50%) catalysts. It is shown that

the developed catalysts exhibited better Co tolerance than the commercial Pt/C, and the Pt-Ru/WC catalyst showed similar behavior as the commercial Pt-Ru/C catalyst.

These materials have been applied and tested as anode catalysts in PEMFC. Current-voltage characteristics of such PEMFC were determined at different operating conditions (H_2 and O_2 , reformat and air, at elevated temperatures). Determination of performance parameters, current density at an operating voltage of 0.6 V, and the utilization of Pt catalyst, given as mass Pt per kW of output power, enabled comparison of the performance of the MEAs using different anode catalysts. This comparison showed that the Pd catalyst supported on WC has provided better performance, while lowering the amount of Pt required to produce 1 kW of electricity. Replacement of Pt catalysts with Pd/WC as the anode catalyst, significantly affects the price reduction PEMFC. It is shown that the performance of MEA with Pt catalyst supported on WC is lower than the performance of MEAs with commercial catalyst, which is caused by a non-uniform distribution of Pt/WC catalyst on the surface of the GDL. Pt-Ru/WC bifunctional catalyst showed much better behavior, providing greater density and better utilization of Pt catalyst. Performance of the PEMFC using Pt/WC and Pt-Ru/WC as anode catalysts were determined at operating conditions of the real μ CHP system: elevated operating temperatures and reduced humidity of hydrogen or reformat with 10 ppm CO at the anode and air at the cathode side.

Significant price reduction catalyst in PEMFC has been achieved using non-noble anode catalysts based on Co, electrodeposited directly on the GDL. Electrochemical impedance spectroscopy was used to determine the contributions of the MEA components with the catalyst based on Co to the overall performance of PEMFC. The analysis of the results showed that, although the anode is non-noble Co catalyst, the performance of the PEMFC is affected by oxygen reduction reaction.

UDK No: 541.138 (043.3)

SADRŽAJ:

| | | |
|----------|---|----|
| 1. | UVOD..... | 2 |
| 2. | OPŠTI DEO..... | 5 |
| 2.1. | Energetska slika sveta..... | 5 |
| 2.1.1. | Proizvodnja energije u svetu..... | 5 |
| 2.1.2. | Ekološki aspekt- klimatske promene..... | 6 |
| 2.1.3. | Obnovljivi izvori energije..... | 7 |
| 2.2. | Vodonična energija..... | 8 |
| 2.3. | Gorivne ćelije..... | 9 |
| 2.3.1. | Istorijski razvoj gorivnih ćelija..... | 10 |
| 2.3.2. | Najvažniji tipovi gorivnih ćelija..... | 13 |
| 2.3.2.1. | Gorivne ćelije sa alkalnim elektrolitom, AFC..... | 14 |
| 2.3.2.2. | Gorivne ćelije sa polimernom membranom, PEMFC..... | 15 |
| 2.3.2.3. | Gorivne ćelije sa fosfornom kiselinom, PAFC..... | 17 |
| 2.3.2.4. | Gorivne ćelije sa rastopom karbonata, MCFC..... | 17 |
| 2.3.2.5. | Gorivne ćelije sa čvrstim oksidima, SOFC..... | 18 |
| 2.4. | PEM gorivne ćelije u μ CHP sistemima..... | 20 |
| 2.4.1. | Princip rada PEM gorivnih ćelija..... | 23 |
| 2.4.2. | Komponente PEM gorivnih ćelija..... | 25 |
| 2.5. | Reakcija oksidacije vodonika-mehanizam i kinetika..... | 28 |
| 2.6. | Katalizatori za HOR..... | 29 |
| 2.6.1. | Platinski katalizator..... | 29 |
| 2.6.2. | Bifunkcionalni katalizatori..... | 30 |
| 2.6.3. | Nosači katalizatora..... | 31 |
| 2.6.3.1. | Ugljenične nanocevi i nanovlakna..... | 32 |
| 2.6.3.2. | Mezoporozni ugljenični materijali..... | 33 |
| 2.6.3.3. | Oksidi metala..... | 34 |
| 2.6.3.4. | Karbidi prelaznih metala..... | 34 |
| 2.6.4. | Neplatinski katalizatori..... | 35 |
| 2.7. | Elektrohemijske metode ispitivanja katalizatora za PEMFC..... | 36 |
| 2.7.1. | Ciklična voltometrija i voltometrija na RDE..... | 37 |
| 2.7.2. | Strujno-naponska karakteristika PEMFC..... | 42 |

| | | |
|--------|---|------------|
| 2.7.3. | Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) gorivnih ćelija..... | 45 |
| 2.8. | Cilj rada..... | 47 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DEO..... | 49 |
| 3.1. | Priprema volfram-karbida..... | 49 |
| 3.2. | Priprema katalizatora na nosačima od volfram-karbida i ugljenika..... | 50 |
| 3.3. | Priprema katalizatora na bazi kobalta..... | 52 |
| 3.4. | Strukturno-morfološke analize..... | 52 |
| 3.5. | Elektrohemijske metode..... | 53 |
| 3.5.1. | Elektrohemijska ćelija..... | 53 |
| 3.5.2. | Ciklična voltometrija..... | 54 |
| 3.5.3. | Oksidacija vodonika na RDE..... | 54 |
| 3.5.4. | Oksidacija vodonika sa ugljen-monoksidom..... | 55 |
| 3.5.5. | CO stripping voltometrija..... | 55 |
| 3.6. | Priprema membransko-elektrodnog sklopa, MEA..... | 55 |
| 3.7. | Jedinične gorivne ćelije..... | 58 |
| 3.8. | Merenje performansi PEMFC..... | 59 |
| 3.9. | Optimizacija radnih parametara..... | 60 |
| 3.10. | Merenje EIS jedinične PEMFC..... | 61 |
| 4. | REZULTATI I DISKUSIJA..... | 63 |
| 4.1. | Ispitivanje površine i sastava nosača i katalizatora..... | 63 |
| 4.2. | Elektrohemijska karakterizacija katalizatora..... | 70 |
| 4.2.1. | Ispitivanje oksidacije vodonika..... | 70 |
| 4.2.2. | Ispitivanje tolerancije na CO..... | 77 |
| 4.3. | Performanse jediničnih PEMFC..... | 83 |
| 4.3.1. | Performanse MEA sa razvijenim katalizatorima..... | 86 |
| 4.3.2. | Uticaj CO na performanse MEA sa razvijenim katalizatorima..... | 93 |
| 4.3.3. | Performanse MEA sa neplatinskim katalizatorom na bazi Co..... | 97 |
| 5. | ZAKLJUČAK..... | 102 |
| 6. | LITERATURA..... | 106 |
| 7. | BIOGRAFIJA..... | 117 |

Uvod

1. Uvod

Poslednjih decenija energetsom sektoru se posvećuje velika pažnja kako zbog ograničenih rezervi fosilnih goriva, tako i zbog evidentnog globalnog zagrevanja uzrokovanog prvenstveno vekovnom upotrebom ovakvih goriva kao primarnih izvora energije. Ovo je dovelo do naglog razvoja širokog spektra tehnologija za proizvodnju energije, kao što su solarne ćelije, vetrenjače, bio-goriva i slično. Ono što je zajedničko ovim tehnologijama je upotreba takozvanih alternativnih izvora energije, poput energije sunca, vetra, vode, i biomase. Među ovim izvorima energije nalazi se i koncept vodonične energije, u kome se intenzivno razvijaju tehnologije za efikasno manipulisanje energijom sadržanom u vodoniku, od proizvodnje, transporta i skladištenja do upotrebe za proizvodnju električne stuje.

Gorivne ćelije su elektrohemijski izvori struje koji direktno prevode hemijsku energiju goriva u električnu energiju. Za razliku od baterija, koje su prvenstveno uređaji za skladištenje energije, gorivne ćelije proizvode električnu energiju kontinualno sve dok im se dovode reaktanti. Vodonične gorivne ćelije (*eng.* Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) kao gorivo koriste vodonik, a kao oksidans kiseonik ili vazduh, a pored dobijene električne energije jedini prateći proizvodi su voda i toplota. Visoka efikasnost konverzije hemijske energije vodonika u električnu bez emisije štetnih gasova, čini ovaj tip gorivnih ćelija najozbiljnijim kandidatom za snabdevanje električnom energijom, čija upotreba ide od stacionarnih do transportnih aplikacija. Upotreba gorivnih ćelija u stacionarnim aplikacijama prevazilazi mnoge probleme postojećih energetske sistema, kroz lokalizovano snabdevanje energijom na mestu upotrebe. Ovakva decentralizacija postojećih energetske sistema značajno umanjuje gubitke nastale potrebom transporta električne energije do krajnjih korisnika.

Poslednjih godina se intenzivno razvijaju sistemi koji koriste PEMFC namenjeni snabdevanju električnom energijom pojedinačnih domaćinstava ili zgrada. Ovakvi sistemi (*eng.* Micro Combined Heat and Power, μ CHP) koriste dobijenu toplotu, nastalu proizvodnjom električne energije, za grejanje/hlađenje pojedinačnih domaćinstava ili zgrada. Ovi sistemi se napajaju prirodnim gasom, a njegove glavne komponente čine sistem za reforming prirodnog gasa (za dobijanje vodonika), PEMFC koja koristi reformat (vodonik sa primesama ugljen-dioksida, ugljen-monoksida i neprerađenog metana) i vazduh za proizvodnju električne energije, sistem za kontrolu radnih parametara PEMFC (vlažnosti

gasova, temperatura i pritisaka) i sistem za upravljanje dobijenom energijom. Najveće prednosti μ CHP sistema su visoka ukupna efikasnost (40-50%), brzo postizanje radnih uslova (brzi start) i brzi odgovor sistema na zahteve potrošača. Kako centralnu komponentu μ CHP sistema čine PEM gorivne ćelije, visoka cena komponenti PEMFC i opadanje performansi tokom dugotrajnog rada usporavaju široku primenu u decentralizaciji energetskih sistema. Oko 50% cene PEMFC čini cena korišćenog katalizatora, a aglomeracija čestica katalizatora, oksidacija nosača katalizatora i niska tolerancija na gorivo (reformat) direktno utiču na dugotrajnost upotrebe μ CHP sistema za snabdevanje električnom energijom i toplotom.

Ovaj rad je podeljen na tri osnovna dela: **opšti**, u kome je opisana uloga i značaj vodonika i gorivnih ćelija, primene PEM gorivnih ćelija u μ CHP sistemima i opis elektrohemijskih metoda ispitivanja procesa u gorivnoj ćeliji; **eksperimentalni**, u kojem su opisane sinteze katalizatora, strukturno-morfološke i elektrohemijske metode ispitivanja katalizatora, konstrukcije PEM gorivnih ćelija korišćenih u izradi ove disertacije, zatim elektrodni sistem i procedure testiranja performansi PEM gorivnih ćelija; i **rezultati** koji su dobijeni i njihova **diskusija**.

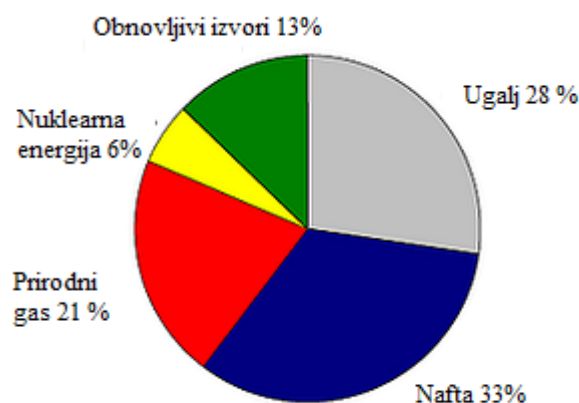
Opšti deo

2. Opšti deo

2.1. Energetska slika sveta

2.1.1. Proizvodnja energije u svetu

Energija je jedna od osnovnih potreba čovečanstva. Sociološki i tehnološki razvoj civilizacije direktno je vezan za razvoj načina upotrebe energije. Generalno govoreći, energija je konstantna, ne može se proizvesti ili potrošiti; energija se može samo transformisati iz jednog oblika u drugi, u zavisnosti od upotrebe. Energija na Zemlji potiče uglavnom od Sunca i uskladištena je u obliku fosilnih ugljovodonika ili biomasi, ili je „tekuća“ u obliku vode, vetra ili sunčeve svetlosti. Skladištena energija se koristi kao gorivo, dok je „tekuća“ energija neprekidna. U svetu se danas oko 82% energije dobija korišćenjem fosilnih goriva: uglja, nafte i prirodnog gasa [1], Slika 1.

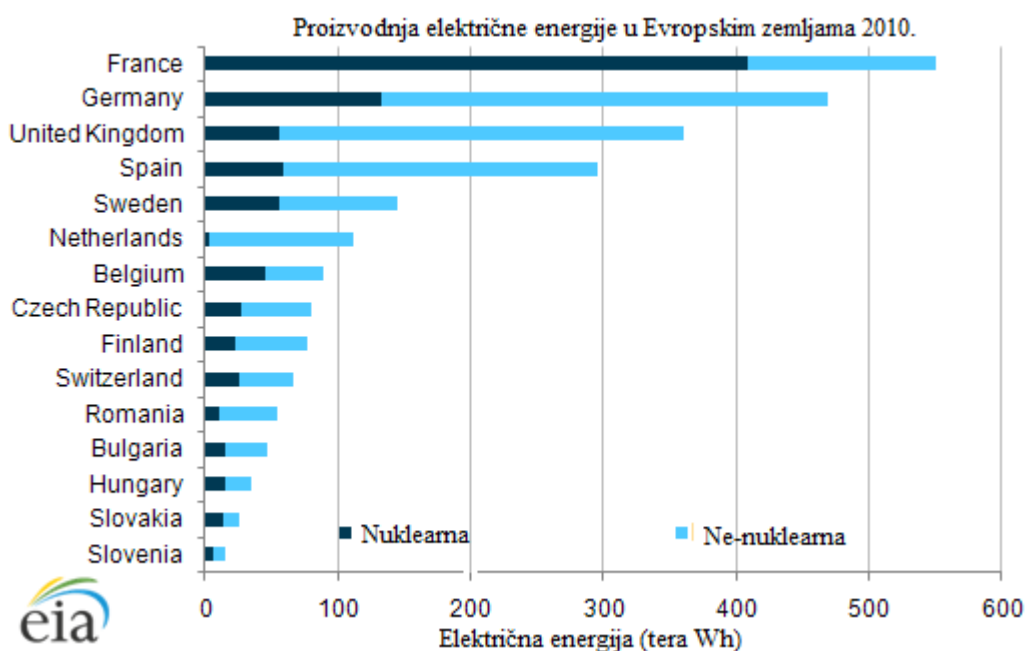


Slika 1. Dobijanje energije u svetu (Izvor : IEA World Energy Outlook 2010)

Ovo nije iznenađujuća činjenica, s obzirom da je olakšani pristup ovim gorivima i doveo do industrijske revolucije u XIX veku, koja je dovela do ubrzane urbanizacije i ekonomskog razvoja. Upotreba fosilnih goriva je u XX veku rasla sve više, zahvaljujući velikim količinama nafte pronađenim na Bliskom Istoku. Ipak, kako su ugalj, nafta i prirodni gas neobnovljivi izvori energije, njihova upotreba za dobijanje energije je neodrživa. Ovo znači da će u nekom vremenu njihova upotreba dostići vrhunac, a zatim opadati. Mnoge procene rezervi fosilnih goriva ukazuju da se taj vrhunac upotrebe na globalnom nivou nalazio krajem XX veka.

Pronalaskom nuklearne fisije uranijumskih ruda, polovinom XX veka, dolazi do razvoja i upotrebe tzv. nuklearne energije. Nuklearni reaktori koriste energiju dobijenu

lančanom reakcijom fisije atoma uranijuma za proizvodnju električne i toplotne energije. Razvijeni su brojni nuklearni programi širom sveta, pa i u Srbiji, u drugoj polovini XX veka. Značajan deo energije se danas u Evropskim zemljama dobija na ovaj način [2], Slika 2.



Slika 2. Udeo nuklearne energije u Evropskim zemljama. (Izvor: International Atomic Energy Agency, Power Reactor Information System)

Više od 30 % električne energije se, u čak 9 Evropskih država, dobija iz nuklearnih elektrana. Međutim, posle incidenta u nuklearnoj elektrani Fukušima u Japanu 2011. godine, došlo je do značajne promene u energetskej politici. Nekoliko država (Nemačka, Švajcarska, Austrija i Italija) su rešene da smanje ili ukinu proizvodnju struje u nuklearnim elektranama, dok Francuska i V. Britanija planiraju dalje korišćenje svojih nuklearnih programa.

2.1.2. Ekološki aspekt-klimatske promene

Upotreba fosilnih goriva za dobijanje električne energije, kao posledicu ima oslobađanje značajnih količina ugljen-dioksida. Za poslednjih 100 godina količina ugljen-dioksida u atmosferi povećala se za oko 25%. Ugljen-dioksid propušta kratkotalasno Sunčevo zračenje, a apsorbuje dugotalasno zračenje Zemlje [3]. U nižim slojevima atmosfere, ovakav efekat uzrokuje porast temperature i to je ono što se naziva "efekat staklene bašte". Opisanom efektu ugljen-dioksida pridružuju se uticaji nekih drugih gasova (hlorofluorouglenika, ili freona, metana, azotnih oksida i ozona u troposferi) koji se veštački emituju u atmosferu. Kako će sigurno proći još dosta vremena dok se povećavanje sadržine ugljen-dioksida ne

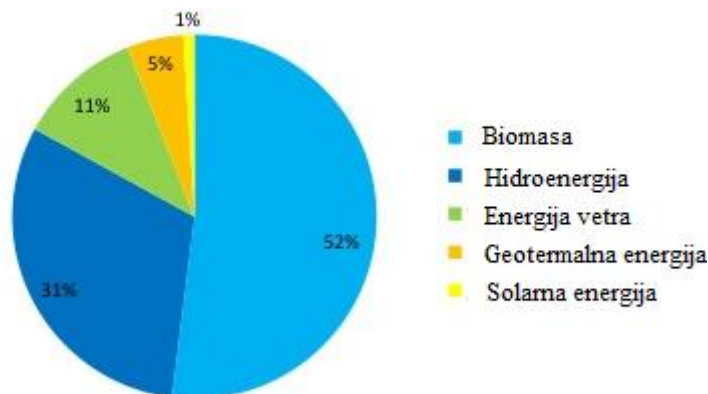
uspori, većina studija koje govore o posledicama globalnog zagrevanja, procenjuje da će tokom sledećih 50 ili 100 godina doći do znatnog povećanja srednje temperature na Zemlji, možda čak i za 3 - 4 stepena.

Međutim, postoje brojne i ozbiljne kritike oficijelne teorije humanog globalnog zagrevanja. Bez ulaženja u detaljnu analizu, dovoljan je podatak da je IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) prognozirao krajem 1990-ih takav porast temperature koji će dovesti do porasta nivoa mora i topljenja leda na Antartiku i Grenlandu, zbog čega bi čitave regije i priobalni krajevi do 2100. bili poplavljeni. Podaci govore da je od 2002. godine došlo do hlađenja okeana a poslednje dve godine površina pod ledom je najveća od kada se vrše satelitska merenja. I sam termin globalno zagrevanje je sve manje u upotrebi jer je postao neprikladan, pa se umesto toga koristi sintagma "klimatske promene". Sve prognoze posledica budućih klimatskih promena, skoro bez izuzetka su zasnovane na rezultatima računarskih modela klime. U izveštaju IPCC iz 2007. godine se navodi da deo faktora koji utiču na klimu uopšte nije proučen ili je proučen vrlo sporadično. Modeli nisu u stanju da reprodukuju nivo oblačnosti, padavina, reakcije biosfere, efekte aerosola, antropogenih i prirodnih, vulkana, sunčeve radijacije itd. U moru oprečnih naučnih izveštaja teško je izvući zaključak da li su posledice klimatskih promena na zemlji pod uticajem čovekovog delovanja ili prirodnog ciklusa [4].

Upotreba nuklearnih goriva ima za posledicu nastanak velikih količina radioaktivnog otpada, za čije skladištenje su potrebna velika ulaganja. Čak i tada, bezbednost ovakvih skladišta je rizična, a koncentrisanje radioaktivnih materijala značajno utiče na živi svet. Rizik od incidenata takođe osporava upotrebu nuklearnih goriva za proizvodnju energije.

2.1.3. Obnovljivi izvori energije

Civilizacija se u ovom veku suočava kako sa smanjenjem rezervi fosilnih goriva, tako i sa приметnim klimatskim promenama, delom uzrokovanih preradom ovih goriva u cilju dobijanja električne energije. Da bi se održao trenutni ekonomski porast potrebno je naći nove načine manipulacije energijom. U svetu se poslednjih decenija radi na upotrebi tzv. obnovljivih izvora energije. To su prvenstveno energija sunca, vode, vetra, geotermalna i energija biomase [5], Slika 3.



Slika 3. Obnovljivi izvori energije (Izvor: US Energy Information Administration (EIA) 2011.)

Udeo energije dobijene korišćenjem ovakvih izvora u svetskim okvirima je nešto veći od 10%, a od toga oko 83% čine energija vode i biomase. Razvoj obnovljivih izvora energije važan je jer povećava energetske održivosti sistema, povećava sigurnost isporučivanja energije na način da smanjuje zavisnost uvoza energetskih sirovina i električne energije. Takođe, vodi smanjenju emisije ugljen-dioksida u atmosferu.

2.2. Vodonična energija

Vodonik (H) je daleko najzastupljeniji hemijski element u Kosmosu, a veoma je rasprostranjen i na Zemlji, gde zauzima deveto mesto po masenom udelu (litosfera + hidrosfera + atmosfera). On sačinjava 57% mase Sunca. Pri normalnim uslovima, vodonik je gas bez boje, mirisa i ukusa. Najlakši je od svih poznatih gasova (oko 14,4 puta je lakši od vazduha). U vodi se slabo rastvara (0,00016g/100g, n. u.). Njegova osobina je da je u nekim metalima veoma rastvorljiv (u titanu 3,46g/100g na 672 K i pri 1,013 bar). Specifičan je i u slučaju provođenja toplote, njegov koeficijent toplotne provodljivosti je 7,3 puta veći od onog za vazduh. Poznata su tri izotopa vodonika koji se javljaju u prirodi: *protijum* (${}^1_1\text{H}$), *deuterijum* (${}^2_1\text{H}$), koji ima simbol D, i *tritijum* (${}^3_1\text{H}$), simbol T. Protijum je najrasprostranjeniji od svih izotopa vodonika u prirodi, oko 99,9853 % vodonika na Zemlji čini protijum, deuterijuma ima znatno manje, 0,0147 %, dok se tritijum nalazi u tragovima [6].

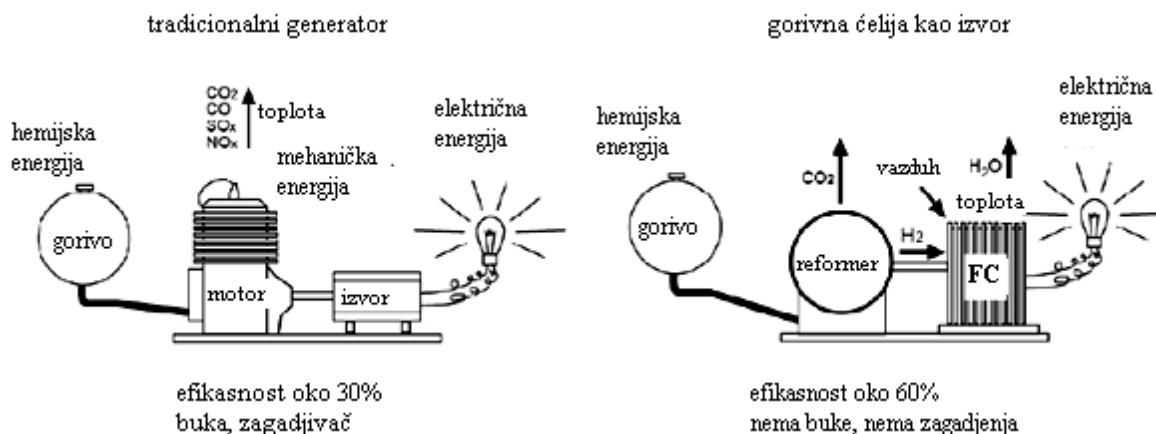
Vodonik ima veliki značaj u savremenoj hemijskoj, petrohemijskoj i prehrambenoj industriji, a naročito u energetici, gde je značajan kao potencijalni oblik energije i u čijem pravcu su usmerena mnoga istraživanja u svetu. Danas se 90% vodonika proizvodi i troši

interno u preduzećima za proizvodnju amonijaka, metanola, ili u rafinerijama nafte, a jedina njegova stalna upotreba kao goriva je za vasionke letilice [7]. Međutim, mnoga industrijska preduzeća, uključujući najveće svetske naftne kompanije i proizvođače vozila, rade na “privredi zasnovanoj na vodoniku” po kojoj će centralizovano snabdevanje energijom iz tradicionalnih elektrocentrala preko kompleksne elektrodistribucione mreže biti u budućnosti zamenjeno decentralizovanim snabdevanjem iz manjih uređaja koji se nalaze na ili blizu mesta potrošnje [8,9]. Po ovoj koncepciji, investicioni troškovi po postrojenju su manji, postoji manja potreba za transmisijom i distribucijom infrastrukture. Ova koncepcija podstaknuta je razvojem gorivnih ćelija za koje je neophodan vodonik proizveden, najčešće, u malim postrojenjima na velikom broju mesta. Ovaj koncept „vodonične energije“ podrazumeva manipulaciju energijom sadržanom u vodoniku, pri čemu se vodonik naziva nosiocem energije. Čist vodonik (kao prenosilac energije) ne postoji u prirodi kao takav i ne može se eksploatirati kao fosilna goriva, već se mora dobiti iz jedinjenja kao što su voda, glukoza, metan i sl. Zbog toga se vodonik naziva sekundarnim nosiocem energije (potrebna je primarna energija da bi se proizveo). Na internacionalnim konferencijama, sa tematikama vezanim za privredu koja se zasniva na gorivnim ćelijama i vodoniku, koje se održavaju više puta godišnje, u organizaciji najvećih naučnih izdavačkih kuća, velikih kompanija, ministarstava energetike evropskih zemalja, asocijacija za vodonik itd, usvojen je generalni stav da korišćenje energije vodonika upotrebom gorivnih ćelija nije više daleka vizija, već postoje njegove nebrojene primene [10]. Vodonik će ostati značajna sirovina za hemijsku industriju, ali ima veću budućnost kao sredstvo za proizvodnju, potrošnju i skladištenje energije.

2.3. Gorivne ćelije

Gorivna ćelija je elektrohemijski izvor struje koji vrši konverziju hemijske energije goriva direktno u jednosmernu električnu energiju [11]. Za razliku od baterija, koje su prvenstveno uređaji za skladištenje energije, gorivne ćelije proizvode električnu energiju kontinualno sve dok im se dovode reaktanti. Dobijanje električne energije u jednom koraku je upravo ono što privlači pažnju kod gorivnih ćelija. Na taj način se povećava efikasnost, definisana kao stepen korisnog dejstva, pretvaranja energije iz jednog oblika u drugi. Tradicionalan način konverzije hemijske energije goriva u električnu energiju podrazumeva [12, 13] (Slika 4.):

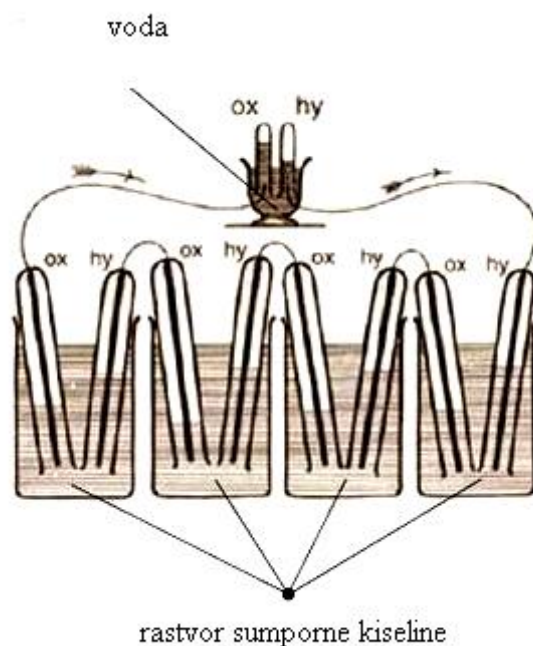
- Sagorevanje goriva , čime se hemijska energija goriva prevodi u toplotu
- Ova toplota se zatim koristi da se zagreje voda do ključanja i proizvede para
- Para pokreće turbine i tako prevodi toplotnu energiju u mehanički rad
- Mehanička energija pokreće generator za proizvodnju električne struje



Slika 4. Konverzija hemijske energije u električnu energiju u slučaju tradicionalnog generatora (levo) i gorivne ćelije (desno).

2.3.1. Istorijski razvoj gorivnih ćelija

Britanski fizičar William R. Grove je 1839. otkrio da se obrnutom elektrolizom vode (William Nicholson prvi otkrio elektrolizu vode 1800.godine), tj. dovođenjem vodonika na jednu i kiseonika na drugu platinsku elektrodu može dobiti električna struja [14]. Svoje eksperimente je opisao 1842. kada govori o "gasnoj voltinoj bateriji" (slika 4.). Grove je prvi primetio da se električna struja stvara na mestu dodira tri faze: gasne (vodonik ili kiseonik), tečne (elektrolit) i čvrste (platinska elektroda) i da jačinu struje određuje aktivna površina Pt elektroda u ćeliji. Otkrio je gorivnu ćeliju i zacrtao problematiku istraživanja za više od jednog veka.



Slika 5. „Voltina gasna baterija“ po konstrukciji W. R. Grove-a iz 1839. godine. (izvor: M. Marčeta Kaninski, Doktorska disertacija, Beograd 2010.)

Godine 1889. L. Mond i C. Langer su osmislili praktičnu gorivnu ćeliju i unapredili je dodajući između elektroda provodnu membranu, odvojivši na taj način anodni od katodnog prostora i smanjivši dimenzije ćelije. Povećali su aktivnu površinu elektrode, a time i gustinu struje koristeći elektrode porozne strukture [15, 16]. Napravili su aparaturu sa svim osobinama moderne gorivne ćelije. Njihova ćelija je radila na vodonik i kiseonik, napon je iznosio 0.73 V, a gustina struje 3.5 mA/cm². Radi poređenja, današnje ćelije sa fosfornom kiselinom kao elektrolitom (PAFC) rade na sličnom naponu, ali sa 50 puta većim gustinama struje. Još napredniji sistemi, kao što su ćelije sa čvrstim polimerom kao elektrolitom, razvijene 90-ih godina prošlog veka, rade na naponu od 0.7 V i gustinim struje do 2 A/cm².

Krajem XIX veka W.Ostwald i W. Nernst upozorili su na termodinamičke osnove konverzije energije i definisali termin gorivna ćelija. Iz tog vremena poznati su pokušaji da se hemijska energija ugljenika iskoristi u gorivnoj ćeliji. Iako su na razvoju gorivnih ćelija teorijski i eksperimentalno radili mnogi istaknuti hemičari i elektrohemičari (uz već spomenute još i F. Haber, K. A. Hofmann i E. Baur), moderna, tehnički upotrebljiva rešenja počinju tek radom engleskog istraživača F. T. Bacona 1932. godine koji je 1959. godine predstavio gorivnu ćeliju sastavljenu od 40 pojedinačnih ćelija snage od 5 kW i efikasnosti od 60%, Slika 6. Bacon-ove ćelije su dostizale gustine struja i do 1A/cm² na naponu od 0.8 V što odgovara današnjim najnaprednijim sistemima. Bacon je koristio čist vodonik i čist kiseonik

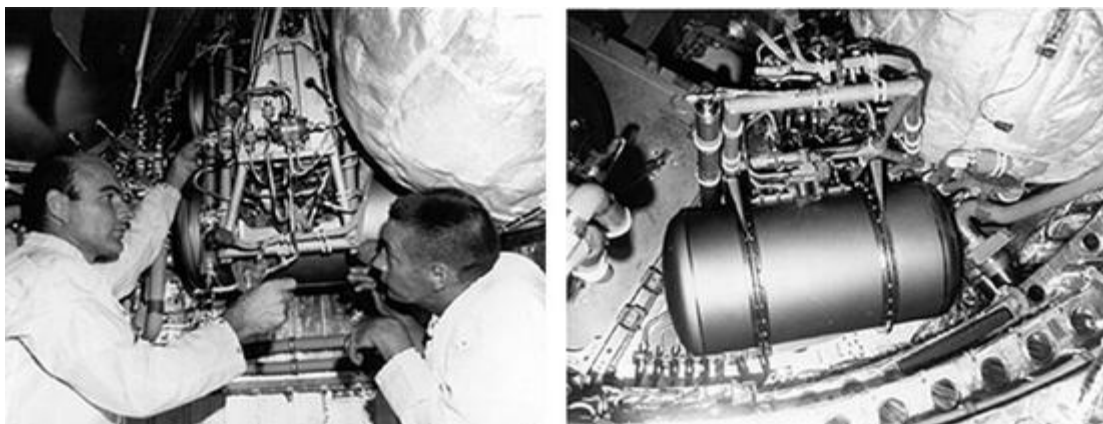
pod povišenim pritiskom, alkalni elektrolit i Ni elektrode. Alkalna gorivna ćelija (AFC) se uobičajeno naziva i "Bacon cell" [17].



Slika 6. Francis Bacon sa alkalnom gorivnom ćelijom od 5 kW (izvor: M. Marčeta Kaninski, Doktorska disertacija, Beograd 2010.)

Sredinom 50-tih godina proizvode se prve gorivne ćelije za pogon malih električnih uređaja. Prvo vozilo na gorivne ćelije napravljeno je 1959. godine. Harry Karl Ihrig je radeći za kompaniju Allis-Chalmers demonstrirao prvo vozilo koje pokreću gorivne ćelije. Napravio je blok od 1008 gorivnih ćelija snage 15 kW za pokretanje traktora [18].

Šezdesetih godina se u razvoj gorivnih ćelija uključuje NASA (National Aeronautics and Space Administration). Godine 1955. hemičar Willard Thomas Grubb iz General Electrica razvija membranu za razmenu protona (PEM, eng. *proton exchange membrane*). Upotreba na svemirskom projektu Gemini bila je prva komercijalna upotreba PEM gorivnih ćelija, Slika 7.



Slika 7. NASA-ine PEMFC, 1965.godina. (izvor: M. Marčeta Kaninski, Doktorska disertacija, Beograd 2010.)

Proizvođač aviona Pratt & Whitney je modifikovao Bacon-ovu alkalnu ćeliju i ona se pokazala izdržljivijom od General Electric-ovog PEM dizajna. Pratt & Whitney su potpisali sa NASA-om ugovor za proizvodnju novih alkalnih gorivnih ćelija za Apollo program [19].

Zbog nedovoljnog poznavanja osnova kinetike i mehanizama elementarnih elektrohemijskih procesa, istraživanja su sporo napredovala i nije bilo uspešnih ekonomičnih i tehničkih rešenja gorivnih ćelija. Saznanja o materijalima i njihovim površinskim osobinama, o zakonitostima prenosa mase i naelektrisanja preko granica faza i o strukturi elektrohemijskog dvosloja rezultat su istraživanja 50-ih i 60-ih godina prošlog veka.

2.3.2. Najvažniji tipovi gorivnih ćelija

Danas se gorivne ćelije konstruišu za primenu u različitim sistemima, kako mobilnim tako i stacionarnim. Njihov razvoj teče u pravcu primene u industriji mobilnih telefona i auto industriji, zatim u primeni u elektranama kao izvor energije za pojedinačna domaćinstva i sl. Ova raznolikost u oblastima primene, uslovima rada i očekivanim karakteristikama, dovela je do razvoja različitih vrsta gorivnih ćelija [20-27], Tabela 1. Vrstu gorivne ćelije određuje elektrolit, katalizator, gorivo i radna temperatura.

Tabela 1. Osnovne karakteristike najvažnijih tipova gorivnih ćelija

| tip ćelije | elektrolit | snaga | efikasnost (%) | radna T (°C) | cena | problemi |
|------------|-----------------------|---------|----------------|--------------|--------------|-------------------------------|
| AFC | Kalijum hidroksid | <100 kW | 60-70 | 23-250 | srednja | osetljive na nečistoće gasova |
| PEMFC | Polimerna membrana | <150 kW | 50 | 60-100 | visoka | osetljive na nečistoće gasova |
| PAFC | Fosforna kiselina | > 1 MW | 35-40 | 150-200 | veoma visoka | skupe |
| MCFC | Rastopljeni karbonati | >1 MW | 50-60 | 600-750 | visoka | niska gustina struje |
| SOFC | Čvrsti oksidi | <1 MW | 45-60 | 800-1000 | visoka | spora reakcija |

Gorivne ćelije su još uvek u fazi razvoja. One bi trebalo da budu jednostavnije, jeftinije i daleko efikasnije, ali još uvek nije tako. Teorijska efikasnost se razlikuje od praktične. Različiti gubici su neizbežni zbog fizičkih karakteristika materijala koji se koriste

za izradu gorivnih ćelija. Ovi gubici imaju uticaj na efikasnost konverzije energije. Razumevanje načina rada gorivne ćelije obuhvata termodinamiku, katalizu, elektrohemiju, prenos toplote i mehaniku fluida. Tu su i različiti uređaji koji imaju ulogu da omoguće rad same gorivne ćelije i koji takođe zahtevaju energiju za rad. Deo energije proizveden pomoću gorivne ćelije koristi se za ove uređaje, čime se smanjuje praktična efikasnost. Ovo znači da je praktična efikasnost niža od teorijske. Od dizajna sistema, konfiguracije i načina korišćenja u praksi (da li sistem radi sa konstantnom izlaznom snagom ili ona varira) zavisi za koliko će praktična efikasnost biti manja. Takođe je bitna i cena konvertovane energije koja zavisi od samog procesa konverzije. Cena samog uređaja zavisi od cene materijala kao i od uloženog rada da se uređaj konstruiše.

2.3.2.1 Gorivne ćelije sa alkalnim elektrolitom, AFC

Najčešće upotrebljavani elektrolit je rastvor 30 % KOH (kalijum-hidroksid) u vodi. Ova vrsta gorivnih ćelija se koristi u svemirskim letelicama kao izvor električne energije, a voda nastala reakcijom kiseonika i vodonika se koristi za piće. Moguće je postići stepen iskorišćenja i do 80 %, ako se višak toplote pri radu koristi npr. za zagrevanje vode. Proizvođači ovog tipa gorivnih ćelija su Zetek Power plc, AFC Energy, UTC Power itd. Najveća prednost alkalnih gorivnih ćelija u odnosu na ostale je visok stepen iskorišćenja. Nedostaci alkalnih gorivnih ćelija su: visoka cena zbog velikih količina platine; potrebna visoka čistoća vodonika i kiseonka zbog osetljivosti ovog tipa gorivnih ćelija na prisustvo ugljenikovih oksida [22].



Slika 8. AFC Energy, 3.5 kW sistem.

2.3.2.2. Gorivne ćelije sa polimernom membranom, PEMFC









PEMFC su gorivne ćelije sa polimernom membranom kao elektrolitom. Gorivo je vodonik, a nosilac naelektrisanja je jon vodonika (proton). Kao oksidaciono sredstvo se može koristiti čist kiseonik ili kiseonik iz vazduha. Prvi put su upotrebljavane 60-tih godina prošlog veka u NASA-inom programu Gemini. Napon jedne ćelije je oko 0,7 V sa gustinom struje od 0,5-1 A/cm². Za dobijanje većih snaga spaja se više ćelija u serijsku vezu. Ova vrsta gorivnih ćelija nije osjetljiva na prisutnost CO₂ u struji vodonika, što omogućuje upotrebu vodonika dobijenog na mestu upotrebe iz metanola ili benzina, uz uklanjanje CO. Stepenn iskorišćenosti je do 60%. Katalizator na elektrodama je platina. Količine potrebne platine se danas kreću oko 0,5 mg/cm². PEM gorivne ćelije imaju relativno nisku radnu temperaturu od 80°C do 200°C. Sistem za generisanje električne energije sastoji se od paketa gorivnih ćelija, podsistema za regulaciju goriva i vazduha, podsistema za regulaciju toplote, podsistema za regulaciju vode, kao i kontrolnog sistema. Sistem se stavlja u pogon jednim pritiskom na dugme i električna energija počinje da se generiše u roku od samo pet sekundi. Današnji stepen razvoja i konstrukcije gorivnih ćelija je takav da omogućava njihovu široku primenu. Sistemi sa PEM gorivnim ćelijama se koriste u baterijama za razne prenosive uređaje, u prototipovima nekih automobila i autobusa, a konstruisane su i elektrane koje koriste veliki broj gorivnih ćelija (od nekoliko stotina do nekoliko hiljada). Mnoge kompanije se bave istraživanjem i razvojem sistema sa PEM gorivnim ćelijama [21, 24, 25].



Slika 9. „Intelligent Energy PEMFC“ sistem : 15kW, 4kW, dve od 100W i 60W

Najinteresantnija su dostignuća u automobilskoj industriji. Napravljeno je više prototipova vozila sa PEMFC, neki od proizvođača su Daimler-Benz, Toyota, Mazda,

Renault, General Motors, Ballard, Energy Partners, Inc. Honda Motor Co, Japan, je počela proizvodnju FCX Clarity modela koji ima pogon na vodonične gorivne ćelije, snage 100 kW.

| <i>Tip automobila</i> | <i>Snaga (kW)</i> | <i>Radijus (km)</i> | <i>Maksimalna brzina (km/h)</i> | <i>Proizvođač PEMFC</i> | |
|---|---|---------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------|
|  | Honda FCX | 100 | 400 | 160 | Honda |
|  | Hyundai Tucson | 80 | 300 | 150 | UTC |
|  | Chevrolet Equinox | 93 | 320 | 160 | GM |
|  | VW HyMotion | 85 | 160 | 140 | Ballard |
|  | Ford Focus | 67 | 320 | 130 | Ballard |
|  | Toyota FCHV | 90 | 300 | 150 | Toyota |
|  | Daimler Chrysler Mercedes F-Cell | 100 | 400 | 145 | Ballard |
|  | Nissan X-Trail | 90 | 500 | 145 | UTC |

Slika 10. Prototipovi vozila na električni pogon uz upotrebu gorivnih ćelija različitih proizvođača

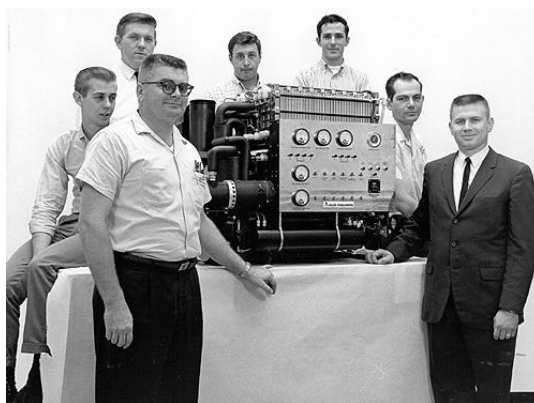
Prednosti gorivnih ćelija sa polimernom membranom su: niska radna temperatura omogućuje mobilnu upotrebu; u odnosu na druge gorivne ćelije, PEMFC ima relativno veliku snagu po jedinici zapremine; moguće je napraviti je u obliku regenerativnog sistema sa

membranskim elektrolizerom koji upotrebljava istu tehnologiju RFC (Regenerative Fuel Cell – regenerišuća gorivna ćelija) [28]. Glavni nedostaci gorivnih ćelija sa polimernom membranom su: osetljivost na prisutnost CO i sumpora; potrebno je vlažiti struju vodonika zbog povećanja perioda trajnosti membrane.

2.3.2.3. Gorivne ćelije sa fosfornom kiselinom, PAFC

Ove gorivne ćelije koriste fosfornu kiselinu kao elektrolit. Koriste platinski katalizator na elektrodama. Temperaturski opseg na kojem rade je od 150 do 200 °C. U upotrebi su jedinice koje snabdevaju električnom energijom poslovne zgrade i bolnice, radnih snaga od par stotina kW. Jedan od vodećih proizvođača ovih gorivnih ćelija za komercijalnu upotrebu je i ONSI Corporation koja je isporučila do sada više od 200 komada sistema PC25 snage 200 kW čiji je zbir radnih sati prešao 3400000 h. Još neki od vodećih proizvođača PAFC su UTC Power i HydroGen Corporation (NASDAQ: HYDG).

Prednosti PAFC su: dobro podnošenje ugljen monoksida i sumpora što omogućava upotrebu vodonika dobijenog na mestu eksploatacije, npr iz metanola, benzina ili drugih ugljovodonika. Nedostaci su: upotreba platine kao katalizatora i fosforne kiseline kao elektrolita [23].



Slika 11. Razvojni tim, Allis Chalmers, 5 kW sistema gorivnih ćelija sa fosfornom kiselinom kao elektrolitom, 1965.

2.3.2.4 Gorivne ćelije sa rastopom karbonata, MCFC

Elektrolit MCFC je najčešće mešavina Li_2CO_3 i K_2CO_3 . Radna temperatura je oko 650 °C, dok je stepen iskorišćenja nešto preko 50% kod sistema koji iskorišćavaju višak toplote. Potrebna je visoka radna temperatura da bi se postigla zadovoljavajuća provodljivost

elektrolita, a stepen iskorišćenja naglo opada sa smanjenjem temperature. Zbog visokih radnih temperatura predviđena je upotreba za stacionarne sisteme. Neke kompanije koje razvijaju ovaj tip gorivnih ćelija su: Fuel Cell Energy, Inc. i M-C Power.



Slika 12. MTU CFC HotModuel instalaciju u Essenu.

Prednosti gorivnih ćelija sa rastopom karbonata su: mogućnost proizvodnje pare za izdvajanje vodonika iz benzina ili metanola; mogućnost kogeneracije; visoka radna temperatura omogućuje direktnu upotrebu metanola kao goriva; nisu potrebni plemeniti metali kao katalizator. Nedostaci: zbog visokih temperatura potrebni su skupi materijali; izolacija ćelije [26].

2.3.2.5. Gorivne ćelije sa čvrstim oksidima, SOFC

SOFC koriste čvrsto neporozno keramičko jedinjenje, dopirani ZrO_2 , kao elektrolit i rade na veoma visokim temperaturama od oko 800-1100 °C. Zbog visoke radne temperature nisu potrebni skupi katalizatori. Stepenn iskorišćenja ovog tipa gorivnih ćelija je relativno loš zbog slabe provodljivosti elektrolita [24]. Istraživanja na SOFC su usmerena ka povećanju iskorišćenja procesa pretvaranja hemijske u električnu energiju. Predviđa se stepenn iskorišćenja 60%. Slično kao kod gorivnih ćelija sa tečnim karbonatima, zbog visokih radnih temperatura predviđena je upotreba za stacionarne sisteme. Neke kompanije koje se bave istraživanjem gorivnih ćelija sa čvrstim oksidima su: Ceramic Fuel Cells Ltd., Siemens Westinghouse, Sulzer Hexis Ltd.



Slika 13. Westinghouse/Siemens Tubular Cell 100 kW CHP Sistem sa 1176 SOFC. Proizvodi 100 kW AC struje i toplu vodu, a radi na prirodni gas. Ima preko 36,890 radnih sati u USA, Holandiji, Nemačkoj i Italiji sa beznačajno malom degradacijom performansi ($< 0.1\%$ po 1000 h).



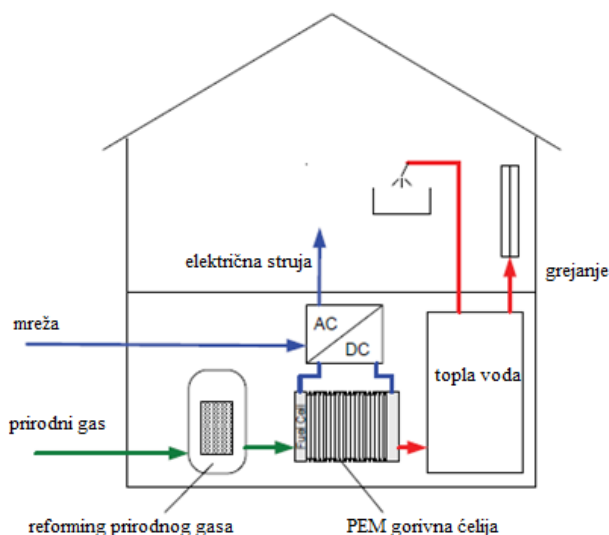
Slika 14. Siemens Westinghouse 250 kW SOFC, najveći sistem na svetu.

Prednosti gorivnih ćelija sa čvrstim oskidima su: nema potrebe za vlaženjem gasova; visoka radna temperatura smanjuje cenu katalizatora; mogućnost kogeneracije; čvrsti elektrolit. Nedostaci gorivnih ćelija sa čvrstim oskidima su: upotreba skupih keramičkih materijala; potrebna je termička izolacija ćelije.

2.4. PEM gorivne ćelije u μ CHP sistemima

PEM gorivne ćelije kao gorivo koriste vodonik, a kao oksidans kiseonik ili vazduh, a pored dobijene električne energije jedini prateći proizvodi su voda i toplota. Visoka efikasnost konverzije hemijske energije vodonika u električnu bez emisije štetnih gasova, čini ovaj tip gorivnih ćelija najozbiljnijim kandidatom za snabdevanje električnom energijom, čija upotreba ide od stacionarnih do transportnih aplikacija. Upotreba gorivnih ćelija u stacionarnim aplikacijama prevazilazi mnoge probleme postojećih energetske sistema, kroz lokalizovano snabdevanje na mestu upotrebe. Ovakva decentralizacija postojećih energetske sistema značajno umanjuje gubitke nastale potrebom transporta električne energije do krajnjih korisnika.

Poslednjih godina se intenzivno razvijaju sistemi koji koriste PEMFC, a namenjeni su snabdevanju električnom energijom pojedinačnih domaćinstava ili zgrada. Ovakvi sistemi (*eng.* Micro Combined Heat and Power, μ CHP) koriste dobijenu toplotu, nastalu proizvodnjom električne energije, za grejanje/ hlađenje pojedinačnih domaćinstava ili zgrada [27]. Slika 15. Termin „mikro“ u ovom slučaju se ne odnosi na dimenzije sistema, već gledajući veličinu postojećih elektrodistribucionih sistema, ovakvi uređaji snabdevaju pojedinačne potrošače, čineći ih nezavisnim. Takođe je moguće višak električne energije proizvedene pomoću μ CHP sistema, vratiti u centralnu mrežu, sto može dovesti do stabilnijeg snabdevanja električnom energijom, posebno u pikovima potrošnje [28].



Slika 15. Shematski prikaz μ CHP sistema

μ CHP sistemi se napajaju prirodnim gasom, a njegove glavne komponente čine:

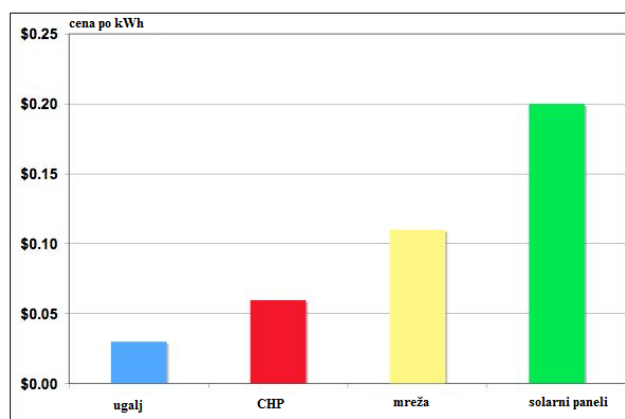
- sistem za reforming prirodnog gasa (za dobijanje vodonika),
- PEMFC koja koristi reformat (vodonik sa primesama ugljen-dioksida, ugljen-monoksida i neprerađenog metana) i vazduh za proizvodnju električne energije,
- sistem za kontrolu radnih parametara PEMFC (vlažnosti gasova, temperatura i pritisaka)
- sistem za upravljanje dobijenom energijom (DC/AC konvertori, izmenjivači toplote).

Najveće prednosti μ CHP sistema su visoka ukupna efikasnost (80-90 %), brzo postizanje radnih uslova (brzi start) i brzi odgovor sistema na zahteve potrošača za snabdevanje električnom energijom i toplotom, Tabela 2.

Tabela 2. Trenutni status μ CHP sistema [28]

| Status | 2011. god. |
|---|-----------------|
| Gorivo | Prirodni gas |
| Električna efikasnost | 34-40% |
| CHP efikasnost | 80-90% |
| Cena sistema od 5 kW | \$2,300-4000/kW |
| Vreme odgovora sistema (10-90% maksimalne snage) | 5 min |
| Vreme pokretanja sistema na 20°C | <30 min |
| Pad performansi cikliranjem | <2%/1,000 h |
| Radni vek | 12,000 h |

Iako je cena μ CHP sistema još uvek visoka, relativno niska cena prirodnog gasa čini da je cena električne energije, dobijene na ovaj način, niža od postojećih cena elektrodistribucionih mreža, Slika 16.

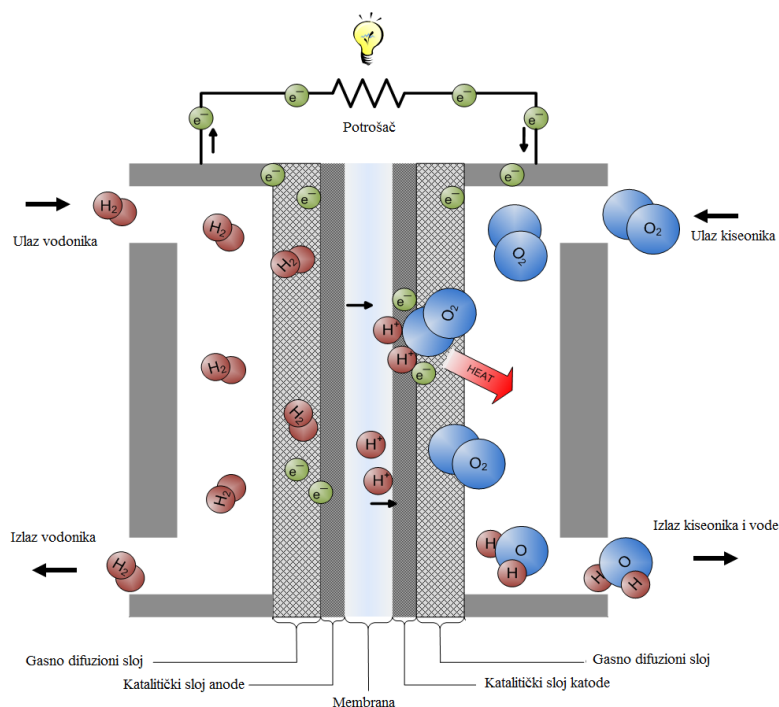


Slika 16. Cena energije dobijene na različite načine (Izvor: Green Econometrics)

Značajna je i činjenica da μ CHP sistemi proizvode mnogo manje gasova koji su označeni kao zagađivači životne sredine [29].

2.4.1. Princip rada PEM gorivnih ćelija

Među različitim tipovima, PEM gorivne ćelije imaju najveću budućnost, i najviše istraživanja je posvećeno njima. Njihova najveće prednosti su visoka efikasnost, niže radne temperature i značajno manje dimenzije u odnosu na druge tipove gorivnih ćelija. Shematski, PEMFC se sastoji od nekoliko komponenti [29-31], Slika 17.



Slika 17. Shematski prikaz PEMFC

PEM gorivne ćelije koriste vodonik kao gorivo, koji se kroz gasno- difuzioni sloj (eng. gas diffusion layer, GDL) dovodi na katalitički sloj anode, na kojoj se oksiduje do protona i elektrona, prema reakciji:



Elektroni putuju kroz spoljašnje električno kolo, dok nastali proton prolazi kroz polimernu membranu, koja je propustljiva samo za protone (eng. proton exchange membrane, PEM). U isto vreme se kiseonik, kao oksidans, dovodi na katodu, gde kroz GDL stiže do katodnog katalitičkog sloja, gde reaguje sa protonima i elektronima dajući vodu, prema reakciji:



Ukupna reakcija u gorivnoj ćeliji je:



PEM gorivna ćelija se može klasifikovati kao elektrohemijski katalitički membranski reaktor. Kao što se vidi na shemi slike 15, protonski provodna membrana razdvaja anodu na kojoj dolazi do elektrokatalitičke oksidacije H_2 , od katode na kojoj dolazi do redukcije O_2 , respektivno.

Reakcija (3) je egzotermna, a toplota oslobođena formiranjem tečne vode u standardnim uslovima ($T = 298 \text{ K}$ i $P = 1 \text{ atm}$) iznosi 286,02 kJ/mol. U svakoj hemijskoj reakciji dolazi do promene entropije. Promena entropije, ΔS , predstavlja ireverzibilne gubitke prilikom konverzije energije. U idealnom slučaju elektrohemijske konverzije, kod gorivne ćelije, promena Gibbs-ove slobodne energije reakcije, ΔG , raspoloživa je kao korisna električna energija na temperaturi konverzije:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Imajući u vidu navedene uslove i koristeći tablične vrednosti entalpije formiranja, ΔH_f , i entropije formiranja, ΔS_f , za navedene učesnike reakcije, dobija se da je $\Delta G = -237,34$ kJ/mol. Razlika u energiji od 48,68 kJ/mol se prevodi u toplotu. U skladu sa ovim, maksimalna termodinamička efikasnost (teorijska efikasnost) gorivne ćelije, η_t , se definiše kao:

$$\eta_t = \Delta G / \Delta H \quad (5)$$

i iznosi 83%. Teorijski napon vodonične ćelije ili ravnotežni napon, ε_r , je po definiciji:

$$\varepsilon_r = -\Delta G^0 / nF \quad (6)$$

gde je n broj razmenjenih elektrona po molekulu vodonika i iznosi 2, F je Faradejeva konstanta i iznosi 96 485 C/mol. Zamenom ovih vrednosti u prethodnu jednačinu dobija se da je ravnotežni napon vodonične gorivne ćelije u standardnim uslovima, ε^0 , jednak 1,23 V [32-34].

Sa druge strane, reakcije (1) i (2) su prostorno razdvojene elektrohemijske reakcije oksidacije vodonika (eng. Hydrogen Oxidation Reaction, HOR) i redukcije kiseonika (eng. Oxygen Reduction Reaction, ORR), a ravnotežni potencijal ukupne reakcije (3) definisan je Nernstovom jednačinom:

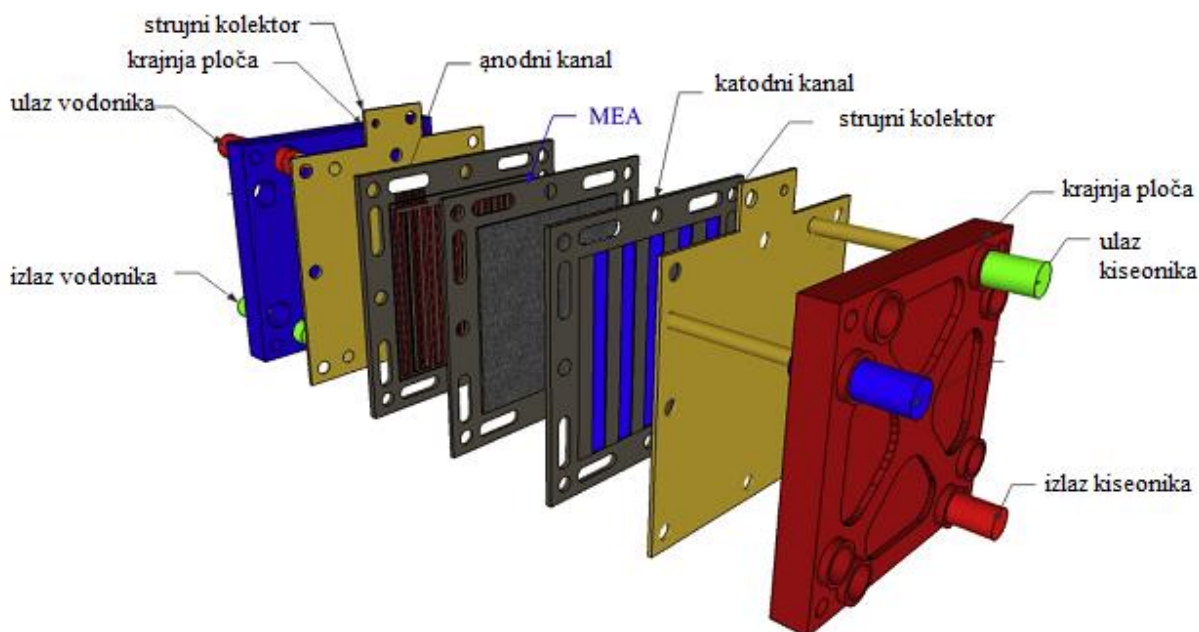
$$\varepsilon_r = \varepsilon^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (7)$$

gde je n broj elektrona uključenih u reakciju, F je Faradejeva konstanta, R je univerzalna gasna konstanta (8,314 J/K mol), T je temperatura. Nernstova jednačina daje vezu između standardnog potencijala ε^o (na 1 atm i 25 °C) i teorijskog ravnotežnog potencijala ε_r , odnosno napona otvorenog kola pod datim uslovima temperature i parcijalnih pritisaka reaktanata i proizvoda reakcije. ε^o za PEM gorivnu ćeliju je 1,23 V, ako se kao produkt reakcije (3) dobija tečna voda, ili 1,18 V ako je produkt voda u gasovitom stanju.

2.4.2. Komponente PEM gorivnih ćelija

Jednostavan principa rada čini i konstrukciju PEM gorivnih ćelija jednostavnom. Glavne komponente jedinične PEM gorivne ćelije (Slika 18) čine:

- strujni kolektori
- grafitne monopolarne ploče sa kanalima za prolaz gasova
- membransko-elektrodni sklop, MEA (eng. membrane electrode assembly)



Slika 18. Komponente jedinične PEMFC

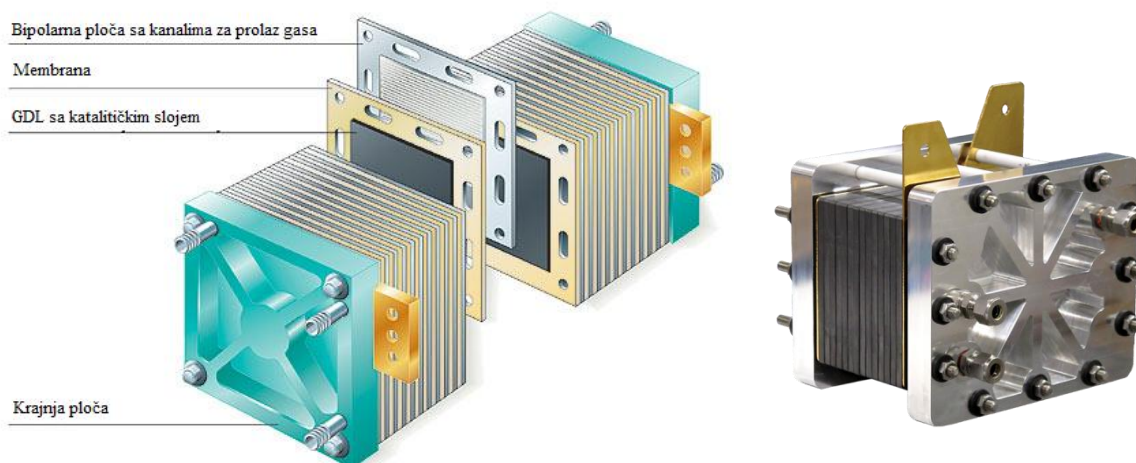
Srce ovakve jedinične PEMFC čini MEA od čijih dimenzija zavisi dobijena struja, čije vrednosti se kreću od $0.5-2 \text{ A/cm}^2$, kada se koriste čist vodonik i kiseonik. MEA je sačinjen od gasno difuzionog sloja (eng. gas diffusion layer, GDL), katalitičkog sloja, koji je odgovoran za elektrohemijske reakcije na anodi i katodi, i membrane koja je propustljiva samo za protone (PEM), Slika 19.



Slika 19. Izgled membransko-elektrodnog sklopa, MEA

GDL obezbeđuje ravnomeran prolaz gasova do katalitičkog sloja, a u isto vreme je elektroprovodan materijal koji elektrone oslobođene u toku elektrohemijskih reakcija provodi do spoljašnjeg električnog kola. GDL je porozan i tanak (do $100 \mu\text{m}$) ugljenični materijal dobijen u formi lista ili rolne (AvCarb, Sigracet i sl.). Zbog svojih odličnih katalitičkih osobina za elektrodne reakcije oksidacije vodonika i redukcije kiseonika platina je katalizator koji se komercijalno upotrebljava u PEMFC. Protonski provodna membrana je polimerna membrana koja obezbeđuje prolaz protona nastalog na anodi do katodnog sloja, gde se formira voda, dok je u isto vreme nepropustljiva za gasoviti vodonik i kiseonik. U zavisnosti od primene i radnih temperatura, membrane su najčešće modifikacije poli-tetrafluoroetilen-sulfonske kiseline (Du Pont-Nafion, Gore, Dow, i sl.) [35].

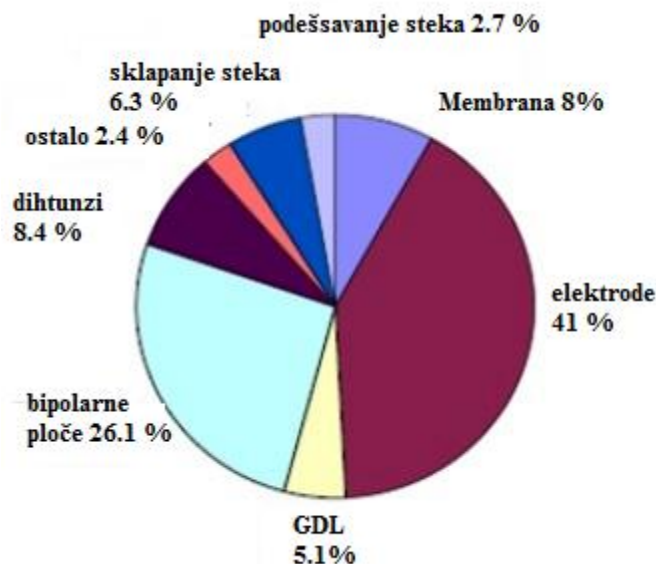
Jedinične PEMFC nemaju primenu, s obzirom na nizak radni napon pri većim strujama koje se mogu dobiti. Zato se ovakve ćelije (jedinični izvori struje) vezuju u serijsku vezu prema potrebi, od nekoliko do stotinak MEA. Serijski vezane jedinične ćelije se nazivaju stekovima PEM gorivnih ćelija (eng. PEMFC stack) [36], Slika 20.



Slika 20. Shema i izgled komercijalnog steka PEMFC

U zavisnosti od namene stekovi PEMFC se dizajniraju i prave do 100 W za mobilne uređaje, do 10 kW za μ CHP sisteme i do 100 kW za napajanje motora automobila i transportnih mašina.

Iako su PEMFC stekovi jednostavne konstrukcije, njihova široka primena još uvek je uslovljena visokim cenama komponenti koje se koriste za sklapanje, Slika 21.

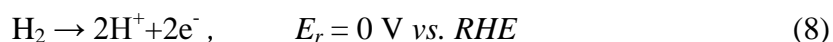
Slika 21. Cene komponenti PEMFC steka od 65 kW sa 0.15 mg/cm²Pt

Najveći doprinos ceni PEMFC steka čine MEA sa oko 54 % i bipolarne ploče sa oko 26%. MEA je sklop GDL, membrane i platinskog katalizatora, čije čak i male količine od 0.5-4 mg/cm² po jednom MEA doprinose oko 41% ceni steka PEMFC. Visoka cena platine,

ograničeni prirodni resursi i niska tolerancija na prisustvo nečistoća u gorivu, sa jedne strane ograničavaju široku primenu PEMFC, a sa druge predstavljaju veliki izazov u razvoju novih katalizatora [37, 38].

2.5. Reakcija oksidacije vodonika-mehanizam i kinetika

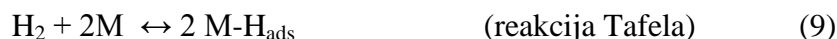
Reakcija oksidacije vodonika, HOR, je jedna od najviše ispitivanih elektrohemijskih reakcija, i osim što služi kao model za druge elektrokatalitičke reakcije, ima praktičan značaj za neke elektrohemijske senzore i gorivne ćelije [39-43]. Ova reakcija se najviše ispituje u kiseloj sredini na platinskom katalizatoru, koji predstavlja čestice platine dispergovane na ugljeničnom nosaču velike specifične površine. Ukupna reakcija elektrohemijske oksidacije vodonika je:



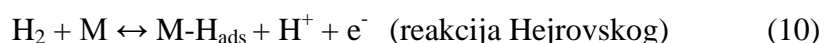
gde je *RHE* reverzibilna vodonična elektroda (eng. Reversible Hydrogen Electrode), čiji je elektrodni potencijal funkcija pH i u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu dat je sa $-0,059 \times \text{pH}$.

Opšte usvojeni mehanizam HOR reakcije je:

- reakcija hemijske adsorpcije (disocijativna adsorpcija)



- i/ili reakcija elektrohemijske adsorpcije (disocijativna jonizacija)



- a zatim razelektrisanje adsorbovanog vodoničnog jona



Pošto se reakcija oksidacije odigrava na potencijalima pozitivnijim od reverzibilnog vodoničnog potencijala, to bi adsorbovani intermedijer H_{ads} , koji se formira usled reakcija (9) ili (10), trebalo da bude ekvivalentan adsorbovanom vodoniku na podpotencijalima (eng. under potential deposition, UPD).

Dakle, HOR se može odvijati kroz Tafel-Folmerov ili Hejrovski-Folmerov mehanizam. U slučaju platinskog katalizatora, u kiseloj sredini, HOR se odvija kroz Tafel-Folmerov

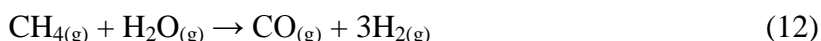
mehanizam, pri čemu je disocijativna adsorpcija molekula vodonika stupanj koji određuje samu brzinu HOR reakcije.

2.6 Katalizatori za HOR

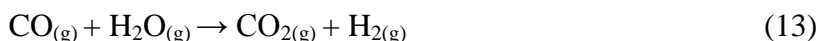
2.6.1. Platinski katalizator

Platinski katalizator dispergovan na česticama ugljenika velike specifične površine, označen sa Pt/C, je najčešće upotrebljavani anodni katalizator u PEM gorivnim ćelijama. Ovakav katalizator poseduje visoku elektrokatalitičku aktivnost za HOR, a velika specifična površina omogućava nanošenje katalizatora u tankom sloju na GDL anode. I drugi metali pokazuju visoke aktivnosti za elektrooksidaciju vodonika, ali kako se HOR odigrava u kiselj sredini, plemeniti metali pokazuju najveću stabilnost u smislu korozije ili pasivacije površine katalizatora [44-46]. Ovo je jedan od glavnih razloga upotrebe Pt/C kao anodnog katalizatora u PEM gorivnim ćelijama, uprkos visokoj ceni platine. Ipak, i pored svojih odličnih katalitičkih osobina kako za HOR, tako i za reakciju redukcije kiseonika, visoka cena i ograničenost prirodnih rezervi platine predstavljaju barijeru široj upotrebi PEMFC. Korak dalje u tehnološkom razvoju PEMFC je svakako razvoj novih neplatinskih katalizatora ili katalizatora sa niskim sadržajem platine [47, 48].

Čist vodonik je idealno gorivo za PEM gorivne ćelije, ali kako se vodonik u prirodi ne nalazi u slobodnom obliku, to se mora proizvoditi. Vodonik 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. Vodonik visoke čistoće (>99.995%) se može dobiti elektrolizom vode. Takođe značajno je redukovanje ili potpuno eliminisanje zagađenja životne sredine ako se za proces elektrolize koristi solarna energija, energija vetra ili vode, tj. energija takozvanih obnovljivih izvora. Cena vodonika dobijenog na ovaj način je još uvek visoka, a uslovljena je cenom električne energije potrebne za proces elektrolize. Danas se oko 50% vodonika za industrijske potrebe dobija reformingom prirodnog gasa vodenom parom:



Ovako dobijena smeša sadrži značajne količine CO, pa se u sledećem koraku ugljenmonoksid potpuno oksiduje:



Gasna smeša dobijena procesom reforminga prirodnog gasa se naziva reformat i sadrži oko 75 % H₂, < 1% CO, od 10-25% CO₂, kao i par procenata neizreagovanog CH₄.

Poznato je da se ugljen-monoksid ponaša kao katalitički otrov platinskog katalizatora, jer se CO hemisorbuje na površini platine, čime se smanjuje broj aktivnih centara na površini katalizatora, koji su potrebni za disocijaciju molekuskog vodonika [49]. Ispitivanjem adsorpcije CO i njegovog uticaja na kinetiku HOR na platinskom katalizatoru, utvrđeno je da se maksimalna pokrivenost postiže čak i pri koncentracijama od 10 ppm CO.

Adsorpcija CO na platinskom katalizatoru se odigrava po reakciji:



pri čemu se istovremeno odigrava paralelna reakcija:



Reakcije (14) i (15) se odigravaju paralelno sa elementarnim stupnjem adsorptivne disocijacije molekula H₂ na Pt, reakcija (9), koja zahteva dva aktivna centra. Predložen je model po kome su adsorbovani molekuli CO linearno vezani na površini Pt, što dovodi do potpune izolacije aktivnih mesta Pt za reakciju (9) [50-54].

Komercijalno dostupni Pt/C katalizator ima dva suštinska nedostatka kada se koristi kao anodni katalizator u PEMFC:

- visoka cena i ograničeni prirodni resursi
- niska tolerancija na primese ugljen-monoksida u vodoniku.

Ovi problemi zahtevaju nalaženje optimalnog rešenja u trouglu performanse-dugotrajnost-cena PEMFC. Jedan od načina je povišenje radne temperature PEMFC, čime se povećava brzina elektrodnih reakcija, a istovremeno smanjuje uticaj CO na Pt katalizator. Na temperaturama višim od 150°C, uticaj ugljen-monoksida na katalitičku aktivnost Pt/C katalizatora je zanemarljiv, ali povišena temperatura zahteva i drugi tip membrane, jer najčešće korišćena Nafionska membrana zahteva i visoku hidratisanost. PEMFC koje koriste Nafionsku membranu mogu nesmetano da rade na temperaturama do 90°C.

2.6.2. Bifunkcionalni katalizatori

Da bi se snizila cena korišćenog katalizatora i povećala tolerancija na CO, mnogo istraživanja je posvećeno pripremi tzv. bifunkcionalnih katalizatora, koji istovremeno omogućuju prisustvo aktivnih mesta za oksidaciju CO i disocijativnu adsorpciju molekula H₂.

Glavna odlika ovih katalizatora je smanjenje sadržaja platine, legiranjem sa nekim metalom (Ru, Sn, Mo, W, Re, Rh i sl.) [55-61]. Ovakvi katalizatori spadaju u grupu platinskih katalizatora, PGM (eng. platinum group metals).

Legiranjem platine sa rutenijumom dobijen je katalizator koji pokazuje najveću toleranciju na primese ugljen-monoksida u vodoniku [62-65]. Elektrokatalitička aktivnost Pt-Ru katalizatora za HOR u čistom vodoniku je niža u odnosu na Pt katalizator. Takođe, hemijska i elektrohemijska stabilnost ovakvog katalizatora su niže od platinskog katalizatora, jer je legura sklona rastvaranju na visokim potencijalima u kiseloj sredini [66-68]. Zahvaljujući činjenici da je brzina HOR na česticama Pt veoma visoka čak i legura Pt-Ru sa visokim sadržajem Ru na površini, pokazuje dovoljnu aktivnost za HOR, za praktičnu upotrebu. Sa druge strane, Ru katalizator je veoma aktivan za elektrooksidaciju CO, što legiranje Pt i Ru sa visokim sadržajem Ru (do 50%), čini dobrim katalizatorom za HOR u smeši H₂/CO do 2% ugljen-monoksida [65]. Kod legura Pt-Ru površinski adsorbovane OH grupe na Ru omogućuju oksidaciju CO, koji je linearno vezan za Pt. Sličan mehanizam oksidacije smeše H₂/CO važi i za Pt-Sn legure, s tim što su ovakve legure nestabilne na povišenim temperaturama [51].

Legiranje platine sa paladijumom daje bifunkcionalni katalizator koji pokazuje visoku stabilnost, i katalitičku aktivnost za HOR uporedivu sa komercijalnim platinskim katalizatorom [69-72]. Ovakav katalizator pokazuje bolju toleranciju na ugljen-monoksid nego čist platinski ili paladijumski katalizator. Poboljšana aktivnost za oksidaciju u smeši H₂/CO je posledica slabije adsorpcije CO na površini katalizatora.

Neka istraživanja su pokazala da su nanočestične legure Pt-W izuzetno aktivne za HOR i da pokazuju značajno višu toleranciju na CO od Pt i Pt-Ru katalizatora, što je objašnjeno slabljenjem veze CO_{ads} na površinskim česticama platine.

2.6.3. Nosači katalizatora

Danas su najviše korišćeni katalizatori na bazi platine, koja je naneta na porozne provodne materijale koji imaju visoku specifičnu površinu, i nazivaju se nosačima katalizatora. Ovo je jedan od načina kojim se može postići smanjenje količine platine u anodnom katalizatoru PEMFC, uz zadržavanje performansi i istovremeno poboljšanje tolerancije na primese CO u vodoniku. Nosači katalizatora su neophodni da bi se postigla visoka disperzija nanočestica Pt na površini, što je preduslov postizanja visoke

elektrokatalitičke aktivnosti katalizatora. Takođe, operativna dugotrajnost katalizatora za PEMFC je uslovljena stabilnošću korišćenog nosača.

Da bi se uspešno koristili u PEMFC, nosači katalizatora moraju ispuniti nekoliko zahteva [73, 74]:

- visoka specifična površina za postizanje visoke disperzije nanočestica katalizatora
- niska reaktivnost pri radu sa suvim i vlažnim gasovima, u uslovima rada PEMFC na temperaturama do 150°C
- visoka elektrohemijska stabilnost
- visoka provodljivost
- jednostavnost recikliranja iskorišćenog katalizatora.

Takođe, poželjno je da nosač katalizatora interaguje sa česticama metala, čime se povećava katalitička aktivnost.

Ugljenik (komercijalno dostupan kao Cabot, Ketjen black i slično) je najčešći izbor za nosač nanočestica Pt, zbog velike specifične površine, visoke provodljivosti i porozne strukture. Ovakav nosač katalizatora podleže oksidaciji tokom dužeg rada gorivnih ćelija, dovodeći do promena u raspodeli nanočestica Pt na površini i stvaranja aglomerata čestica Pt i sinterovanja, što dovodi do smanjenja katalitičke aktivnosti i pada performansi gorivnih ćelija. Načestće korišćeni ugljenični nosač je Vulcan XC72R, koji ima specifičnu površinu od 250 m²/g i veličinu čestica < 50 nm.

Brojna istraživanja su posvećena pripremi različitih tipova nosača, koji mogu biti modifikovani ugljenični nosači (ugljenične nanocevi, nanovlakna i mezoporozni ugljenični materijali), provodni dopirani dijamanti, provodni oksidi ili karbidi metala.

2.6.3.1. Ugljenične nanocevi i nanovlakna

Novi nanostrukturni ugljenični materijali, tipa nanocevi i nanovlakna (eng. carbon nanotubes, CNT, i carbon nanofibers, CNF) su pogodni kao nosači katalizatora za PEMFC zbog svoje specifične strukture i osobina [75-81].

Ugljenične nanocevi, CNT, imaju nekoliko prednosti u odnosu na komercijalni ugljenični nosač:

- specifična struktura i električne osobine daju visoku električnu provodljivost i specifičnu interakciju sa česticama Pt (delokalizovani π -elektroni interaguju sa valentinim d-elektronima Pt) povećavajući elektrokatalitičku aktivnost,

- CNT sadrže manje nečistoća od npr. Vulcana XC72, koji može imati značajne količine organosulfatnih ostataka, koji se mogu ponašati kao katalitički otrov za Pt katalizator,
- CNT nemaju pukotine kao ugljenični nosači, zbog kojih deponovani Pt katalizator gubi aktivnost
- korišćenje CNT i CNF nosača omogućava dobijanje usmerenog katalitičkog sloja u PEMFC elektrodama, čime se poboljšava prenos mase i elektrona, tj. poboljšavaju se performanse PEMFC.

Elektrokatalitičke osobine Pt na nosačima tipa CNT ili CNF su veoma zavisne od same strukture ovih materijala. CNT i CNF mogu imati strukturu nanocevi jednostrukih zidova, SWCNT (eng. single wall CNT) [82, 83], nanocevi dvostrukih zidova, DWCNT (eng. double wall CNT) [84], nanocevi višestrukih zidova, MWCNT (eng. multi-wall CNT) [85, 86], nano vlakna sa šupljinama, MWCNT/CNF [87], nanovlakna poput "riblje kosti" (eng. fish-bone CNF) [88], i sl. Platinski katalizator deponovan na ovakve nosače pokazuje najveću katalitičku aktivnost u slučaju SWCNT nosača, zbog manjih dimenzija, a posledično zbog veće specifične površine koja omogućuje bolju disperziju i iskorišćenost Pt čestica na nosaču [89]. Dugotrajnost platinskog katalizatora na CNT nosačima je veća od dugotrajnosti komercijalnog Pt/C katalizatora. Ovakva poboljšana dugotrajnost Pt/CNT katalizatora posledica je većeg otpora na koroziju CNT nosača, kao i specifične interakcije čestica Pt i CNT nosača [90, 91]. Ovakvi CNT nosači mogu sadržati i atome azota u svojoj strukturi, NCNT (eng. nitrogen containing CNT), i uspešno se mogu koristiti kao nosači Pt katalizatora u PEMFC [92].

2.6.3.2. Mezoporozni ugljenični materijali

Mezoporozni ugljenični materijali su materijali koji imaju visoke specifične površine (do 1000 m²/g) i poseduju pore veličina od 2-50 nm. Ovi materijali mogu imati različitu strukturu:

- uređenu mezoporoznu strukturu, OMC (eng. ordered mesoporous carbon)
- neuređenu strukturu, DOMC (eng. disordered mesoporous carbon)

Iako DOMC pokazuju postojanje pora, njihova neuređena struktura znači da su te pore nepravilno povezane, što smanjuje električnu provodljivost materijala i nepravilnu raspodelu pora. OMC su pogodniji kao nosači Pt katalizatora, zbog visoke specifične površine, poboljšane električne provodljivosti i poboljšanog transporta mase [93-95]. Upravo ovakva

uređena struktura OMC omogućava visoku i uniformnu disperziju čestica Pt ili legura Pt, i poboljšani transport mase zbog uređenosti pora, pa se ovakvi katalizatori mogu uspešno koristiti za izradu elektroda PEMFC [96].

2.6.3.3. Oksidi metala

Mnogi provodni ili poluprovodni oksidi su ispitivani kao nosači katalizatora ili kao sekundarni nosači za PEM gorivne ćelije, poput oksida titana (TiO_x) [97], oksida volframa (WO_x) [98], iridijuma (IrO_2) [99], antimona (SnO_2) [100], i sl. Ovi metalni oksidi pokazuju obećavajuća poboljšanja katalitičke aktivnosti i dugotrajnosti katalizatora u PEMFC. Provodni oksidi poput InO_2 i SnO_2 se mogu koristiti za direktnu depoziciju čestica Pt, dok se poluprovodni oksidi, poput WO_3 i TiO_2 , najčešće mešaju sa ugljenikom da bi se postigla odgovarajuća električna provodljivost. Ovi poluprovodni oksidi pokazuju poboljšanu otpornost na koroziju [101], što povećava dugotrajnost upotrebe katalizatora u PEMFC. Provodljivost ovih oksida se može poboljšati dopiranjem sa drugim metalnim jonima, pa se dobijaju nosači poput Ru- TiO_2 , Nb- TiO_2 . Platinski katalizatori na ovakvim nosačima pokazuju takođe i poboljšanje tolerancije na CO. Ipak, zbog poluprovodničkog karaktera ovakvi nosači smanjuju električnu provodljivost katalitičkog sloja elektroda PEM gorivnih ćelija, dajući niže performanse od ugljeničnih materijala.

2.6.3.4. Karbidi prelaznih metala

Karbidi prelaznih metala su u drugoj polovini XX veka dosta ispitivani za različite primene, od materijala korišćenih u metalurgiji do elektrokatalitičkih materijala. Opšte gledano, ovi karbidi poseduju visoku hemijsku i elektrohemijsku stabilnost, visoku tvrdoću, dobre električne provodljivosti, što ih čini dobrim kandidatima za nosače Pt katalizatora u PEMFC. Pored toga, neki od karbida prelaznih metala, poput WC [102-105], MoC [106], NiWC [107-109] pokazuju elektrokatalitičku aktivnost za HOR, pa su ispitivani i kao anodni katalizatori u PEMFC. Dakle, neki od ovih materijala imaju različitu ulogu; mogu služiti kao nosači katalizatora, ili kao neplemeniti katalizatori u gorivnim ćelijama.

Najviše ispitivanja posvećeno je volfram-karbidu. Karbidi volframa, WC i W_2C , spadaju među najtvrđe poznate karbide, sa temperaturom topljenja od oko 2800°C . Volfram-karbid, WC, se javlja u dve kristalne strukture: heksagonalni α -WC i kubični β -WC, i obe su

dobri električni provodnici. WC spada u grupu materijala u kojima atomi poput ugljenika zauzimaju intersticijalne pozicije u kristalnoj rešetki metala. Pokazano je da volfram-karbid [110] poseduje katalitičke osobine slične platini, zato što je elektronska struktura WC u blizini Fermijevog nivoa bliska elektronskoj strukturi platine. Volfram-karbid pokazuje visoku hemijsku stabilnost u kiselim sredinama, kao i dobru otpornost prema katalitičkim otrovima za reakcije u PEMFC [111]. Takođe, zahvaljujući svojoj specifičnoj elektronskoj strukturi, WC se smatra interaktivnim nosačem Pt katalizatora, ispoljavajući sinergijski efekat sa česticama Pt [112-114]. Stabilnost Pt katalizatora na nosaču od WC, Pt/WC je ispitivana elektrohemijским cikliranjem, i pokazano je da je pad katalitičke aktivnosti posle 30 oksidativnih ciklusa oko 20%, dok je komercijalni Pt/C katalizator izgubio aktivnost značajno pre. Oksidacijom nosača volfram-karbida nastaje tzv. core-shell struktura (eng. core-jezgro, shell-ljuska), pri čemu se površinski sloj čestica WC oksiduje do nestehiometrijskog oksida, WO_x , dok se oksidacijom ugljeničnog nosača dobijaju gasoviti CO i CO_2 , što dovodi do drastičnog pada performansi PEMFC. Ipak, ne postoje podaci o dugotrajnosti Pt/WC katalizatora u samoj PEM gorivnoj ćeliji, čime bi se dokazala tvrdnja o poboljšanoj dugotrajnosti katalizatora u odnosu na Pt/C. Pored ovoga, sama sinteza WC zahteva primene visokih temperatura (do 1000 °C), da bi se izbeglo dobijanje smeša WC sa W_2C ili nekim oksidom volframa. Specifična površina volfram-karbida je značajno niža od specifične površine ugljeničnih nosača, što utiče na raspodelu čestica Pt na površini nosača. Volfram-karbid ima gustinu od oko 15.7 g/cm³, što je značajno više od ugljeničnih nosača čija gustina varira od 1.7-1.9 g/cm³. Ovakva razlika u gustini nosača, iako WC dozvoljava korišćenje manjih količina Pt katalizatora, otežava nanošenje katalitičkog sloja na elektrode PEMFC.

2.6.4. Neplatinski katalizatori

Trenutna cena platine na tržištu od oko 49 \$/g pokazuje trend rasta u nekoliko zadnjih godina, a uslovljena je uglavnom ograničenom količinom u rudnim resursima i povećanom potražnjom. Priprema neplatinskih katalizatora za PEMFC je veliki izazov, jer takvi katalizatori moraju zadržati visoku elektrokatalitičku aktivnost za elektrodne reakcije u PEMFC, hemijsku stabilnost, dugotrajnost u realnim PEMFC sistemima, kao i visoku otpornost na nečistoće korišćenih gasova. U ovom odeljku će biti govora o neplatinskim katalizatorima koji se mogu koristiti kao anodni katalizatori za PEMFC, jer se različitim načinima pripreme dobija širok spektar katalizatora specifičnih za reakcije HOR ili ORR.

Sa izuzetkom platine, elektrokatalitička aktivnost paladijuma za HOR je najveća u odnosu na druge čiste metale. Takođe, dosta niža cena Pd (oko 24 \$/g), čini paladijum dobrim kandidatom za upotrebu kao anodnog katalizatora u PEMFC [115, 116]. Pokazano je da je katalitička aktivnost paladijumskog katalizatora na ugljeničnom nosaču, Pd/C, uporediva sa aktivnošću Pt/C katalizatora u kiselim rastvorima [117]. Ipak, testiranje u PEM gorivnim ćelijama Pd/C kao anodnog katalizatora dalo je aktivnosti koje su za red veličine niže od komercijalnog Pt/C katalizatora [118-120]. Legiranjem Pd sa zlatom dobijen je katalizator koji pokazuje nižu aktivnost za HOR, ali i poboljšanu toleranciju na CO, zbog slabije interakcije molekula CO sa Pd-Au katalizatorom [121,122]. PEM gorivna ćelija koja kao anodni katalizator koristi leguru Pd i Ni na nosaču od volfram-karbida pokazala je maksimalnu snagu od 0.23 W/cm^2 [123], što je jedna od najviših vrednosti u literaturi [124].

Značajna je i mogućnost upotrebe karbida i nitrda prelaznih metala kao anodnih katalizatora u PEM gorivnim ćelijama. Najznačajniji je svakako volfram-karbid, ali je njegova upotreba kao anodnog katalizatora u PEMFC dala oko 6% maksimalne snage koju daje jedinična PEMFC koristeći komercijalni Pt/C katalizator [125]. Anodni katalizatori u PEMFC kobalt-volfram-karbid i molibden-volfram-karbid na ugljeničnom nosaču, CoWC/C i MoWC/C su pokazali oko 14% i 11% maksimalne snage PEMFC koja koristi 20 masenih % Pt/C katalizator [125].

Legura iridijuma i vanadijuma na ugljeničnom nosaču, Ir-V/C, koja sadrži 40 % masenih Ir i 10 % masenih V, je ispitivana kao anodni katalizator jedinične PEMFC, i dobijena je masimalna snaga od 1 W/cm^2 , uz neznatan pad performansi nakon 100h rada [126]. Osim dobre aktivnosti za HOR legiranjem Ir i V sa Mo na ugljeničnom nosaču, da bi se dobio Ir(40%)-V(10%)-Mo(10%)/C, takođe se poboljšava i tolerancija na CO u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator [127].

2.7. Elektrohemijske metode ispitivanja katalizatora za PEMFC

Katalizatori za PEMFC moraju, osim dobre elektrokatalitičke aktivnosti za elektrodne reakcije, posedovati i odličnu električnu provodljivost, visoku specifičnu površinu i poroznost za prolaz gasova, kao i visoku stabilnost u kiseloj sredini i radnim uslovima PEMFC. Ispitivanje katalizatora zahteva širok spektar fizičko-hemijskih metoda, od metoda elektrohemije za ispitivanje katalitičke aktivnosti za HOR ili ORR, i metoda strukturno-

morfološke karakterizacije, za ispitivanje sastava, strukture i površinskih osobina. Elektrohemijske metode se grubo mogu podeliti na:

- *ex-situ*, gde spadaju klasične metode poput ciklične voltametrije i voltametrije na rotirajućoj disk elektrodi, kao i half-cell (eng. half-cell- polućelija) metoda formiranja gasno-difuzione elektrode

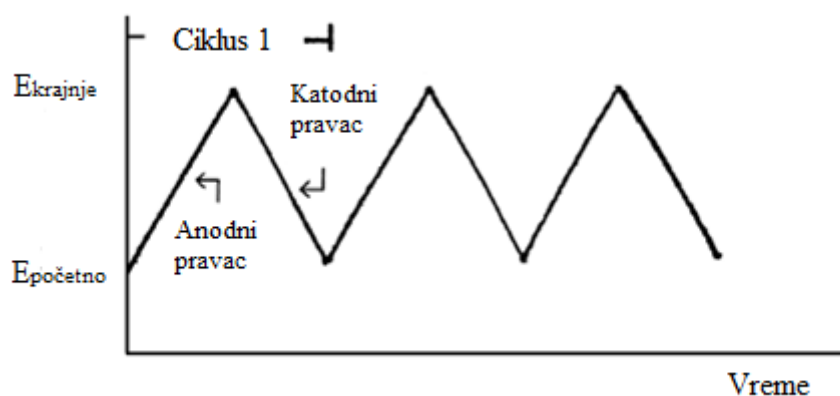
- *in-situ*, merenja strujno-naponske karakteristike PEMFC, kao i elektrohemijka impedansna spektroskopija.

Osnovne razlike između ovih metoda su jednostavnost merenja i pripreme elektrode. U metodama ciklične voltametrije i voltametrije na rotirajućoj disk elektrodi, RDE, na elektrodu se nanosi tanak film ispitivanog katalizatora, dok se za half-cell merenja pravi gasno-difuziona elektroda kao polovina MEA. *In-situ* metode zahtevaju sklapanje celog MEA, a osim teže pripreme, i dobijeni rezultati predstavljaju doprinose više efekata, od elektrodnih reakcija na anodi i katodi, do provodljivosti/propustljivosti membrane i omskih otpora GDL.

2.7.1. Ciklična voltametrija i voltametrija na RDE

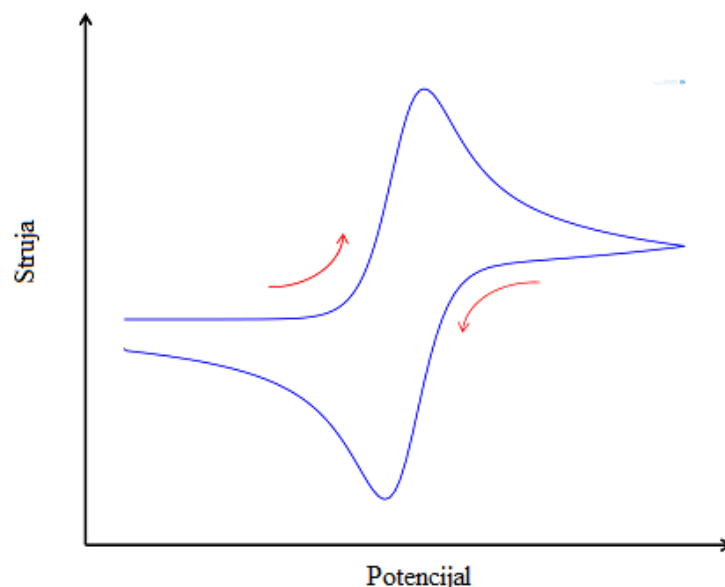
Ciklična voltametrija je najčešće korišćena tehnika za ispitivanje elektrohemijskih reakcija. Ovom tehnikom se veoma brzo mogu dobiti informacije o termodinamici oksido-redukcionih procesa, kinetici heterogenih reakcija sa prenosom elektrona ili o adsorpcionim procesima.

Ciklična voltametrija se sastoji u linearnoj promeni potencijala radne elektrode po shemi na Slici 22. Ukoliko je potrebno, skeniranje potencijala se može vršiti više puta.



Slika 22. Shema zadavanja potencijala u cikličnoj voltametriji

Potenciostat meri strujni odgovor radne elektrode, a dobijeni dijagram se naziva ciklični voltamogram [128], Slika 23.



Slika 23. Tipični izgled ciklovoltamograma za reakciju $R \leftrightarrow O + ne^-$

Tokom direktne polarizacije u anodnom smeru redukovane vrste, R , pod uslovom da se u rastvoru ne nalazi oksidovana vrsta, O , po dostizanju finalnog anodnog potencijala, prielektrodni sloj elektrolita je obogaćen oksidovanom vrstom, u skladu sa Nernstovom jednačinom:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (16)$$

gde je E ravnotežni elektrodni potencijal, E^0 standardni elektrodni potencijal, R univerzalna gasna konstanta, n broj izmenjenih elektrona, F Faradejeva konstanta, a C_O i C_R koncentracije oksidovane, odnosno redukovane vrste. Prilikom reversne polarizacije, na određenom potencijalu, karakterističnom za dati redoks par, dolazi do redukcije oksidovane vrste, što se manifestuje prelaskom struje iz pozitivne u negativnu. Maksimalna gustina struje, j_p (A/cm^2) (eng. peak current density), za reverzibilni par na 25 °C data je Randles-Ševčikovom jednačinom [129]:

$$j_p = 2.69 * 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * D_R^{\frac{1}{2}} C_R * v^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

gde je D_R difuzioni koeficijent redukovane vrste, a v brzina polarizacije.

Kriva struja-potencijal registrovana tokom reversne polarizacije slična je krivoj registrovanoj tokom direktne polarizacije. Za reverzibilan proces, rastojanje pikova po osi potencijala je:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} (V) \quad (18)$$

i nezavisno je od brzine polarizacije.

Elektrodne reakcije u PEMFC sadrže adsorpciono/desorpcioni stupanj, koji se može pratiti cikličnom voltametrijom. Postoje dva osnovna kriterijuma po kojima se ciklovoltamogrami adsorpciono/desorpcionih procesa razlikuju od ciklovoltamograma faradejskih procesa, a to su zavisnost strujnog maksimuma od brzine polarizacije, i stepen simetričnosti katodnog i anodnog maksimuma. Adsorpciono/desorpcioni stupanj je nefaradejski proces, analogan punjenju kondenzatora, a struja koja prati ovaj proces je kapacitivna struja, j_c (A/cm^2):

$$j_c = \left(\frac{E_i}{R_e} - v \cdot C_{dl} \right) e^{-\frac{t}{R_e \cdot C_{dl}}} + v \cdot C_{dl} \quad (19)$$

gde je E_i primenjeni početni potencijal, C_{dl} kapacitet dvojnog električnog sloja, R_e otpor elektrolita, a t vreme. Prvi član ove jednačine se brzo gubi sa vremenom, pa je kapacitivna struja srazmerna brzini polarizacije. Pošto su produkti adsorpcionog procesa vezani za elektrodu, obrtanjem smera polarizacije proces se odvija na isti način, pa su odgovarajuća katodna i anodna struja simetrične. Ako se adsorpcioni proces odvija tako da se deo produkata izmene elektrona adsorbuje, a drugi direktno odlazi u rastvor, ciklovoltamogram pokazuje pojavu pred-pika. Ova pojava se naziva izdvajanjem produkata na podpotencijalima (eng. under potential deposition, UPD).

Katalizatori za PEM gorivne ćelije najčešće se ispituju na elektrodama napravljenim nanošenjem tankog sloja ispitivanog materijala na rotirajuću disk elektrodu, RDE. RDE je cilindrična elektroda izolovana sa strane izolacionom masom tako da joj je samo kružni poprečni presek (disk), koji može biti od Pt, Au ili staklastog ugljenika, izložen elektrolitu, Slika 24.



Slika 24. Tipični izgled RDE sa Au vrhom

Ovakav vrh elektrode se pomoću motora dovodi u stanje rotacije, tako da rotirajući disk izaziva uređeno kretanje elektrolita u prielektrodnom sloju. Mešanje elektrolita utiče na debljinu difuzionog sloja, δ , u blizini RDE:

$$\delta = 1.61D^{\frac{1}{3}} * \nu^{\frac{1}{6}} * \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (20)$$

gde je ν kinematička viskoznost, a ω ugaona brzina rotacije.

Grafična difuziona struja (j_l), izvedena iz Batler-Folmerove jednačine za slučaj kada su prenos mase i elektrona spori stupnjevi reakcije data je sa:

$$j_l = nFD \frac{C^*}{\delta} \quad (21)$$

gde je C^* koncentracija date vrste u dubini elektrolita.

Uvrštavanjem jednačine (20) u (21) dobija se Levičeva jednačina [130]:

$$j_l = 0.62nFD^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} C^* \quad (22)$$

Ova jednačina pokazuje da se na veličinu granične difuzione struje može uticati ne samo koncentracijom reaktanata, već i brzinom rotacije RDE. U slučaju negrafične struje, važi izraz:

$$j = 0.62nFD^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} (C^* - C_{x=0}) \quad (23)$$

gde je $C_{x=0}$ koncentracija date vrste u blizini elektrode. Za reakciju $O + ne \leftrightarrow R$ se preuređivanjem dobija:

$$j_c = j_{l,c} \left(\frac{C_O^* - C_{O(x=0)}}{C_O^*} \right) \quad (24)$$

$$j_a = j_{l,a} \left(\frac{C_R^* - C_{R(x=0)}}{C_R^*} \right) \quad (25)$$

Brzina elektrodne reakcije je data jednačinom:

$$j(E) = nF(k_a C_R - k_c C_O) \quad (26)$$

i zavisna je od potencijala posredstvom konstanti brzina k_a i k_c .

Za kvazireverzibilnu jednostepenu reakciju, u kojoj prenos mase i prenos naelektrisanja određuju kinetiku, struja je data jednačinom:

$$j = nFk_c C_O^* \left(1 - \frac{j}{j_{l,c}} \right) \quad (27)$$

Preuređivanjem se dobija Kutecki-Levičeva jednačina [130]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_{l,c}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFD_o \frac{2}{3} \omega^{\frac{1}{2}} \nu^{-\frac{1}{6}} C_O^*} \quad (28)$$

gde j_k predstavlja struju u odsustvu ograničenja prenosa mase, odnosno kinetičku struju:

$$j_k = nFk_c C_O^* \quad (29)$$

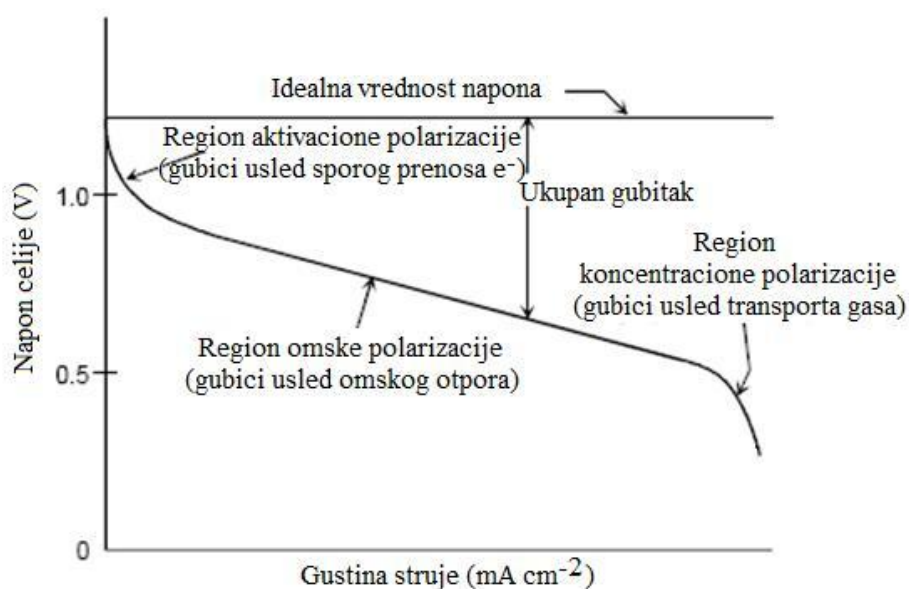
Crtanjem grafika $1/j = f(1/\omega^{1/2})$ se za određenu vrednost potencijala dobija linearna zavisnost, a za vrednost $1/\omega^{1/2}=0$ se očitava vrednost kinetičke struje. Određivanje j_k za različite potencijale omogućava određivanje kinetičkih parametara, k , i omogućava procenu specifične elektrokatalitičke aktivnosti (A/g) ispitivanog katalizatora za datu reakciju.

U praksi se tanak film katalizatora nanosi na RDE, pa se u kiselom rastvoru, zadajući potencijal malom brzinom polarizacije u određenom opsegu snime voltametrijske krive za različite brzine rotacije RDE. Povoljna osobina ove metode je što kapacitivne osobine dvojnog električnog sloja ne utiču na izgled voltametrijske krive, zbog male brzine polarizacije [131].

2.7.2. Strujno-naponska karakteristika PEMFC

Performansa gorivne ćelije (uobičajen naziv za strujno-naponsku karakteristiku gorivne ćelije ali i za njena ostala svojstva, u širem značenju) predstavlja izmereni napon u funkciji struje izmerene u spoljnom kolu, zavisi od sveukupnog učinka serije sukcesivnih procesa unutar ćelije, a to su: transport mase kroz anodni deo, disocijacija, površinske reakcije razdvajanja naelektrisanja na anodi, protonski protok kroz membranu, površinske reakcije na katodi i transport mase kroz katodni deo [29].

Polarizaciona kriva predstavlja najvažniju karakteristiku gorivne ćelije. Ona je i uobičajen način karakterisanja gorivne ćelije i zavisi od brojnih faktora kao što su: sadržaj i struktura katalitičkog sloja, debljina membrane i njena hidratisanost, dizajn ploča za protok gasa, radni uslovi (temperatura, pritisak, vlažnost itd) i ujednačenost uslova duž cele aktivne površine. Polarizaciona kriva prikazuje potencijal ćelije u odnosu na gustinu struje [132]. Performansa gorivne ćelije je okarakterisana njenom polarizacionom krivom koja pokazuje različite gubitke ćelije u funkciji radne struje. Na polarizacionoj krivi potencijal otvorenog kola je uvek niži od idealnog potencijala ćelije. Povećanje struje u ćeliji takođe podrazumeva pad njenog napona. Na Slici 25 su prikazane tipične vrednosti ovih gubitaka i rezultujuća polarizaciona kriva.



Slika 25. Strujno-naponska karakteristika gorivne ćelije

Dakle, polarizaciona kriva će uvek prikazivati napon otvorenog kola, OCV (eng. open circuit voltage), koji je niži od idealnog termodinamičkog napona ćelije (ε_r , jednačina 7). Ovaj pad napona je povezan sa različitim efektima koji utiču na brzinu uspostavljanja ravnotežnog stanja elektrohemijske reakcije: transport mase, kinetika elektrodne reakcije i otpor kretanja protona kroz membranu.

Polarizacionu krivu karakterišu tri oblasti:

- na niskim gustinama struje (oblast aktivacione polarizacije) napon ćelije oštro opada a većina ovih gubitaka je posledica spore kinetike reakcije redukcije kiseonika.

U slučaju elektrohemijske reakcije sa nadnaponom, η_{act} , u opsegu od 50 mV do 100 mV, η_{act} je opisan jednačinom u Tafelovom obliku [131, 132]:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{j}{j_0} \quad (30)$$

gde je α koeficijent transfera na elektrodi gde se odigrava reakcija, a j_0 je gustina struje izmene.

- na srednjim gustinama struje (oblast omskih gubitaka) gubitak napona usled omskog otpora postaje značajan, a rezultat je otpor protoku jona kroz elektrolit i otpor protoku elektrona kroz elektrodu. U ovoj oblasti se vidi da napon ćelije opada linearno sa gustinom struje, dok aktivacioni nadnapon dostiže relativno konstantnu vrednost. Omski gubici mogu biti predstavljeni jednačinom:

$$\eta_{ohm} = jR \quad (31)$$

gde je j gustina struje kroz ćeliju, a R je ukupni otpor ćelije koji obuhvata elektronski, jonski i kontakti otpor.

- na visokim gustinama struje (oblast koncentracione polarizacije) efekat transporta mase dominira usled transportnih ograničenja koja postoje u poroznoj strukturi sloja za protok gasa i katalitičkog sloja, i pad napona ćelije je drastičan [132]. Kako se reaktant troši na elektrodi elektrohemijomskom reakcijom, javlja se pad potencijala usled nemogućnosti okružujućeg materijala da održi inicijalnu koncentraciju, pa tako dolazi do formiranja koncentracionog gradijenta. Nekoliko procesa može doprineti koncentracionalnoj polarizaciji: spora difuzija u gasnoj fazi u porama porozne elektrode, difuzija reaktanta/produkata kroz elektrolit do/od mesta odigravanja elektrohemijske

reakcije. Na praktičnim gustinama struje, spori transport reaktanata/produkata od/do mesta odigravanja elektrohemijske reakcije čini najveći doprinos koncentracionoju polarizaciji i može se izraziti reakcijom:

$$\eta_{\text{konc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (32)$$

gde je j_L granična struja.

Polarizaciona kriva uključuje niz opisanih veličina i data je sledećom formulom:

$$E_{\text{cell}} = E_{T,p} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) - jR \quad (33)$$

gde je $E_{T,p}$ reverzibilni napon ćelije na datoj temperaturi i pritisku. U ovom slučaju se pretpostavlja da su gubici na anodi zanemarljivi u odnosu na gubitke na katodi. Poređenjem podataka dobijenih merenjem sa jednačinom koja opisuje polarizacionu krivu mogu se dobiti podaci o parametrima krive kao što su: reverzibilni napon ćelije ($E_{T,p}$), otpor ćelije (R) ili granična struja (j_L) [131].

Polarizaciona kriva se obično dobija tako što merenje počinje na naponu otvorenog kola da bi se potom sa povećavanjem struje merenja vršila u odgovarajućim intervalima napona ili struje. Promene se mogu vršiti različitim brzinama koje se kreću od nekoliko sekundi (brze promene) do nekoliko minuta (spore promene) što ćeliji omogućava da se prilagodi radnim uslovima. Tokom rada moguće je kontrolisati protok reagujućih gasova. Ako je protok gasova dovoljno visok rad ćelije će se odvijati na visokim gustinama struje (brze promene), a moguća je i proporcionalna promena protoka gasova sa strujom (spore promene). Promena struje pre protoka gasova, međutim, može dovesti do nedostatka gasova u ćeliji i pada potencijala. Registrovanjem polarizacione krive u oba pravca, tj. pri rastućoj i opadajućoj struji, moguće je detektovati plavljenje ili sušenje gorivne ćelije što stvara probleme u njenom radu. Na ove fenomene ukazuje nepoklapanje polarizacionih kriva pri merenjima u oba pravca. Za karakterizaciju plavljenja ili problema sa optimizacijom upravljanja vodom u katodnom delu ćelije koristi se poređenje podataka iz polarizacionih krivih dobijenih pri radu ćelije sa vazduhom i čistim kiseonikom. Razlike u naponu nastaju usled različite koncentracije kiseonika na katalitičkoj površini i ako nema drugih efekata, ova razlika je skoro konstantna bez obzira na gustinu struje. Povećanje u razlici potencijala

između kiseonika i vazduha pri višim gustinama struje ukazuje na probleme ukupnog transporta [132].

2.7.3. Elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS) gorivnih ćelija

Elektrohemijaska impedansna spektroskopija (EIS) je direktna elektrohemijaska tehnika koja se koristi za proučavanje različitih elektrohemijaskih procesa uključenih u funkcionisanje PEM gorivnih ćelija [131]. S obzirom da su PEM ćelije izuzetno osetljive na bilo kakve promene koje se odvijaju unutar njih, EIS je izuzetno dijagnostičko sredstvo zahvaljujući svojoj neinvazivnosti. EIS tehnika se tradicionalno upotrebljava u određivanju kapaciteta dvojnog električnog sloja i u AC polarografiji (AC - alternating current, naizmjenična struja). Danas se ova tehnika primenjuje i u karakterizaciji električnih osobina materijala i površina elektroprovodnih elektroda. EIS tehnikom se kroz ćeliju propušta signal naizmjenične struje poznate amplitude i frekvencije, pri čemu se fazna promena i amplituda odgovora mere kao funkcija frekvencije. Ceo postupak je moguće ponoviti koristeći različite frekvencije [131]. Opseg frekvencija se obično kreće od 10^{-1} do 10^7 Hz sa modularnom voltažom od 5-30 mV [133,134].

AC napon poznate frekvencije ω i amplitude V_{AC} se zadaje oko vrednosti DC napona (direct current, jednosmerna struja), V_{DC} , u ćeliji:

$$V(t) = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (34)$$

Rezultujuća AC struja se meri i upoređuje sa dolaznim signalom.

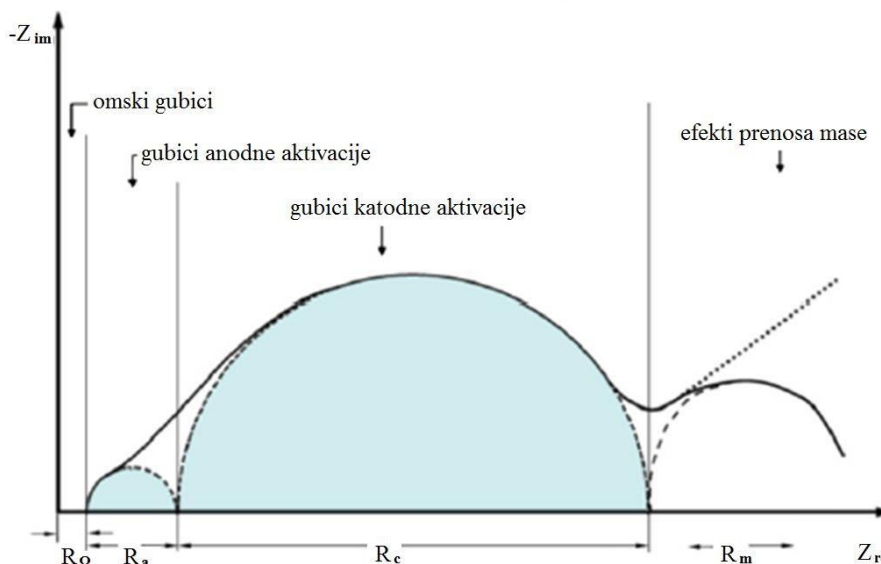
$$I(t) = I_{DC} + I_{AC} \sin(\omega t + \theta) \quad (35)$$

θ predstavlja razliku u fazi između primenjenog napona $V(t)$ i izmerene struje $I(t)$. Impedansa sistema $Z(\omega)$ je definisana kao odnos primenjenog napona, u domenu frekvencija $v(\omega)$, i izmerene struje $i(\omega)$:

$$Z(\omega) = \frac{v(\omega)}{i(\omega)} \quad (36)$$

Impedansa je kompleksan broj: $Z = Z' + iZ''$ i predstavlja otpor protoku elektrona ili struje, odnosno to je mera sposobnosti sistema da spreči protok struje, i može se izraziti preko ovako definisanog kompleksnog broja koji uključuje realnu (Z_{re}) i imaginarnu komponentu (Z_{im})

[134, 135]. Izmereni podaci o impedansi (frekvencija, Z_{re} i Z_{im}) se prikazuju u kompleksnoj ravni u dijagramima dva tipa: Nyquist/Argand-ov dijagram i Bode-ov dijagram. Nyquist-ov dijagram je grafički prikaz kompleksnih brojeva u Argand-ovoj ravni, gde x-osa predstavlja realni deo a y-osa predstavlja imaginarni deo kompleksnog broja, Slika 26.



Slika 26. Nyquist/Argand-ov prikaz tipičnog impedansnog spektra PEMFC

Eksperimentalni podaci o impedansi mogu biti simulirani fitovanjem nelinearnom metodom najmanjih kvadrata, a analiziraju se nakon pretpostavljanja ekvivalentnog kola koje predstavlja dinamičke strukture sistema, odnosno interpretiraju se upotrebom elemenata ekvivalentnih kola (tzv. modelovanje ekvivalentnog kola) [135]. Ekvivalentna kola se tradicionalno upotrebljavaju u modelovanju podataka AC impedanse. Ekvivalentno kolo je električno kolo sa istim impedansnim spektrom kao što je eksperimentalno dobijeni. Vrednosti i pozicija elementa kola u idealnom slučaju bi trebalo da predstavljaju fizičke osobine ispitivanog sistema ili pojave. Promene u vrednostima elemenata ovakvog kola doprinose razumevanju odgovora ispitivanog sistema.

EIS metoda se koristi za karakterizaciju jediničnih PEMFC, ali i PEMFC stekova. Generalno govoreći, zavisno od objekta koji se ispituje, EIS se može primenjivati *in-situ* (analiza pojedinačnih ćelija ili serijski vezanih ćelija) i *ex-situ* (karakterizacija materijala i komponenti koje ulaze u sastav ćelije).

2.8. Cilj rada

Naučni cilj istraživanja je da se sistematski ispita uticaj ugljeničnih i volfram-karbidnih nosača anodnih katalizatora baziranih na Pt, Pd, Pt-Pd i Pt-Ru, kao i neplatinskog anodnog katalizatora baziranog na Co, na karakteristike PEM gorivne ćelije. Priprema volfram-karbidnog nosača katalizatora i pomenutih anodnih katalizatora će omogućiti da se ispita kinetika reakcije oksidacije vodonika korišćenjem ciklične voltometrije i voltometrije na rotirajućem disku. Rezultati strukturno-morfoloških karakterizacija će biti korelisani sa elektrohemijskim merenjima, kako bi se dobio uvid u ponašanje sintetisanih katalizatora. Uticaj ugljen-monoksida, kao nečistoće u vodoniku, na kinetiku oksidacije vodonika na pripremljenim katalizatorima će biti procenjen elektrohemijskim merenjima. Ovi materijali će biti primenjeni i ispitani kao anodni katalizatori u PEMFC, koristeći jediničnu gorivnu ćeliju po konstrukciji Arbin Instruments-a i Paxitech-a. Određivanje strujno-naponskih karakteristika ovakvih PEMFC, pri različitim radnim uslovima, će omogućiti procenu mogućnosti zamene komercijalnog platinskog katalizatora katalizatorima razvijenim u ovom radu. Posebna pažnja će biti posvećena ispitivanju performansi PEMFC, koja kao gorivo koristi vodonik sa primesama ugljen-monoksida, na povišenim temperaturama, simulirajući tako uslove rada PEMFC u realnom μ CHP sistemu.

Informacije koje će na ovaj način biti dobijene doprineće boljem razumevanju uticaja prirode nosača anodnih katalizatora na (i) aktivnost, (ii) toleranciju na ugljen-monoksid i (iii) stabilnost anodnih katalizatora, sa posebnim naglaskom na prirodu interakcije između nosača i katalitičke komponente koja utiče na karakteristike (i)-(iii) i (iv) ponašanje ovih katalizatora u realnim PEM gorivnim ćelijama.

Ekperimentalni deo

3. Ekperimentalni deo

3.1. Priprema volfram-karbida

Postoji nekoliko metoda za pripremu volfram-karbida, koji se koristi kao nosač katalizatora, koje se razlikuju po korišćenim prekursorima i tehnikama sinteze. Jedan od načina je mehaničko mešanje volfram-oksida sa ugljenikom u kugličnom mlinu, nakon čega sledi hemijska redukcija [136]. Najčešće korišćeni prekursor je oksid volframa, koji se meša sa materijalima sa visokim sadržajem ugljenika, bilo u čvrstoj fazi, poput celuloze [137], ili gasovitim ugljovodonicima [138]. Nakon ovakvog mešanja sledi visokotemperaturni tretman ili u inertoj ili u redukujućoj atmosferi, na temperaturama od 600-1400 °C. Ganesan i saradnici su kao prekursor koristili amonijum-meta-volframat u sol-gel sintezi [139], a modifikovana procedura je korišćena u ovom radu.

Nanoprah volfram karbida je pripremljen polikondezacijom rezorcinola (čistoće 99%, Merck) i formaldehida (Fluka) u prisustvu cetil-trimetilamonijum bromida (CTAB) (Alfa Aesar). 6,2 g CTAB je rastvoreno u 20 ml dejonizovane vode (Millipore, 18 MΩ cm), pa je tom rastvoru dodato 4 g amonijum-metavolframata (Alfa Aesar), 1,13 g rezorcinola i 1,7 ml formaldehida u 10 ml H₂O. Rastvor je dekantovan u staklenu epruvetu, koja je zatvorena i ostavljena da stoji u sušnici 3 dana na 25°C, 1 dan na 50 °C i 3 dana na 85 °C. Tokom ove procedure rastvor se pretvorio u gel, od koga se pravi kriogel procesom liofilizacije. Dobijeni gel je uronjen u desetostruko veću zapreminu t-butanola 1 dan, i potom ispirano još dva puta t-butanolom, da bi se isprao višak vode iz gela. Gel je smrznut na – 30°C u zamrzivaču tokom 24 h, pa se zatim suši u liofilizatoru Modulyo Freeze Dryer System Edwards, England, koji ima visokovakumsku pumpu High Vacuum Pump E2M8 Edwards. Vakum tokom 24 h liofilizacije je bio oko 4 mbar. Dobijen je kriogel crvene boje koji je stavljen u visokotemperaturnu peć na temperaturi od 900 °C 1 h u struju argona. Dodatni visokotemperaturni tretman je bio na temperaturi od 950 °C u redukujućoj atmosferi H₂ tokom 2 h, da bi se eliminisao višak slobodnog ugljenika.

3.2. Priprema katalizatora na nosačima od volfram-karbida i ugljenika

Za pripremu katalizatora korišćeni su heksa-hloro platinska kiselina, H_2PtCl_6 (Merck), paladijum hlorid, $PdCl_2$ (Alfa Aesar) i rutenijum hlorid, $RuCl_3$ (Merck). Nosači katalizatora koji su korišćeni su pripremljeni nanoprah volfram-karbida, WC, i komercijalni ugljenični nosač Vulcan XC72R (Cabot). Redukcija jona metala na nosač katalizatora vršena je hemijskim putem na dva načina:

- direktnom redukcijom sa natrijum borhidridom u alkalnoj sredini i
- redukcijom pomoću etanola

Priprema katalizatora je vršena tako što su unapred proračunate količine hemikalija i nosača katalizatora za dobijanje 100 mg katalizatora. Sastav pripremljenih katalizatora je dat u Tabeli 3.

Tabela 3. Sastav i oznake pripremljenih katalizatora

| Nosač katalizatora | Deponovani metal | Maseni udeo metala | Oznaka katalizatora |
|--------------------|------------------|--------------------|---------------------|
| XC72R | Pd | 10 % Pd | Pd/C (10%) |
| | Pt, Pd | 5 % Pt, 5 % Pd | Pt-Pd/C (5-5%) |
| | Pt, Ru | 20% Pt, 10% Ru | Pt-Ru/C (20-10%) |
| WC | Pt | 10% Pt | Pt/WC (10%) |
| | | 20% Pt | Pt/WC (20%) |
| | | 40% Pt | Pt/WC (40%) |
| | Pt, Pd | 5 % Pt, 5 % Pd | Pt-Pd/WC (5-5%) |
| | Pd | 10% Pd | Pd/WC (10%) |
| | Pt, Ru | 20% Pt, 10% Ru | Pt-Ru/WC (20-10%) |

Redukcija natrijum borhidridom je korišćena je za pripremu Pt/WC, Pd/WC, Pt-Pd/WC, Pt-Pd/C i Pd/C katalizatora. Procedura je opisana niže.

Izmeri se potrebna količina nosača, koja se disperguje u alkalnom puferском rastvoru na pH 10 (10.7 ml 0.1 M rastvora NaOH + 50ml 0.05 M rastvora $NaHCO_3$), a zatim stavlja u

ultrazvučno kupatilo tokom 30 min. Da bi se dobio željeni maseni udeo metalnih jona na nosaču katalizatora, određene količine H_2PtCl_6 ili/i PdCl_2 se dodaju disperziji. Zatim se disperzija meša na magnetnoj mešalici 30 min. Nakon ovog vremena se disperziji dodaje 5 ml 0.1 M vodenog rastvora NaBH_4 kapljicu po kapljicu tokom 5 min, uz mešanje na magnetnoj mešalici, i meša još 30 min. Disperzija se cedi kroz filter papir (No 44), a zatim ispira sa najmanje dvostrukom zapreminom dejonizovane vode. Rastvor koji se cedi treba da bude bistar, ukazujući na uspešnu depoziciju metalnih jona na nosač. Zaostali prah se pažljivo spira sa filter papira u Petri šolju, i ostavlja u sušnici na $50\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h. Osušeni prah katalizatora se skida sa Petri šolje, a zatim usitnjava u keramičkom avanu.

Redukcija etanolom je korišćena za pripremu Pt-Ru katalizatora na nosačima WC i XC72R. Ovaj način pripreme bifunkcionalnog katalizatora je korišćen zbog slabijih redukcionih osobina etanola. Natijum borhidrid je jako redukciono sredstvo i redukuje jone Ru do atoma, što se manifestuje pojavom crnog koloidnog rastvora. Kako je cilj postići legiranje čestica Pt i Ru uz istovremeno deponovanje na nosač, bili su potrebni blaži redukциони uslovi. Izmerena količina nosača se sipa u erlenmajer sa 45 ml etanola, pa se ovoj suspenziji dodaju već rastvorene željene količine H_2PtCl_6 i RuCl_3 u 5 ml dejonizovane vode. Količine H_2PtCl_6 i RuCl_3 su birane tako da se dobije 2:1 maseni odnos Pt:Ru, a ukupno 30% masenih na nosaču katalizatora, Tabela 3. Suspenziji se dodaje još 80 ml etanola, i meša na magnetnoj mešalici 1h, a zatim prenosi u ultrazvučnu kadu 30 min, da bi se osigurala adsorpcija metalnih jona prekursora na nosač. Suspenzija se zagreva na $80\text{ }^\circ\text{C}$ uz refluks tokom 2h. Nakon ovoga se disperzija cedi kroz filter papir (No 44), a zatim ispira sa najmanje dvostrukom zapreminom dejonizovane vode. Rastvor koji se cedi treba da bude bistar, ukazujući na uspešnu depoziciju metalnih jona na nosač. Zaostali prah se pažljivo spira sa filter papira u Petri šolju, i ostavlja u sušnici na $50\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h. Osušeni prah katalizatora se skida sa Petri šolje, a zatim usitnjava u keramičkom avanu.

Pored pripremljenih katalizatora, u ovom radu su, kao referentni materijali korišćeni komercijalni Pt/C (40% masenih) (Alfa Aesar) i PtRu/C (32.6 % Pt, 16.8 % Ru) (Tanaka, Japan).

3.3. Priprema katalizatora na bazi kobalta

U ovom radu testirane su i performanse PEMFC koja na anodi ima neplemeniti katalizator na bazi kobalta. Dva su razloga upotrebe kobalta kao katalizatora. Prvo, cena kobalta od 0.09 \$/g je višestruko niža od cene komercijalnog katalizatora, a drugo, u prethodnim istraživanjima [140-142] pokazano je da se joni Co efikasno elektrodeponuju iz etilen-diaminskog kompleksa, što je omogućilo i jednostavnu pripremu anode za PEMFC.

Elektrodepozicija Co je izvršena iz kupatila koje sadrži 10^{-3} M kobalt-etilendiamin hlorid, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ i 10^{-2} M natrijum molibdat, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, u vodenom rastvoru 6 M KOH. Elektrodepozicija je vršena u galvanostatskim uslovima na gustini struje od 30 mA/cm² pomoću Gamry G-750 potencioštata/ galvanostata, na temperaturi od 50 °C. Kao nosač katalizatora korišćen je direktno gasno difuzioni sloj (GDL) elektrode PEMFC, AvCarb PT75 koji sadrži 15% masenih teflona, PTFE (DuPont). Elektrodepozicija je vršena u dvoelektrodnom sistemu, sa Pt mrežicom kao kontra elektrodom, dok je radna elektroda, u stvari GDL za PEMFC, površine 8 cm². Količina elektrodeponovanog kobalta je 0.4 mg/cm². Elektroda je pažljivo ispirana dejonizovanom vodom i osušena na 50 °C, a kasnije korišćena u sklapanju MEA.

3.4. Strukturno-morfološke analize

Strukturno-morfološke osobine pripremljenog nosača katalizatora, volfram-karbida, kao i pripremljenih katalizatora iz Tabele 3. ispitane su nizom fizičko-hemijskih metoda za određivanje specifične površine, poroznosti, strukture i sastava.

Specifična površina pripremljenog volfram-karbida određena je adsorpcionom/desorpcionom izotermom (BET) azota na -196 °C, koristeći McBainov metod [143]. Iz ove izoterme se mogu izračunati specifična površina, S_{BET} , raspodela veličina pora, veličina mezopora sa spoljašnjom površinom, S_{meso} , zapremina mikropora, V_{mic} , i njihova spoljašnja površina, S_{mic} . Raspodela veličina pora se može izračunati iz desorpcione grane BET izoterme korišćenjem BJH metode [144].

Rendgensko-strukturna analiza (eng X-ray diffraction, XRD) daje informacije o kristalnoj strukturi nosača volfram-karbida i pripremljenih katalizatora, i urađena je na Philips PW-1710 difraktometru, sa grafitnim monohromatorom i ksenonskim gasno proporcionalnim brojačem. Izvor zračenja je Cu rendgenska cev (K_{α} linija, $\lambda = 0.154056$ nm) na naponu od 40

kV i struji 30 mA. Opseg snimanja je bio između 2θ od 10-80 °, sa vremenom 0.25 s po koraku, a veličina koraka 0.02 °.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetske-disperzivnom spektroskopijom X-zračenja (EDS) je korišćena za ispitivanje morfologije i određivanje elementarnog sastava katalizatora. SEM/EDS analiza je izvođena pomoću JEOL JSM-6610LV. Ove analize urađene su na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu.

Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (STEM) je izvedena u CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), Grenoble, Francuska.

3.5. Elektrohemijske metode

3.5.1. Elektrohemijska ćelija

Sva elektrohemijska merenja su vršena u konvencionalnoj troelektrodnoj ćeliji, sa tri prostorno razdvojena odeljka, Slika 27.



Slika 27. Izgled elektrohemijske ćelije

- Kao radna elektroda korišćena je zlatna RDE površine 0.328 cm^2 , na koju je nanošen katalizator. Suspenzija za nanošenje katalizatora je pripremana tako što se odmeri 2 mg katalizatora, doda 0.98 ml dejonizovane vode i $12.5 \mu\text{l}$ 5% rastvora jonomera Nafiona (DuPont) u acetonu. Ovakva suspenzija se stavlja u ultrazvučno kupatilo 30 min. Mikropipetom se na disk rotirajuće elektrode nanosi određena zapremina suspenzije, izračunata tako da se uvek nanosi ista količina metala, $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Ovo znači da je uvek naneta ista količina Pt ili Pd, a omogućava kasnije poređenje voltametrijskih kriva.

- Kontra elektroda je bila Pt mrežica,
- Kao referentna elektroda korišćena je reverzibilna vodonična elektroda (RHE), komercijalno dostupna kao Hydroflex. Odeljak sa referentnom elektrodom je Luginovom kapilarom povezan da bude u blizini površine RDE eksponirane elektrolitu. Čelija ima cev za uvođenje gasa u elektrolit, kao i ispiralicu za izlaz gasa.
- Elektrolit u svim merenjima je bio 0.5 M rastvor perhlorne kiseline, HClO₄.

3.5.2. Ciklična voltametrija

Sva merenja su vršena pomoću Gamry G750 Potentiostat/Galvanostat uređaja, koji kontroliše Gamry Framework softver. Nakon što je radna elektroda uronjena u elektrolit, i povezani električni kontakti za izvođe uređaja, u ćeliju se uvodi N₂ 30 min. Ciklični voltamogrami su snimani cikličnim zadavanjem potencijala od 0.03 V do 1.0 ili 1.2 V u odnosu na RHE, brzinom od 100 mV/s, dok se ne dobije stabilan voltamogram. Najčešće su se stabilni ciklovoltamogrami dobijali nakon nekoliko ciklusa, pa je zadavani broj ciklusa bio 20. U kasnijoj obradi podataka, pomoću Gamry Echem Analyst softvera, korišćen je poslednji izmereni ciklovoltamogram.

3.5.3. Oksidacija vodonika na RDE

Nakon snimljenog ciklovoltamograma, u elektrolit je uvođen H₂ 30 min. Reakcija oksidacije vodonika je ispitivana na RDE elektreodi pomoću voltametrije sa linearnom promenom potencijala (eng. Linear sweep voltammetry, LSV) od 5 mV/s. Potencijal radne elektrode je menjan od 0 do 0.3 V u odnosu na RHE, dok su polarizacione krive snimane pri različitim brzinama rotacije od 1000, 1500, 2000 i 2500 obrtaja u minuti (eng. rotation per minute, rpm). Krive polarizacije su korigovane na *IR* pad u toku snimanja, korišćenjem current-interrupt tehnike.

Masena aktivnost ispitivanog katalizatora, I_{mass} (A/mg), je izračunata iz kinetičke struje, iz Kutečki-Levičeve jednačine (28):

$$j_k = \frac{j \cdot j_L}{j_L - j} \quad (37)$$

gde je j gustina struje na datom potencijalu, a j_L granična difuziona struja. Masena aktivnost se računa deljenjem dobijene vrednosti za j_k sa količinom katalizatora na RDE u g/cm².

Kinetička struja je računata na nadnaponu 20 mV, koji je odabran tako da odgovara anodnom nadnaponu u PEMFC.

3.5.4. Oksidacija vodonika sa ugljen-monoksidom

Tolerancija pripremljenih katalizatora na prisustvo ugljen-monoksida u vodoniku, ispitivana je tako što se u radni elektrolit uvodi smeša $H_2 + 2\%$ zapreminskih CO, ($H_2 + 2\%$ CO). CO se adsorbuje na radnoj elektrodi na 0.05 V vs RHE tokom 1000 s, a zatim se potencijal menja do 0.9 V, i nazad do 0 V vs. RHE, brzinom polarizacije od 5 mV/s, pri brzini rotacije RDE od 2000 rpm. U toku ovih merenja iz ispiralice elektrohemijske ćelije, izlaz gasa je sproveden van laboratorije. Tolerancija na CO je procenjena kao masena aktivnost $I_{mass, CO}$ izračunata na anodnom nadnaponu od 30 mV iz katodnog smera voltametrijske krive. Potencijal na kome dolazi do porasta anodne struje, E_{onset} , na voltametrijskoj krivi snimanoj u anodnom smeru, se može takođe uzeti kao parametar tolerancije na CO u vodoniku, kao mera sposobnosti katalizatora ka oslobađanju površine od adsorbovanog CO.

3.5.5. CO stripping voltametrija

Ispitivanje desorpcije CO sa površine katalizatora vršeno je stripping voltametrijom, na sličan način kao i ispitivanje CO tolerancije. U elektrolit se nakon adsorpcije CO na 0.05 V vs RHE tokom 1000s, uvodi N_2 , a zatim potencijal elektrode menja do 1 V vs. RHE, brzinom polarizacije od 100 mV/s, a zatim se potencijal ciklira između 0.05V i 1 V vs. RHE. Na ovaj način dobija se ciklovoltamogram od dva ciklusa, pri čemu se u prvom ciklusu dobija pik oksidacije CO, tj. desorpcije CO, koji je karakterisan potencijalom E_{COdes} , i drugi ciklus u koji podseća na ciklovltamogram snimljen kao u 3.5.2.

3.6. Priprema membransko elektrodnog sklopa, MEA

Membransko elektrodni sklop za PEMFC se sastoji od dve glavne komponente, elektroda i membrane. Elektrode za PEMFC se prave tako što se nanošenjem anodnog ili katodnog katalizatora na gasno difuzioni sloj, GDL, formira gasno difuzionu anoda ili katoda.

GDL je ugljenični materijal dobijen u formi papira, dizajniran tako da su ugljenična vlakna raspoređena tako da obezbeđuju nesmetani prolaz vodoniku, kiseoniku ili vazduhu i

vodi u PEMFC. Takođe, GDL je najzaslužniji za efikasno dovođenje/odvođenje vode sa elektroda PEMFC, a to se postiže dodavanjem teflona ugljeničnoj strukturi. U ovom radu su korišćena dva tipa komercijalnog GDL:

- AvCarb PT75
- Sigracet SGC24BC.

Osnovna razlika između ovih GDL je što AvCarb PT75 u sebi ne sadrži teflon, a SGC24BC se kupuje pripremljen tako da se odmah može koristiti za nanošenje katalizatora. Nanošenje teflona na AvCarb PT75 se vrši tako što se na isečen komad GDL u dimenzijama elektrode za PEMFC nanosi 15% masenih PTFE (iz 20% suspenzije PTFE u vodi, DuPont), a zatim termički tretira u peći na 360 °C tokom 1h u inertnoj atmosferi (N₂).

Membrane korišćene u ovom radu su bile Nafion 117 i Nafion XL (Du Pont), u formi folije, debljina 117.8 µm i 25.4 µm. Nafion je poseban tip sulfonovanih politetrafluoroetilen kopolimera. Ove membrane se međusobno razlikuju po tome što se Nafion 117 mora pre upotrebe hemijski tretirati. Tretiranje se vrši tako što se iseče komad folije tako da po dimenzijama bude za 1 cm veći od dimenzija elektroda za PEMFC, a zatim kuva u rastvoru 3% H₂O₂ na 80 °C jedan sat. Ovim postupkom se uklanjaju neželjene organske nečistoće. Potom se membrana potopi u rastvor 1 M H₂SO₄ (Merck) na 80 °C i ostavi u njemu jedan sat, čime se vrši protonovanje sulfonskih grupa polimera.

Katalizatori pripremljeni u ovom radu su korišćeni za pripremu anode PEMFC. Odmeri se određena količina katalizatora, u ovom radu odabrana tako da ukupna količina Pt ili Pd bude 0.2 mg/cm² elektrode, i doda 1 ml izopropanola. Ova suspenzija se stavlja u ultrazvučno kupatilo 30 min. Zatim se čitava zapremina suspenzije pipetom ravnomerno nanosi na površinu GDE, formirajući tako katalitički sloj anode.

Katoda za PEMFC u ovom radu je pripremanana isti način, korišćenjem komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora, u količini od 0.2 mg_{Pt}/cm².

Ovako pripremljene elektrode se suše na 50 °C, a zatim se na njih nanosi unapred izračunata zapremina 5% rastvora jonomera Nafiona u acetona, tako da ukupna naneta količina jonomera bude 30 % od mase nanetog katalizatora. Elektrode se suše na vazduhu, a zatim koriste za sklapanje MEA.

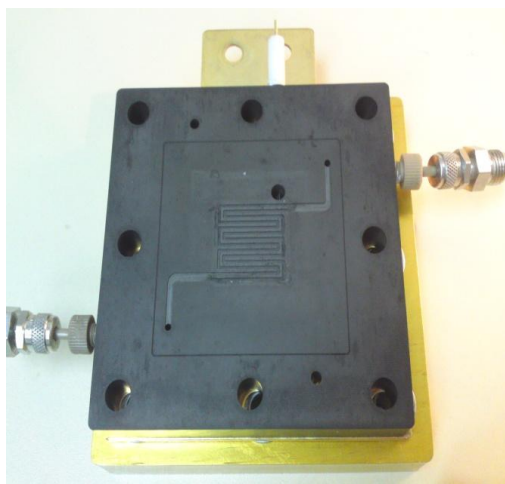
MEA se priprema tako što se elektrode presuju na membranu na povišenoj temperaturi. Između ploča posebno dizajniranog teflonskog kalupa stavlja se Nafionska membrana, a ploče pričvršćuju jedna za drugu. Pripremljene elektrode se stavljaju u kalup, pa se ceo kalup stavlja na presu sa grejačima. MEA se presuje na 120 °C pod pritiskom od 10

MPa tokom 10 min. Ovako pripremljeni MEA, aktivne površine 5 cm^2 , su ispitivani u gorivnoj ćeliji Arbin Instruments.

Dva MEA, aktivne površine 25 cm^2 , pripremljeni su u CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), Grenoble, Francuska. Jedan se sastoji od anode koja sadži $0.25 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$ iz pripremljenog Pt/WC (40%) na SGC24BC, dok je katoda pripremljena nanošenjem $0.68 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$ iz PtCo/C (46,4%Pt i 6,5%Co, Tanaka). Drugi, referentni MEA, je na anodi imao $0.47 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$ iz PtRu/C (32,6%Pt 16,9%Ru, Tanaka), dok je katoda pripremljena kao u prethodnom slučaju. Ovi MEA su korišćeni u Paxitech gorivnoj ćeliji, aktivne površine 25 cm^2 .

3.7. Jedinične gorivne ćelije

Pripremljeni MEA se stavljaju u konstrukciju jedinične FC, koja je namenjena testiranju komponenti MEA. U ovom radu su korišćene konstrukcije Arbin Instruments, aktivne površine 5 cm^2 , i Paxitech aktivne površine 5 cm^2 , Slike 28 i 29.



Slika 28. Arbin Instruments konstrukcija PEMFC od 5 cm^2 -levo; izgled monopolarne ploče sa kanalima za prolaz gasova- desno.



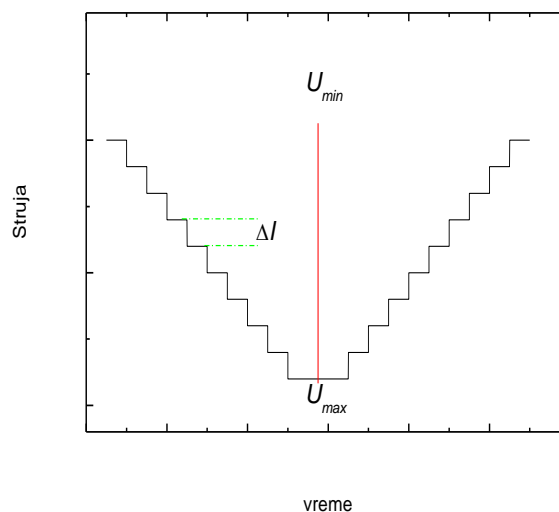
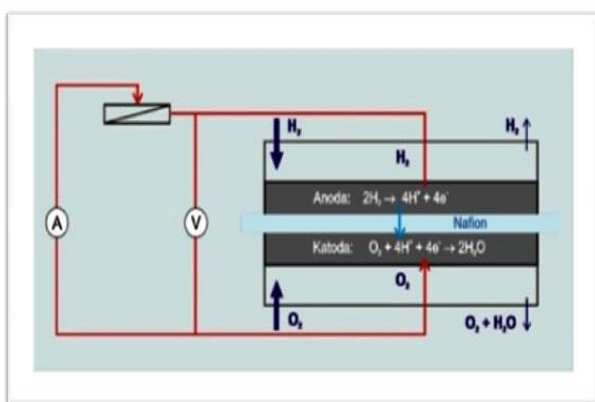
Slika 29. Paxitech konstrukcija PEMFC od 25 cm^2 -levo; izgled monopolarne ploče sa kanalima za prolaz gasova- desno.

Obe konstrukcije imaju mesta za ulaz i izlaz gasova, vodonika i kiseonika/vazduha, koji se sprovode kroz kanale u obliku jednostruke serpentine, a urezani su u grafitnu monopolarnu ploču.

Monopolarne ploče obezbeđuju nesmetan prolaz gasova i vode, a u isto vreme obezbeđuju električni kontakt GDL sa metalnim izvodima. MEA se stavlja između silikonskih dihtunga, u slučaju Arbin FC, ili teflonskih dihtunga, u slučaju Paxitech FC. Krajnje metalne ploče se fiksiraju šrafovim, koji se zatežu moment ključem obrtnim momentom od 3 Nm. Ovakvo zatezanje obezbeđuje dihtovanje ćelije, kao i ravnomernu raspodelu pritiska monopolarne ploče na MEA. Krajnje metalne ploče u sebi imaju otvore za odgovarajuće cilindrične električne grejače, za rad na povišenim temperaturama.

3.8. Merenje performansi PEMFC

Sklopljena jedinična PEMFC se povezuje na uređaj Hephass Mini Test Station, tako što se povezuju odgovarajući dovodi i odvodi gasova na anodu i katodu PEMFC. Električni izvodi anode i katode se povezuju na Hephass Load, koji ima ulogu promenljivog otpornika sa akvizicijom podataka, Slika 30, a pokreću ga softveri razvijeni u Laboratoriji za fizičku hemiju, INN Vinča: Hephass eLoad test, Hephass eLoad, Hephass eGalvanostat.



Slika 30. Shema kola za merenje I-U karakteristike PEMFC-levo; shema promene otpora u toku merenja-desno.

Na Slici 28. se vidi da se menjanjem vrednosti promenljivog otpora, istovremeno mere napon i struja FC, čime je moguće konstruisati $I-U$ krivu. Razvijeni softveri daju mogućnost regulacije zadanog otpora, kontrolisanjem struje koja prolazi kroz Hephass Load. $I-U$ kriva se snima tako što je određenim strujnim korakom, ΔI , „vuče“ struja iz FC od najmanje do najveće vrednosti. Vrednosti izmerenog napona se tada menjaju od OCV, V_{max} , do neke

minimalne vrednosti, V_{\min} . $I-U$ kriva se može snimati i idući od najveće struje ka najmanjoj. Ove dve krive treba da se poklapaju, ukazujući na stabilnost rada PEMFC, nezavisno od sheme merenja (leva ili desna grana na grafiku na Slici 30, desno).

3.9. Optimizacija radnih parametara PEMFC

Sklopljena jedinična PEMFC se povezuje na uređaj Hephas Mini Test Station, tako što se povezuju odgovarajući dovodi i odvodi gasova na anodu i katodu PEMFC. Električni izvodi anode i katode se povezuju na Hephas Load.

Da bi jedinična PEMFC postigla radne uslove u kojima daje najbolje performanse, kao i reproduktivnost merenja, mora se podvrgnuti posebnoj proceduri, koja se naziva protokolom za testiranje (eng. performance test protocol). Ova procedura reguliše pritiske i protoke korišćenih gasova, temperature ovlaživača gasova, tj. vlažnost gasova (eng. relative humidity, RH), i radne temperature FC. U ovom radu su korišćena dva protokola za testiranje:

- „homemade“ protokol za testiranje na sobnoj temperaturi
- protokol projekta EURECA, za testiranje na povišenim temperaturama.

Po prvom protokolu, kroz FC se propušta N_2 pod pritiskom 1 bar, protokom 0.2 ml/min na anodi i katodi tokom 15 min. Zatim se podešavaju pritisci, protoci i vlažnost aktivnih gasova, vodonika i kiseonika, na 1.2 bara, sa protokom od 0.3 l/min H_2 i 0.5 l/min O_2 , pri RH 100%. Zatim se sačeka dok se ne uspostavi stabilna vrednost OCV, 2-3 min. FC se pomoću Hephas eLoad-a optereti strujom, tolike veličine da je izmereni napon FC veći od 0.5 V. Najčešća vrednost struje u ispitvanim MEA je bila 0.1 A/cm². Pri ovakvom, galvanostatskom opterećenju FC, se kontinuirano meri napon tokom 2h. Galvanostatskim opterećivanjem gorivne ćelije se postiže odgovarajuća hidratisanost Nafionske membrane. Pomoću Hephas eLoad se vrši merenje performansi FC, odeljak 3.8. Zatim se na anodu uvodi reformat (2.80% CH_4 , 17.9% CO_2 , 10.0 ppm CO, ostatak H_2), tako što se smanje protoci H_2 i O_2 , zatvore dovodi gasova. Podešavanje protoka i pritiska reformata i O_2 se vrši kao u prethodnom slučaju. Posle, galvanostatskog opterećenja FC, snima se strujno naponska karakteristika. Po završetku, kroz FC se propušta N_2 protokom od 0.2 ml/min tokom 15 min. Ovo ispiranje anode i katode od aktivnih gasova dozvoljava čuvanje datog MEA, kao i ponovna merenja performansi MEA.

Po EURECA protokolu se radi na povišenim temperaturama od 70 °C i 90 °C, sa kombinacijama gasova H_2 ili reformat na anodi, a vazduh na katodi. FC se ispira N_2 pod

pritiskom 1 bar, protokom 0.2 ml/min na anodi i katodi tokom 15 min. Uvode se na H₂ i kiseonik pod pritiskom od 1.2 bara, sa protokom od 0.3ml/min H₂ i 0.5 ml/min O₂. Sačeka se da se uspostavi OCV 2-3 min, a zatim FC galvanostatski opterećuje strujom od 0.5A/cm². Temperatura grejača u FC se podiže na 70 °C, dok se temperature ovlaživača aktivnih gasova podižu korakom koji je za 10 °C niži od radne temperature FC. Ovaj korak traje 12h. Zatim se snima *I-U* kriva PEMFC na 70 °C, H₂/vazduh, 80/100 %RH, pri pritisku 1.2 bara. Nakon ovoga se na anodu uvodi reformat, pod istim uslovima, a FC opterećuje strujom od 0.5 A/cm² tokom 4 h. Snima se *I-U* kriva na 70 °C, reformat/vazduh, 80/100 %RH, pri pritisku 1.2 bara. Temperatura grejača se podiže na 90 °C, ćelija optereti galvanostatski na 0.5A/cm², a zatim meri *I-U* kriva na 90 °C, reformat/vazduh, 68/46 %RH. Po završetku merenja, kroz FC se propušta N₂ protokom od 0.2 ml/min tokom 15 min.

3.10. Merenje EIS jedinične PEMFC

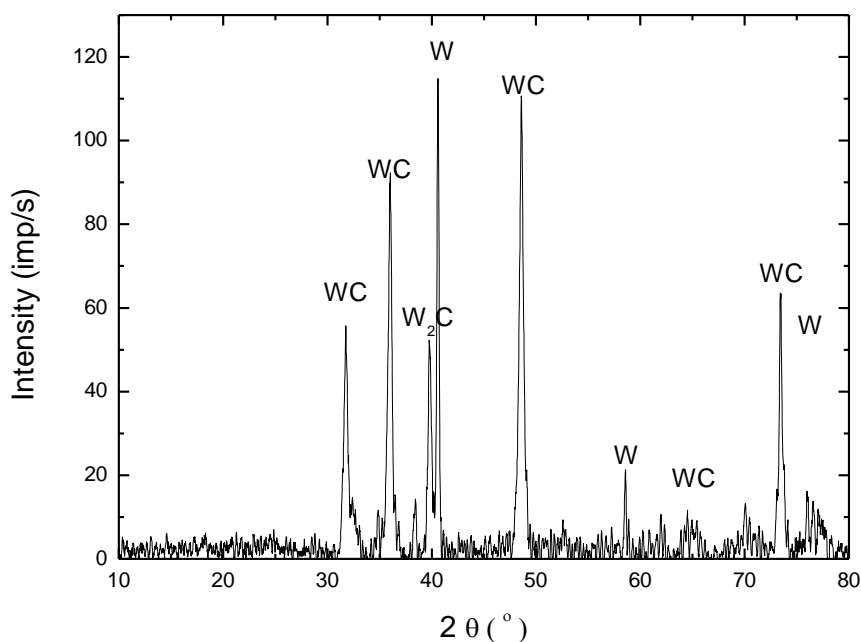
Sva impedansna merenja su urađena u pseudo-potencijostatskom režimu, koristeći izvode gorivne ćelije kao dvoelektrodni sistem, pomoću uređaja Gamry G-750 Potentiostat/Galvanostat. Opšte uzev, postoje dva načina snimanja impedansnih spektara na gorivnim ćelijama: galvanostatski - amplituda naizmjenične struje se dodaje na radnu DC struju gorivne ćelije (najčešće oko 200 mA), i potencijostatski - amplituda naizmjeničnog napona se dodaje na DC napon gorivne ćelije. U ovom radu je korišćen drugi način zbog ograničenja strujnog opsega korišćenog uređaja. Svi impedansni spektri su snimljeni u raponu frekvencija od 0,1 Hz do 100 kHz, koristeći AC amplitudu od 10 mV. Za ispitivanu gorivnu ćeliju, EIS spektri su snimljeni na naponu otvorenog kola (OCV) i na nekoliko radnih struja.

Rezultati i diskusija

4. Rezultati i diskusija

4.1. Ispitivanje površine i sastava nosača i katalizatora

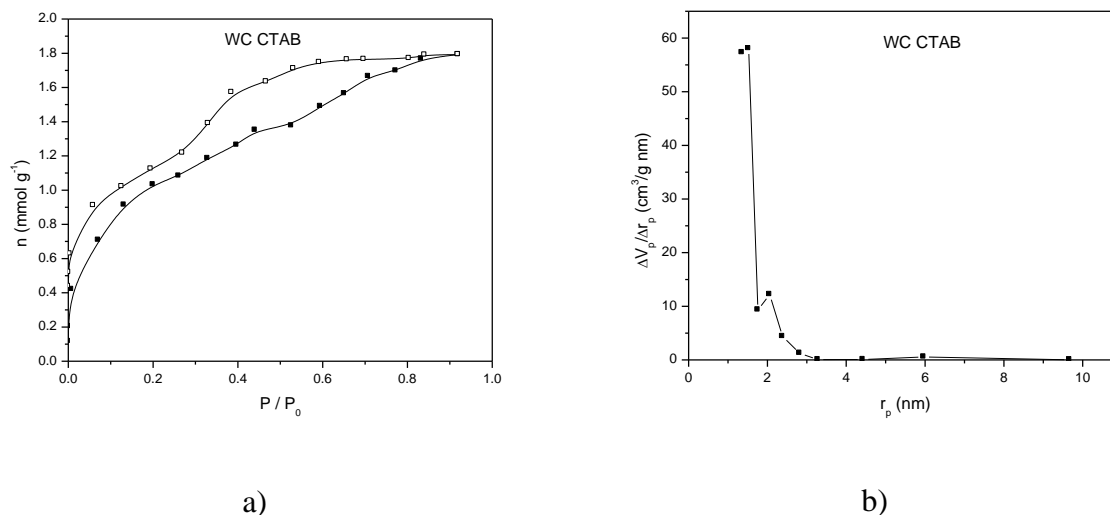
Pripremljeni nosač katalizatora, volfram-karbid, je crni prah i ispitan je nizom strukturno-morfoloških metoda. Na Slici 31. prikazan je XRD spektar praha volfram-karbida.



Slika 31. XRD spektar volfram-karbida

Na XRD spektru se jasno očitavaju pikovi na 31.77° , 35.98° i 48.26° , koji odgovaraju refleksijama (001), (100) i (101) kristalografskih ravni WC. Pik na 39.57° pripada (101) ravni volfram-dikarbida, W_2C , dok pikovi na 40.26° , 58.27° , i 73.19° pripadaju (110), (200) i (211) ravnima metalnog W. Ovaj spektar daje potvrdu da se pripremljeni prah sastoji od WC, sa mali primesama W_2C i W. Proces karbonizacije, u toku pripreme nosača, je bio efikasan, što se može zaključiti iz činjenice da se u XRD spektru ne nalaze pikovi slobodnog C ili oksida W.

Specifična površina i veličina pore WC nosača katalizatora izračunate su iz adsorpciono-desorpcione izoterme azota (BET) i prikazane na Slici 32.



Slika 32. a) BET izoterma nosača WC: adsorpcija- puni simboli, desorpcija- otvoreni simboli. b) raspodela veličina pora WC nosača.

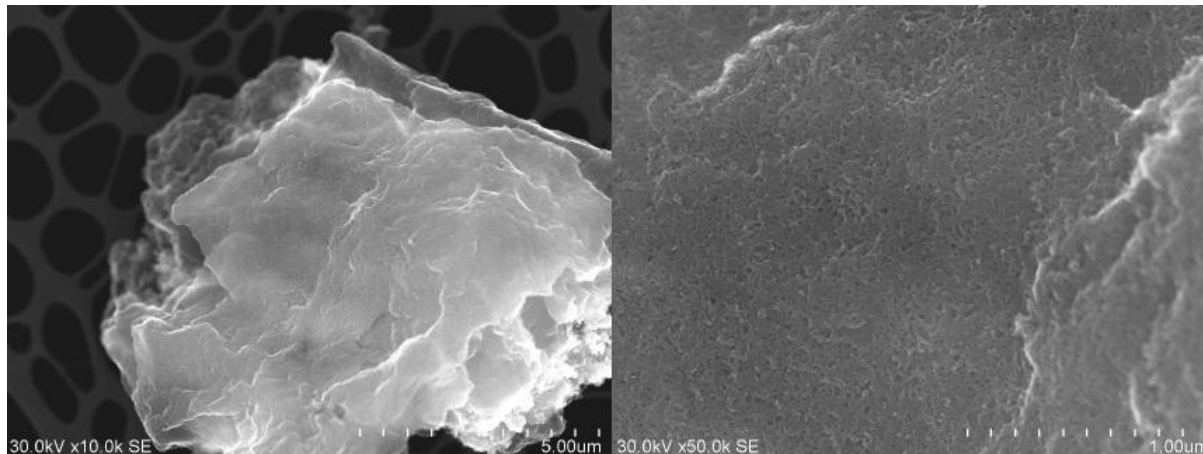
Po IUPAC-ovoj klasifikaciji [145] ova BET izoterma WC nosača pripada tipu IV sa oblikom histerezisa koji se povezuje sa mezoporoznim materijalima. Oblik histerezisa je tipa H2, što indikuje postojanje mikro i mezo-pora nepravilnog oblika [146]. Grafik raspodele veličina pora WC nosača pokazuje dva oštra pika, sa maksimalnim radijusom pora od 1nm i 2nm. Ove veličine pora govore da je pripremljeni WC nosač katalizatora mikroporozan materijal. Izračunate vrednosti specifične površine, kao i spoljne površine mikro i mezo-pora date su u Tabeli 4.

Tabela 4. Porozne osobine WC nosača

| Nosač | S_{BET} (m^2/g) | S_{meso} (m^2/g) | S_{mic} (m^2/g) | V_{mic} (cm^3/g) |
|-------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| WC | 80 | 8 | 72 | 0.052 |

Specifična površina WC nosača je $80 m^2/g$, što je dosta niže od ugljeničnog nosača, sa površinom od $250 m^2/g$.

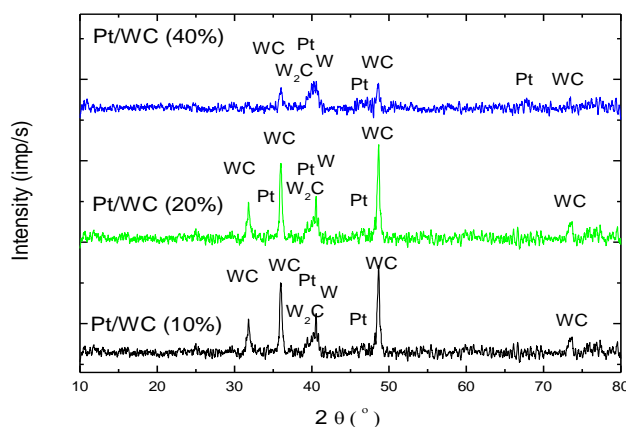
Skenirajućom transmisionom elektronskom mikroskopijom, STEM, je snimljena površina WC nosača, na uvećanjima od 10.000 i 50.000 puta, korišćenjem detektora sekundarnih elektrona (eng. SE- secondary electron), Slika 33.



Slika 33. STEM slike WC nosača pri uvećanju od 10.000 i 50.000, snimljene SE detektorom.

Sa slike se vidi da se na površini izabrane čestice WC nosača, radijusa od 5 μm, pri uvećanju od 50.000 puta, vidi postojanje mikropora, što je u skladu sa rezultatima dobijenim iz BET izoterme.

Izgled površine i sastav pripremljenih katalizatora na nosaču od WC su ispitani metodama XRD, STEM i SEM/EDS. Platinski katalizator na nosaču od volfram-karbida je nanet u masenom odnosu od 10%, 20% i 40% Pt/WC, Slika 34.



Slika 34. XRD spektri katalizatora Pt/WC (10%), Pt/WC (20%) i Pt/WC (40%)

Na XRD spektrima se jasno vide pikovi koji potiču od samog nosača WC, ali se javlja pik Pt na oko 39 ° i 46 °, koji ukazuje na deponovane čestice Pt na WC. U slučaju Pt/WC (10%) i

Pt/WC (20%), pikovi WC su jasno definisani, dok su za Pt/WC (40%) pikovi rašireni, ukazujući na prisustvo amorfne faze, koja potiče od prekrivanja podloge nanočesticama Pt. Sastav platinskog katalizatora na nosaču od volfram-karbida potvrđen je pomoću SEM/EDS metode, Tabela5.

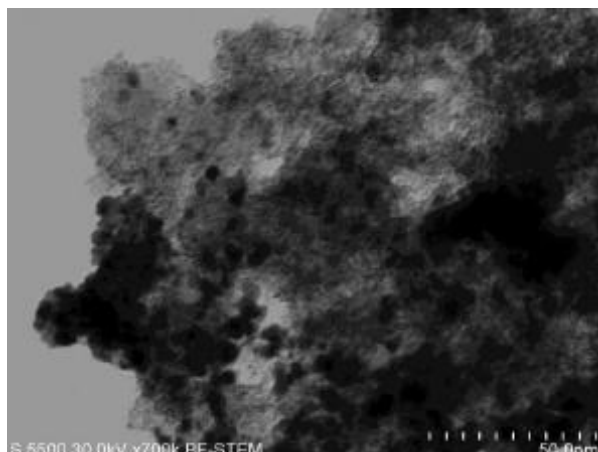
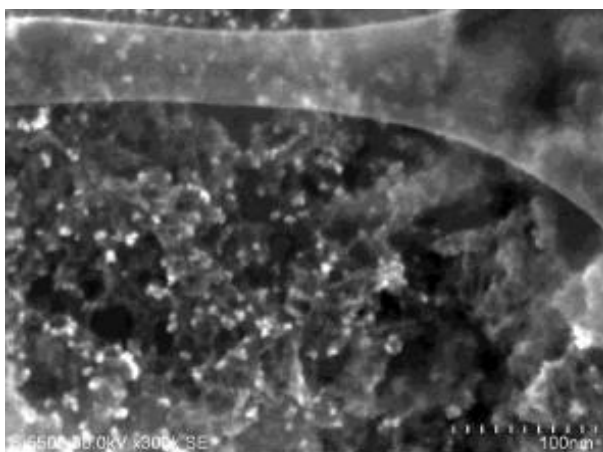
Tabela 5. Maseni udeo Pt, W i C u ispitivanim katalizatorima.

| Katalizator | Pt (maseni %) | W (maseni %) | C (maseni %) |
|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| Pt/WC (10%) | 10.78 | 64.11 | 21.22 |
| Pt/WC (20%) | 22.51 | 53.06 | 18.82 |
| Pt/WC (40%) | 43.44 | 39.27 | 13.75 |

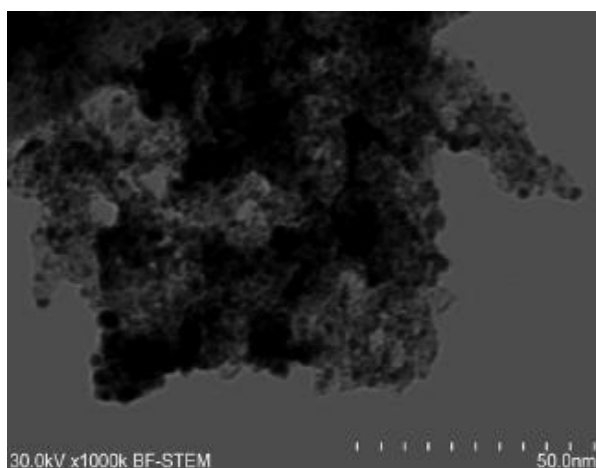
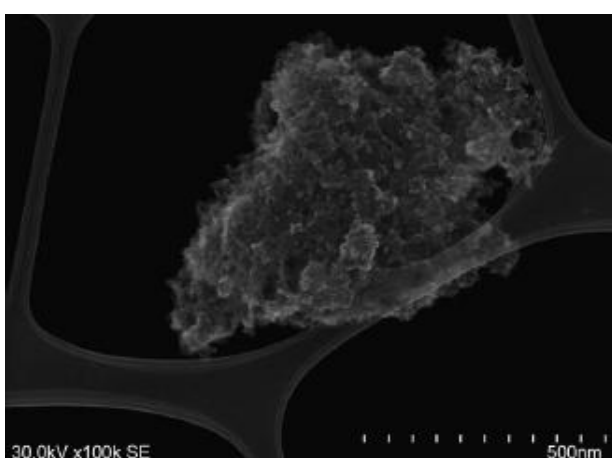
Ovi rezultati ukazuju da su čestice Pt zastupljene na površini WC, kao i da je sa povećanjem koncentracije Pt dobijen katalizator sa uniformnom raspodelom nanočestica Pt na WC nosaču.

STEM analiza je urađena na ovim uzorcima koristeći dva moda metode: SE-STEM, koja detektuje refleksiju sekundarnih elektrona, i BF-STEM-(enf. bright field), koja je pogodna za veća uveličanja i daje bolje kontraste, Slika 35.

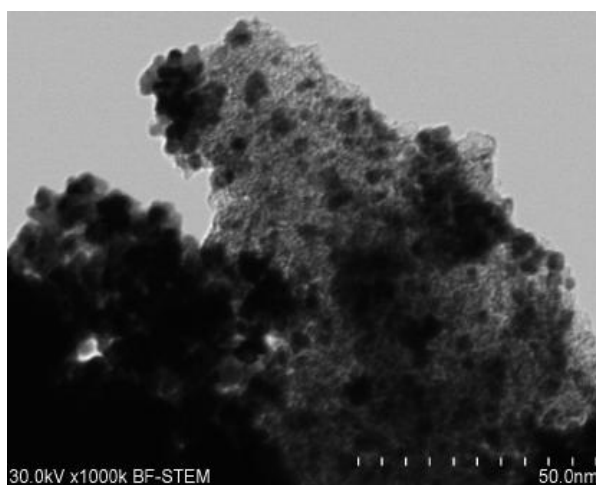
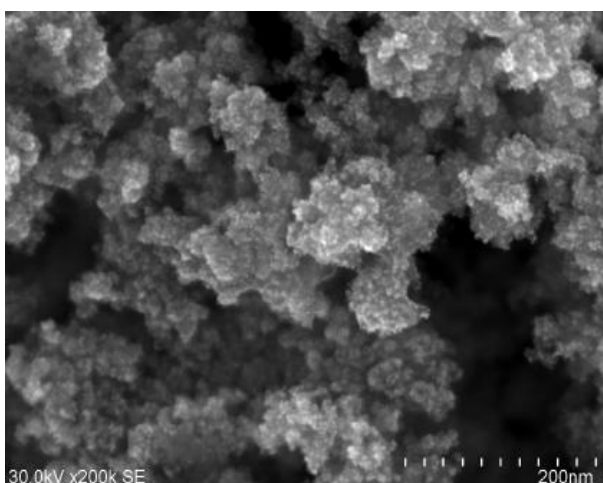
U slučaju Pt/WC (10%) katalizatora, vidi se postojanje aglomerata čestica Pt, koji su raspoređeni po površini WC nosača. Ovi anglomerati dostižu veličine od 30 nm. Povećanje masenog udela Pt katalizatora na 20% i 40% na česticama WC nosača dovodi do homogenije raspodele nanočestica Pt.



a)



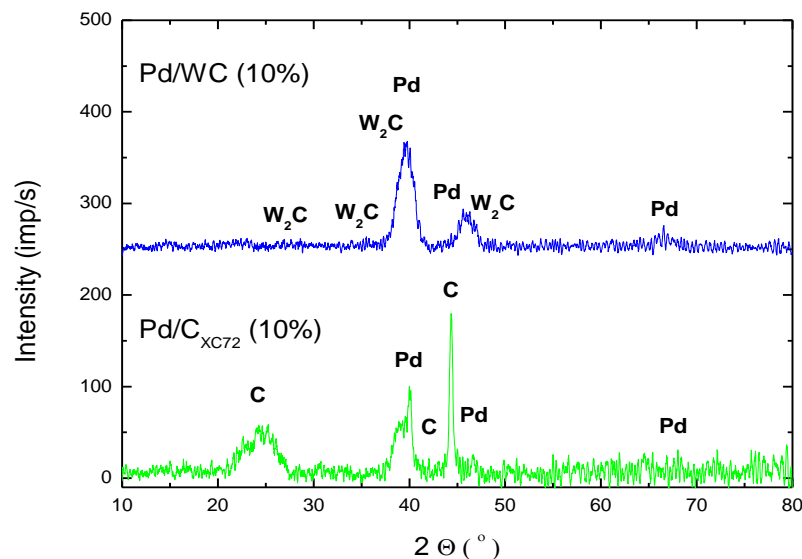
b)



c)

Slika 35. SE-STEM i BF-STEM slike a) Pt/WC (10%), b) Pt/WC (20%) i c) Pt/WC (40%) katalizatora, pri uvećanjima od 10^5 puta za SE-STEM, i 10^6 puta za BF-STEM.

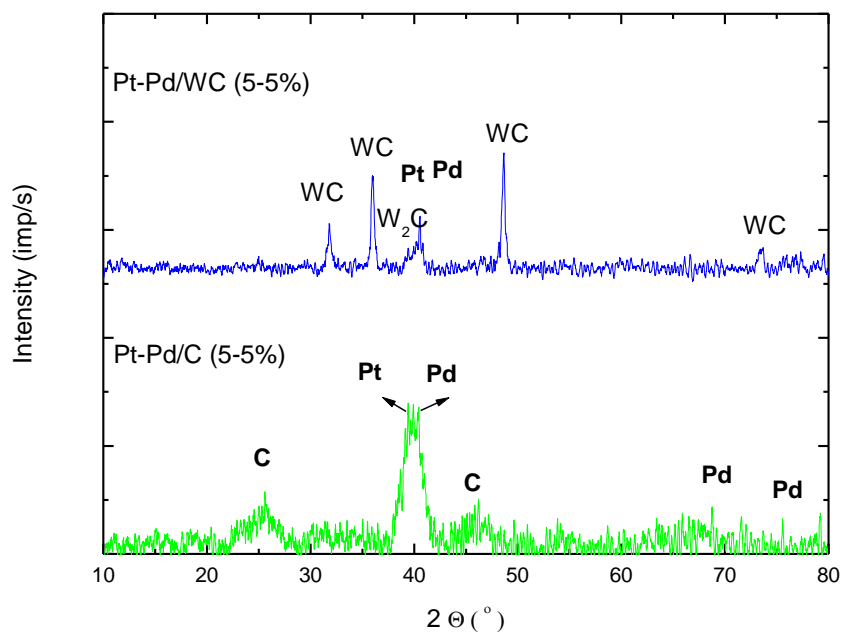
Da bi se snizila količina Pt, a time i posredno uticalo na cenu katalizatora, nanočestice Pd su deponovane na nosač od WC, kao i komercijalni C nosač, XC72R. Na Slici 36, prikazani su XRD spektri sintetisanih Pd/WC (10%) i Pd/C(10%).



Slika 36. XRD spektri katalizatora Pd/WC (10%) i Pd/C (10%)

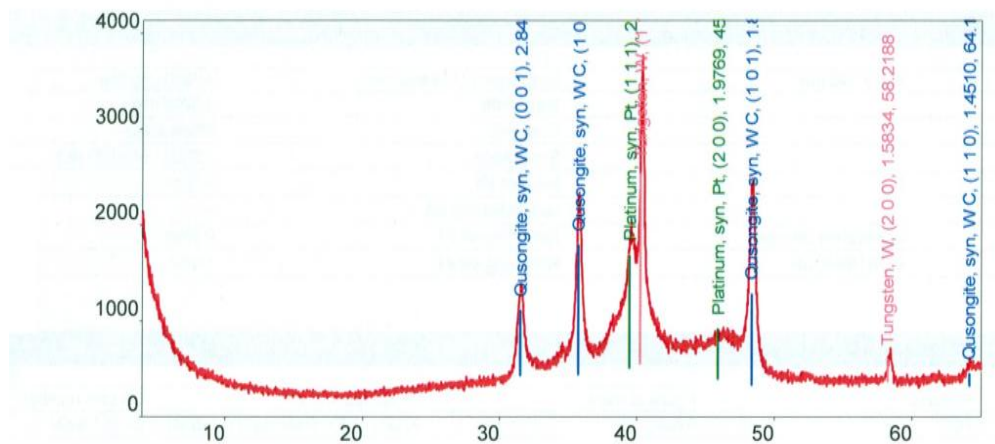
Sa ovih XRD spektara se vidi prisustvo širokih pikova Pd, na 2θ od 40° , 45° i 67° . Široki pikovi pokazuju postojanje amorfne faze, a naglašeno je u slučaju ugljeničnog nosača Pd katalizatora. Deponovanje nanočestica Pd na WC nosač, dovelo je do promene u izgledu XDR spektra Pd/WC (10%) i to tako da izostaju pikovi WC i metalnog W. To znači da je procesom redukcije borhidridom redukovan i sam nosač WC do W₂C. Ovakva promena u sastavu nosača je posledica kombinacije efekata redukcije jakim sredstvom, poput NaBH₄, koji oslobađajući atome vodonika vrši redukciju, i specifične apsorpcije atoma H od strane čestica Pd [147].

Ovo nije bio slučaj kod pripreme bifunkcionalnog Pt-Pd katalizatora na nosačima od WC i C, Slika 37. Ovde, pored pojave pikova Pt i Pd čestica, ne dolazi do promene u sastavu nosača od WC. Ovaj bifunkcionalni katalizator je pripremljen sa ciljem boljeg razumevanja interakcija nanočestica Pt ili Pd sa nosačem WC, i njihovog uticaja na reakciju HOR, kao i CO toleranciju.



Slika 37. XRD spektri katalizatora Pt-Pd/WC (5-5%) i Pt-Pd/C (5-5%)

Drugi način redukcije, pomoću etanola, služio je za pripremu bifunkcionalnih katalizatora Pt-Ru na nosačima od WC i C, označenim sa Pt-Ru/WC (20%-10%) i Pt-Ru/C(20%-10%), Slika 38.



Slika 38. XRD spektar Pt-Ru/WC (20%-10%)

Na ovom spektru se vide pikovi karakteristični za pripremljeni nosač WC, i jasno definisani pikovi nanočestica Pt. EDS analizom potvrđeno je prisustvo čestica Pt sa 24.5 % i čestica Ru sa 9.94 % masenih. Nepostojanje pikova koji bi pripadali česticama Ru ukazuje na

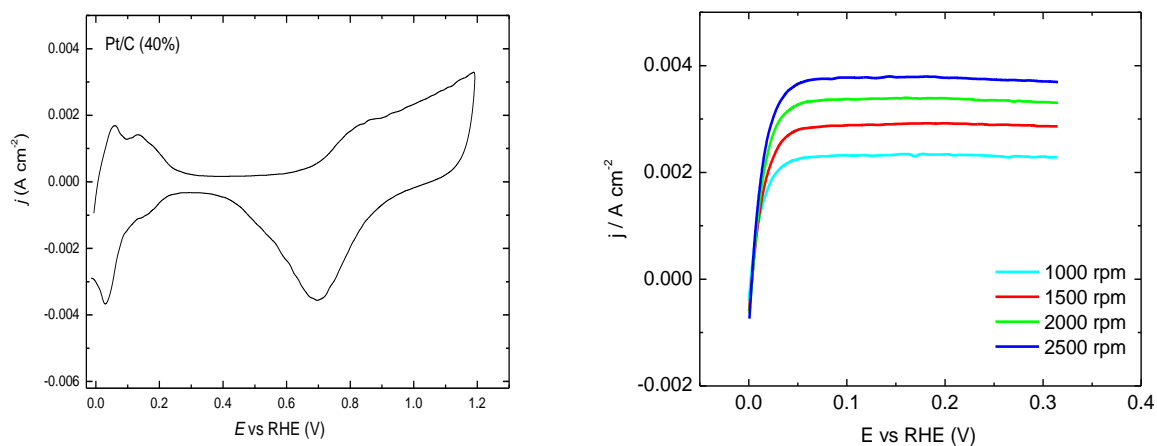
formiranje legure Pt-Ru, pri čemu se atomi Ru ugrađuju u kristalnu rešetku čestica Pt koja ima kubnu simetriju.

4.2. Elektrohemijska karakterizacija katalizatora

4.2.1. Ispitivanje oksidacije H₂

Elektrohemijska karakterizacija pripremljenih katalizatora, kao i komercijalnog Pt/C(40%) katalizatora, urađena je metodama ciklične voltametrije i voltametrije na zlatnoj RDE elektrodi, u 0.5 M HClO₄ na sobnoj temperaturi. Ciklični voltamogrami su snimljeni u azotom zasićenom elektrolitu, cikliranjem potencijala brzinom od 100 mV/s. LSV krive oksidacije vodonika snimane su u vodonikom zasićenom elektrolitu u opsegu potencijala od 0 do 0.3 V vs RHE, brzinom od 5 mV/s, pri različitim brzinama rotacije RDE od 1000, 1500, 2000 i 2500 rpm. Količina nanetog katalizatora na RDE je u svim slučajevima takva da je masa Pt na RDE 40 μg_{Pt}/cm², kao i u slučaju Pd katalizatora, gde je naneto 40 μg_{Pd}/cm².

Da bi se performanse i elektrohemijske osobine pripremljenih katalizatora mogle u potpunosti razumeti, potrebno je ove osobine uporediti sa osobinama komercijalnog katalizatora Pt/C(40%). Ciklovoltamogram i LSV krive oksidacije H₂ ovog, referentnog materijala, prikazan je na Slici 39.

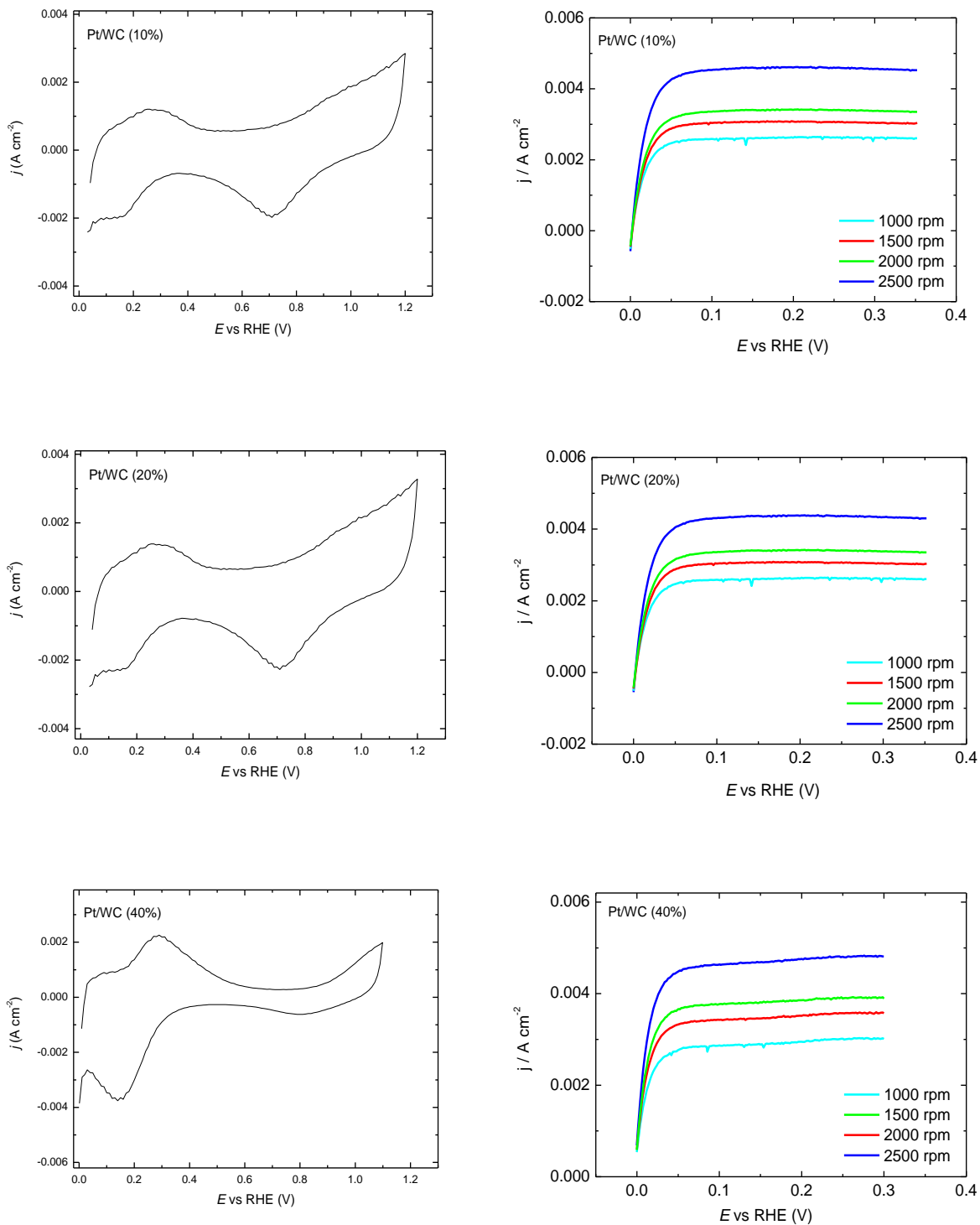


Slika 39. Levo-ciklovoltamogram komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora, desno- LSV krive oksidacije H₂

Ciklovoltamogram komercijalnog katalizatora pokazuje tipičan izgled za Pt katalizator u kiselim rastvorima [148,149]. Ovaj ciklovoltamogram karakterišu tri oblasti: prva, na potencijalima nižim od 0.2 V se vidi pojava pikova koji su vezani sa adsorpciju/desorpciju

vodonika na česticama katalizatora, druga, na potencijalima između 0.2 V i 0.6 V je posledica kapacitivne prirode tankog sloja katalizatora (nema Faradejskih ili pseudo-Faradejskih procesa), i treća, na potencijalima većim od 0.6 V, je vezana za formiranje oksida Pt, odnosno njegovu redukciju u katodnom smeru. Na LSV krivama se vidi brzi porast struje sa porastom potencijala do nadnapona oko 50 mV, kada se dostižu granične difuzione struje. Ovo znači da se HOR reakcija odigrava veoma brzo, tj. da mehanizam same reakcije ima uticaja do nadnapona od 50 mV. Nakon ovog potencijala difuzioni procesi kontrolišu dalju brzinu odigravanja HOR.

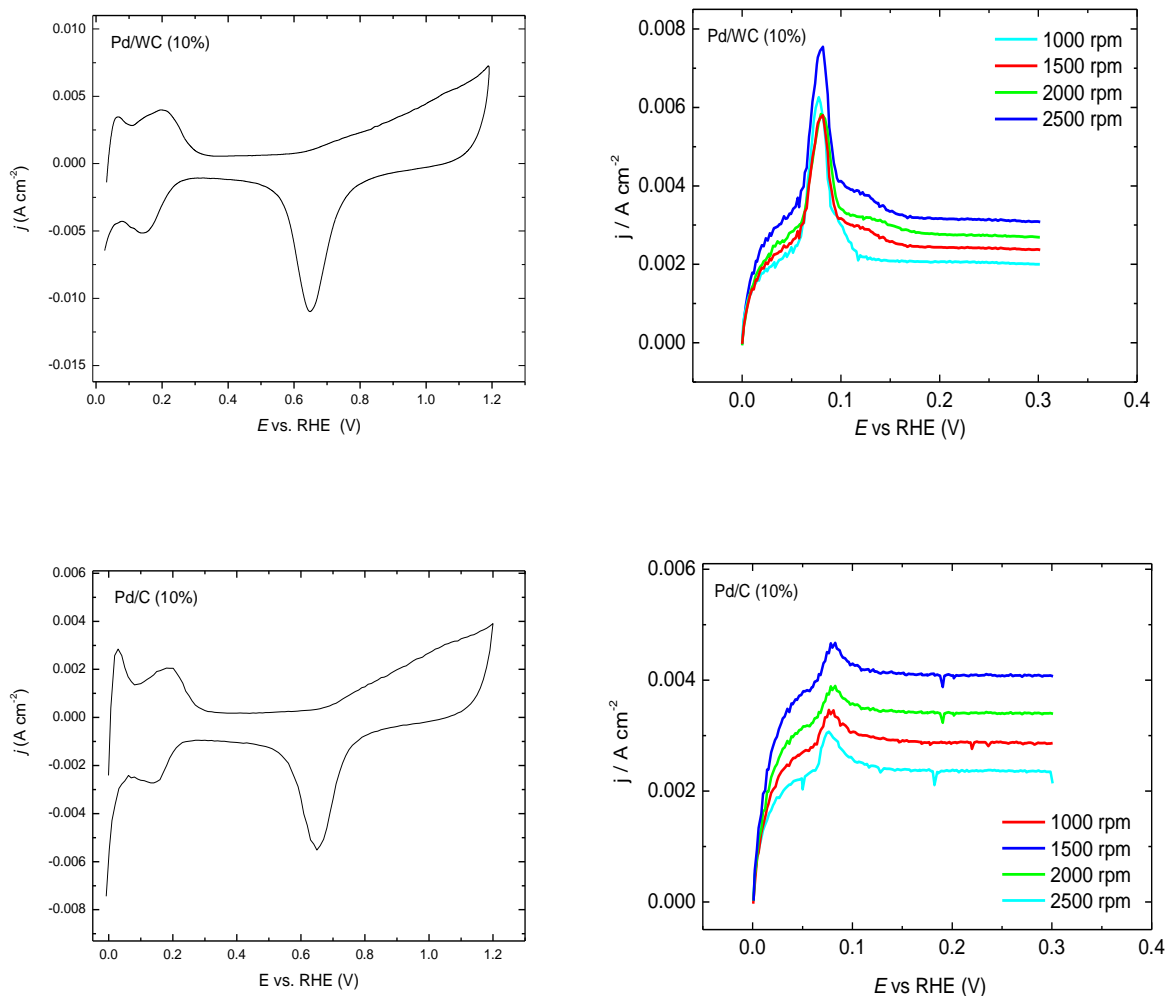
Na Slici 40. dati su ciklovoltamogrami i LSV krive za Pt/WC (10%), Pt/WC (20%) i Pt/WC (40%) katalizatore. Ciklovoltamogrami Pt katalizatora na nosaču WC pokazuju široke pikove adsorpcije/desorpcije vodonika, koji su pomereni do 0.4 V vs. RHE, za razliku od ciklovoltamograma komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora. Ovo ukazuje da se adsorpcija/desorpcija H₂ ne dešava samo na česticama Pt katalizatora. Ovakvo ponašanje se može objasniti formiranjem površinskog sloja oksidnih vrsta volframa [150], koje mogu pokazivati osobine volframove bronz (Pt/H_xWO₃) [151]. U slučaju Pt/WC (40%) katalizatora adsorpciono/desorpcioni pik H₂ je još više deformisan u poređenju sa Pt/WC (10%) i Pt/WC (20%), što ukazuje na interaktivnu prirodu pripremljenog WC nosača sa česticama Pt. Relativne razlike u širini kapacitivnog sloja Pt katalizatora na WC i C nosačima mogu poticati od kapacitivnih svojstava samog WC nosača [152]. U oblasti formiranja oksida Pt čestica, relativne razlike u ciklovoltamogramima Pt na WC nosaču i komercijalnog Pt/C katalizatora ukazuju na usporenu kinetiku formiranja ovog oksida, čiji se pik nalazi na istom potencijalu za sve katalizatore. Ovo smanjenje redukcionog pika oksida Pt je najznačajnije u slučaju Pt/WC (40%) katalizatora, što ukazuje na mogućnost produžene dugotrajnosti Pt/WC (40%) katalizatora u odnosu na komercijalni Pt/C (40%). LSV krive oksidacije vodonika na ispitivanim Pt katalizatorima na nosaču od WC pokazuju slično ponašanje kao i u slučaju komercijalnog Pt katalizatora, ukazujući na sličan mehanizam i brzinu reakcije.



Slika 40. Levo-ciklovoltamogrami i desno- LSV krive oksidacije H_2 za Pt/WC (10%), Pt/WC (20%) i Pt/WC (40%) katalizatore.

Mera brzine reakcije je izražena kroz veličinu kinetičke struje, a posredno kroz masenu aktivnost katalizatora na određenom potencijalu. Izračunate vrednosti masene aktivnosti za sve ispitivane katalizatore date su u Tabeli 6.

U cilju sniženja cene katalizatora, a i sličnosti nekih osobina, Pt katalizator je zamenjen Pd katalizatorom na nosačima od WC i C, Slika 41.



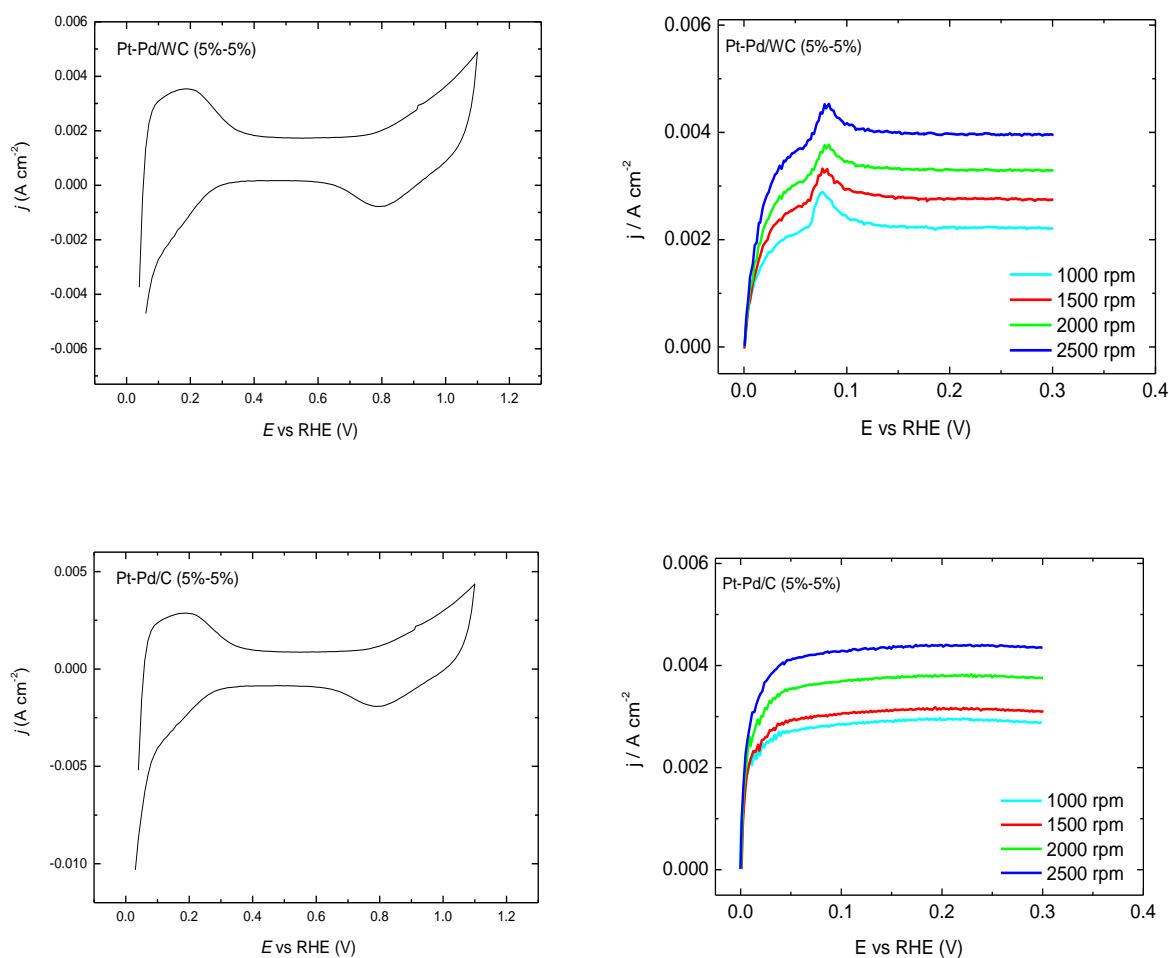
Slika 41. Levo-ciklovoltamogrami i desno- LSV krive oksidacije H₂ za Pd/WC (10%) i Pd/C (10%) katalizatore.

Ciklovoltamogrami Pd/WC (10%) i Pd/C (10%) pokazuju slične karakteristike kao i komercijalni Pt/C katalizator, sa jasno definisanim pikovima adsorpcije/desorpcije vodonika. Površina ispod ovih pikova je srazmerna količini adsorbovanog/desorbovanog vodonika, i znatno je veća u odnosu na komercijalni Pt/C, što je posledica osobine Pd da absorbuje vodonik, formirajući hidrid Pd. Formiranje oksida Pd je nezavisno od nosača, tj. visina ovih pikova je slična za WC i C nosač katalizatora. Ovo ukazuje da u ovom slučaju ne dolazi do

formiranja oksida volframa na površini WC, kao i na slabiju interakciju WC sa Pd, u odnosu na interakciju Pt sa WC nosačem.

LSV krive oksidacije vodonika na Pd/WC (10%) i Pd/C (10%) katalizatorima su karakterisane pojavom strujnog pika na 0.07 V vs RHE. Ovaj pik je pripisan oksidaciji vodonika iz hidrida Pd, a nalazi se na potencijalu pri kome je već dostignuta granična difuziona struja. HOR reakcija na Pd/WC (10%) i Pd/C (10%) katalizatorima je takođe brza, jer se kinetički doprinos ne vidi nakon nadnapona od 50 mV. U slučaju Pd/WC(10%) katalizatora, visina pika oksidacije absorbovanog vodonika u Pd je značajno viša nego u slučaju Pd/C(10%), što govori da nosač od WC olakšava formiranje hidrida Pd.

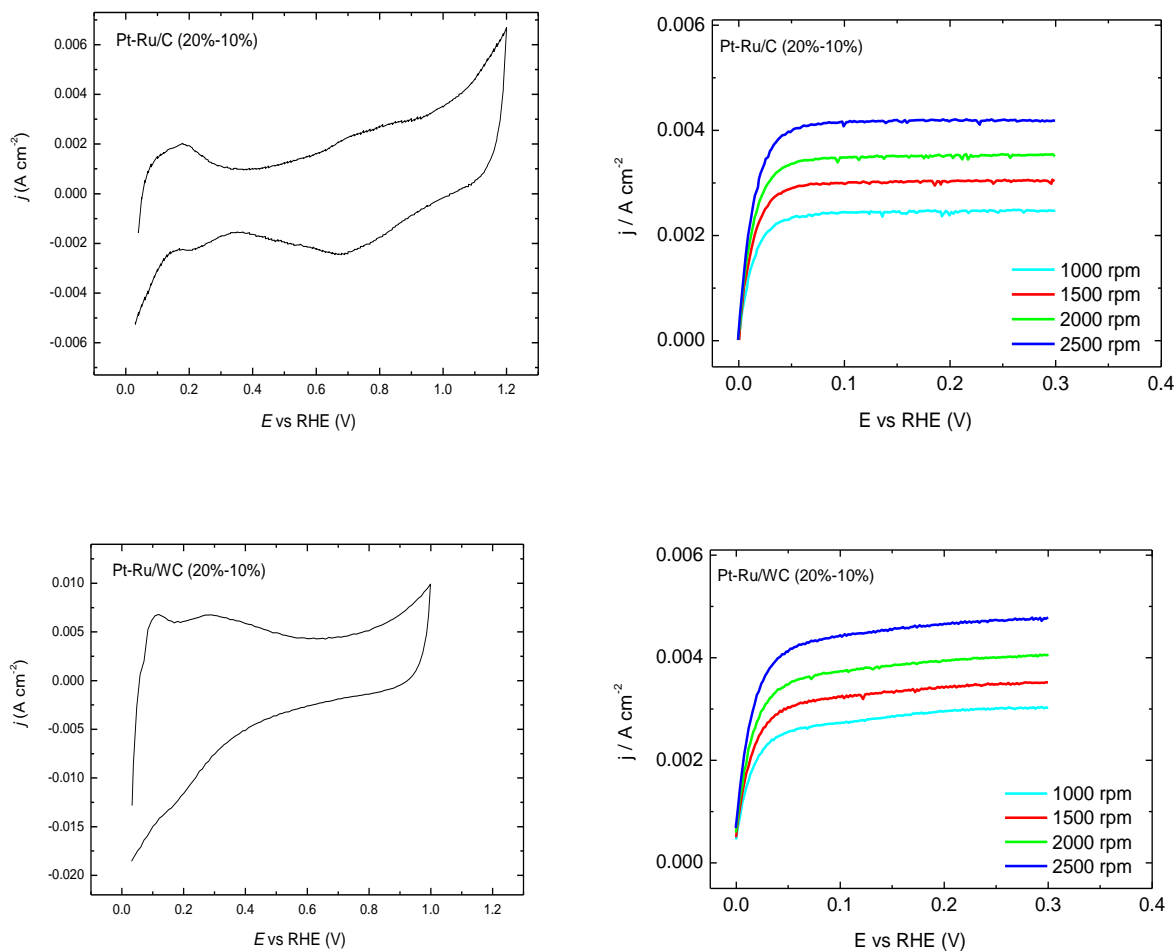
Da bi se ispitali međusobni uticaji WC nosača na čestice Pt ili Pd, sintetisani su i karakterisani Pt-Pd katalizatori na nosačima WC i C, Slika 42.



Slika 42. Levo-ciklovoltamogrami i desno- LSV krive oksidacije H₂ za Pt-Pd/WC (5%-5%) i Pt-Pd/C (5%-5%) katalizatore.

Ciklovoltamogrami Pt-Pd/WC (5%-5%) i Pt-Pd/C (5%-5%) katalizatora karakteriše široki pik desorpcije H₂, koji nema finu strukturu kao u slučaju Pt ili Pd na nosačima WC ili C. Takođe, pik redukcije oksida Pt ili Pd je dosta smanjen, što ukazuje na sporiju oksidaciju Pt-Pd čestica, posebno na nosaču od WC, što govori o formiranju oksidne faze volframa, kao u slučaju Pt/WC katalizatora, ali i promene sorpcionih karakteristika Pt-Pd u odnosu na čiste Pt i Pd zbog promene elektronske strukture usled međusobnog mešanja. LSV krive oksidacije vodonika na Pt-Pd/WC (5%-5%) pokazuju pik oksidacije vodonika iz hidrida Pd na 0.07 V. Za Pt-Pd/WC (5%-5%) katalizator se može reći da superponira interakciju Pt čestica sa WC, kroz formiranje bronze volframa, i interakciju Pd čestica sa WC nosačem kroz olakšano formiranje hidrida Pd.

Bifunkcionalni katalizator, Pt-Ru, je poznat po visokoj toleranciji na CO, a u ovom radu su uspešno pripremljeni Pt-Ru/C (20%-10%) i Pt-Ru/WC (20%-10%), Slika 43.



Slika 43. Levo-ciklovoltamogrami i desno- LSV krive oksidacije H₂ za Pt-Ru/C (20%-10%) i Pt-Ru/WC (20%-10%) katalizatore.

Ciklovoltamogrami legura Pt-Ru na nosačima od C i WC se dosta razlikuju od ponašanja komercijalnog Pt/C katalizatora. U slučaju Pt-Ru/C katalizatora, primetno je povećanje pika formiranja oksida, zahvaljujući oksofilnoj prirodi Ru. Isto se javlja i za Pt-Ru/WC katalizator, gde je, zbog intenzivne oksidacije, ciklovoltamogram snimljen do 1.0 V. Krive oksidacije vodonika pokazuju da je HOR reakcija u oba slučaja kinetički kontrolisana do oko 50mV, a preko tog potencijala, difuziono kontrolisana.

Da bi se poredile elektrokatalitičke aktivnosti ispitivanih katalizatora za HOR, masene aktivnosti su izračunate po modifikovanoj Kutečki-Levičevoj jednačini (37). Vrednost kinetičke struje izračunata je iz LSV krive na 2000 rpm, na potencijalu od 20 mV vs. RHE, tj. na nadnaponu od 20 mV, što odgovara anodnom nadnaponu u PEMFC, Tabela 6.

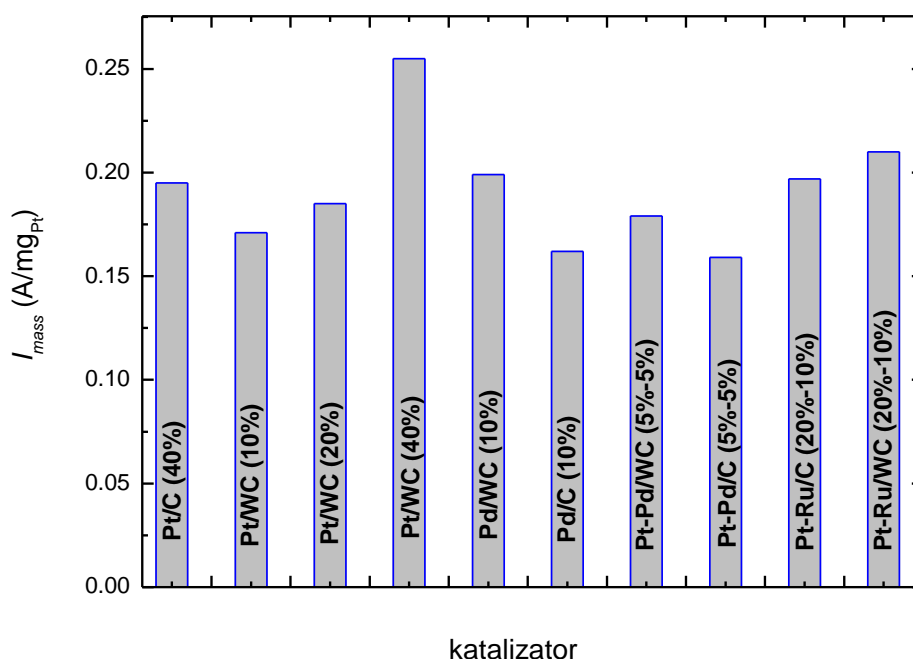
Tabela 6. Kinetičke struje i masene aktivnosti za HOR ispitivanih katalizatora na sobnoj temperaturi.

| Katalizator | j_k (mA/cm ²) | I_{mass} (A/mg _{Pt}) @ $\eta = 20$ mV |
|--------------------|-----------------------------|---|
| Pt/C (40%) | 7.80 | 0.195 |
| Pt/WC (10%) | 6.84 | 0.171 |
| Pt/WC (20%) | 7.40 | 0.185 |
| Pt/WC (40%) | 10.20 | 0.255 |
| Pd/WC (10%) | 7.96 | 0.199* |
| Pd/C (10%) | 6.48 | 0.162* |
| Pt-Pd/WC (5%-5%) | 7.17 | 0.179 |
| Pt-Pd/C (5%-5%) | 6.35 | 0.159 |
| Pt-Ru/C (20%-10%) | 7.86 | 0.197 |
| Pt-Ru/WC (20%-10%) | 8.40 | 0.210 |

* masena aktivnost za 40 $\mu\text{g}_{\text{Pd}}/\text{cm}^2$

Masene aktivnosti, I_{mass} , ispitivanih katalizatora izračunate po jedinici mase Pt ili Pd su istog reda veličine, govoreći o velikoj brzini HOR reakcije, na nadnaponu od 20 mV. Iako su ove vrednosti relativno bliske, iz Tabele se uočava da katalizatori Pt/WC (40%), Pd/WC (10%),

Pt-Ru/WC (20%-10%) i Pt-Ru/C (20%-10%) imaju veće vrednosti od komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora, Slika 44.



Slika 44. Poređenje masenih aktivnosti pripremljenih katalizatora sa komercijalnim Pt/C (40%).

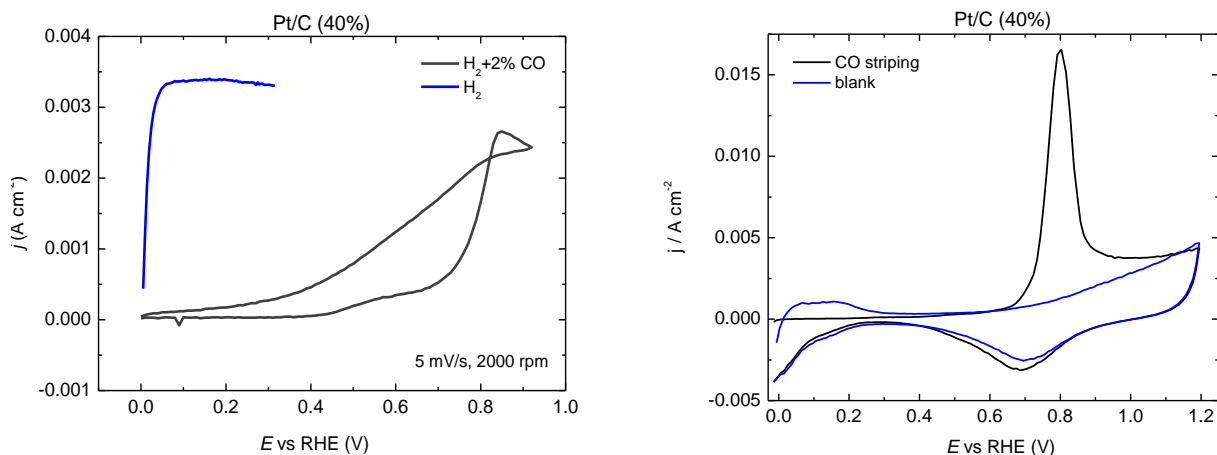
Ovi rezultati ukazuju da su Pt, Pd ili bifunkcionalni Pt-Ru katalizatori na nosaču od volfram-karbida uporedivi po elektrohemijским performansama sa komercijalnim katalizatorom.

4.2.2. Ispitivanje tolerancije na CO

Anodni katalizatori za PEMFC, koja će služiti kao komponenta μ CHP sistema sa reformatom kao gorivom, bi trebalo da, pored visokih aktivnosti za HOR, budu otporni na prisustvo CO u reformatu. Količina CO u reformatu može dosta varirati, od nekoliko ppm do par procenata.

Ispitivanje oksidacije vodonika na pripremljenim katalizatorima vršeno u istom elektrolitu, koji je zasićen smešom H_2 + 2% zapreminskih CO. CO je prvo adsorbovan na površini katalizatora na 0.05 V vs RHE, a zatim brzinom od 5 mV/s, snimljen ciklus do 0.9 V, i povratno do 0 V, pri brzini rotacije RDE od 2000 rpm na sobnoj temperaturi. Desorpcija CO sa površine katalizatora vršena je cikliranjem potencijala od 0 V do najviše 1.2 V vs. RHE (zavisno od tipa katalizatora) tokom dva ciklusa, brzinom od 100 mV/s. Prvi ciklus u ovakvom ciklovoltamogramu predstavlja krivu oksidacije adsorbovanog CO, CO stripping, a

drugi, tzv. blank, predstavlja ciklovoltamogram katalizatora čija je površina očišćena od CO, i treba da se poklapa sa ciklovoltamogramom iz dela 4.2.1. Na Slici 45, dati su rezultati ispitivanja komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora.

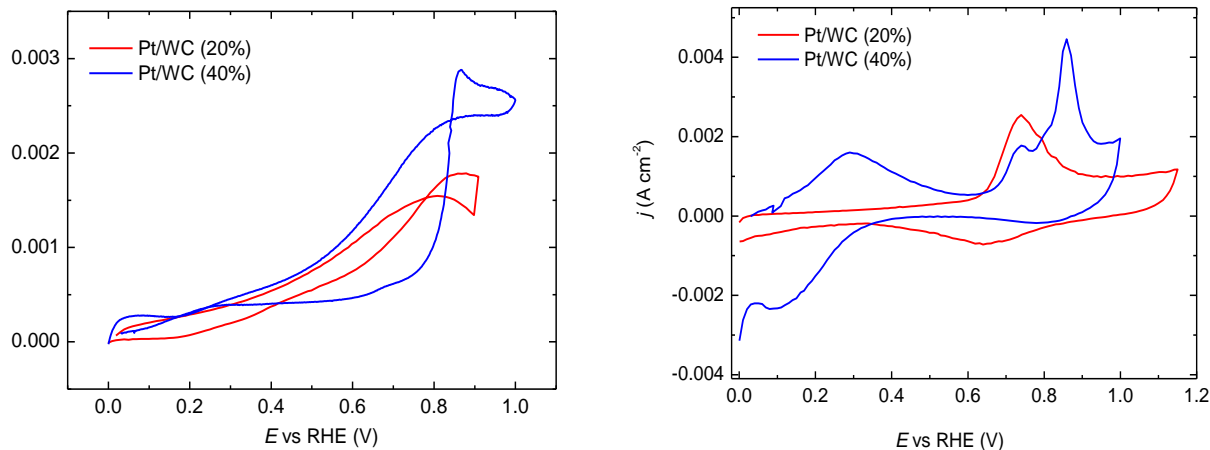


Slika 45. Levo-kriva oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$ na 2000 rpm; desno-ciklovoltamogram desorpcije CO na komercijalnom Pt/C (40%) katalizatoru.

Na slici levo date su krive oksidacije u čistom vodoniku i smeši $H_2 + 2\% CO$ snimljene pri istoj brzini rotacije RDE, i istom brzinom polarizacije. U slučaju smeše, strujni odgovor u anodnom smeru snimanja je daleko niži, a struja počinje da raste od nekog potencijala E_{onset} , koji predstavlja potencijal na kome počinje oksidativna desorpcija adsorbovanog CO sa čestica Pt katalizatora. Za Pt/C katalizator ova vrednost je oko 0.4 V. Skeniranjem potencijala do 0.9 V, dolazi do delimičnog čišćenja katalizatora, a strujni odgovor u katodnom smeru snimanja je veći. Masena aktivnost za oksidaciju vodonika, u smeši $H_2 + 2\% CO$, I_{massCO} , je izračunata na nadnaponu od 30 mV iz katodnog dela krive, Tabela 7. Kriva desorpcije CO sa komercijalnog katalizatora pokazuje strujni maksimum na potencijalu, E_{COdes} , od 0.8 V, dok izgled sledećeg ciklusa ukazuje na potpunu oksidaciju adsorbovanog CO.

Na Slici 46. date su krive ispitivanja uticaja CO na Pt/WC (20%) i Pt/WC(40%) katalizatorima. Ovde se može uočiti da oksidacija CO_{ads} počinje na nižem potencijalu u odnosu na komercijalni katalizator. U slučaju Pt/WC (40%) katalizatora, anodna grana krive pokazuje dva porasta, jedan na oko 0.2 V, a drugi tek na 0.8V. Ovo ukazuje na dva tipa centara na kojima se vrši oksidacija. Pik desorpcije CO se za Pt/WC (20%) nalazi na 0.74 V, dok je za Pt/WC (40%) primetno postojanje dva pika: prvi široki pik na 0.3 V, i drugi na 0.85 V. Prvi pik ima simetričnu komponentu u katodnoj grani, i potiče od interakcije nosača od

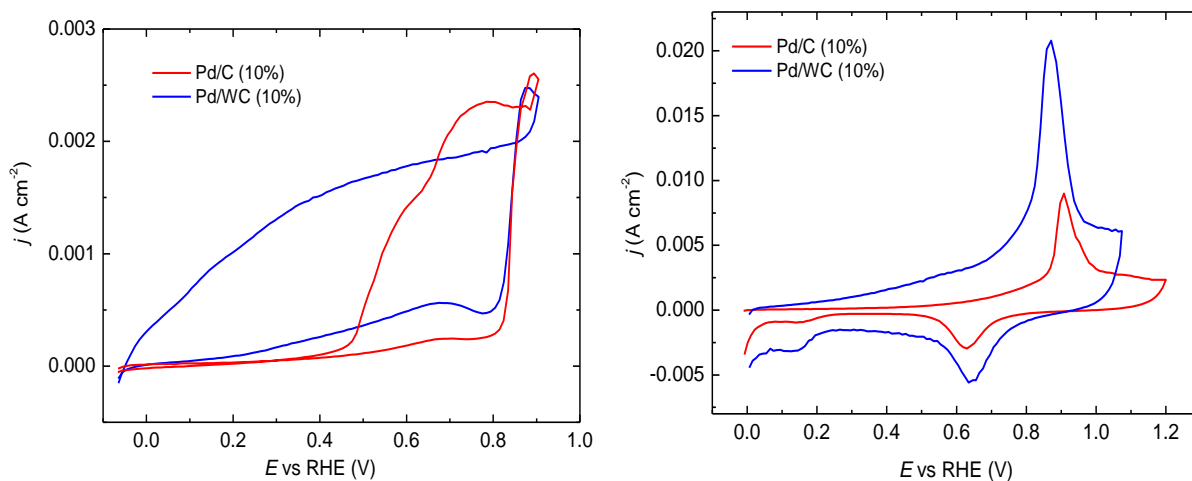
WC sa česticama Pt, tj. potiče od preuzimanja H_{ads} i formiranja bronze volframa. Ovaj efekat preuzimanja vodonika sa čestica Pt se naziva spillover efekat i do njega dolazi u toku adsorbovanja CO na potencijalu od 0.05 V vs RHE.



Slika 46. Levo-krive oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\%$ CO na 2000 rpm; desno-ciklovoltamogram desorpcije CO na Pt/WC (20%) i Pt/WC (40%) katalizatoru.

Pik na 0.85 V je blizak vrednosti E_{COdes} i potiče od oksidacije CO sa čestica Pt. Ovi rezultati potvrđuju postojanje interakcije nanočestica Pt sa nosačem od WC, u smislu spillovera vodonika, ali i neznatan uticaj nosača WC na adsorpciju/desorpciju CO.

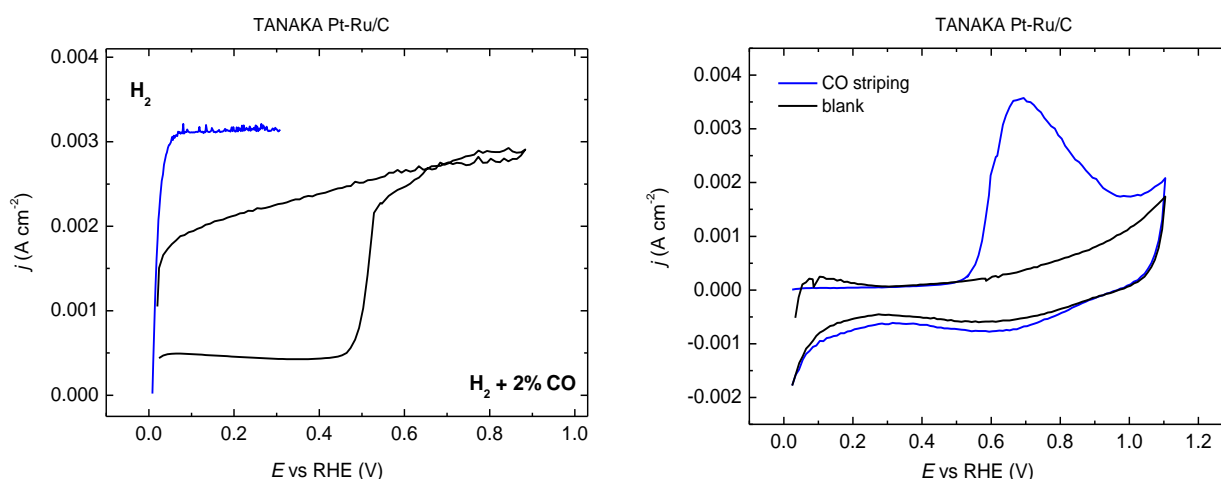
Na Slici 47. date su krive ispitivanja uticaja CO na Pd/WC (10%) i Pd/C(10%) katalizatorima.



Slika 47. Levo-krive oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\%$ CO na 2000 rpm; desno-ciklovoltamogram desorpcije CO na Pd/C (10%) i Pd/WC (10%) katalizatorima.

Krive oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$ za Pd katalizator na nosačima od C i WC jasno pokazuju uticaj nosača WC. Dok je E_{onset} vrednost za Pd/C (10%) od 0.45V bliska vrednosti komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora, oksidacija CO_{ads} na Pd/WC (10%) kreće ranije, kao u slučaju Pt/WC katalizatora. Pikovi desorpcije CO sa Pd/C (10%) i Pd/WC(10%) su pomereni na stranu viših potencijala u odnosu na komercijalni katalizator, i nalaze se na 0.86 V za Pd/WC (10%) i 0.9 V za Pd/C (10%). Ovi rezultati pokazuju lošiju CO toleranciju Pd katalizatora u odnosu na Pt/C.

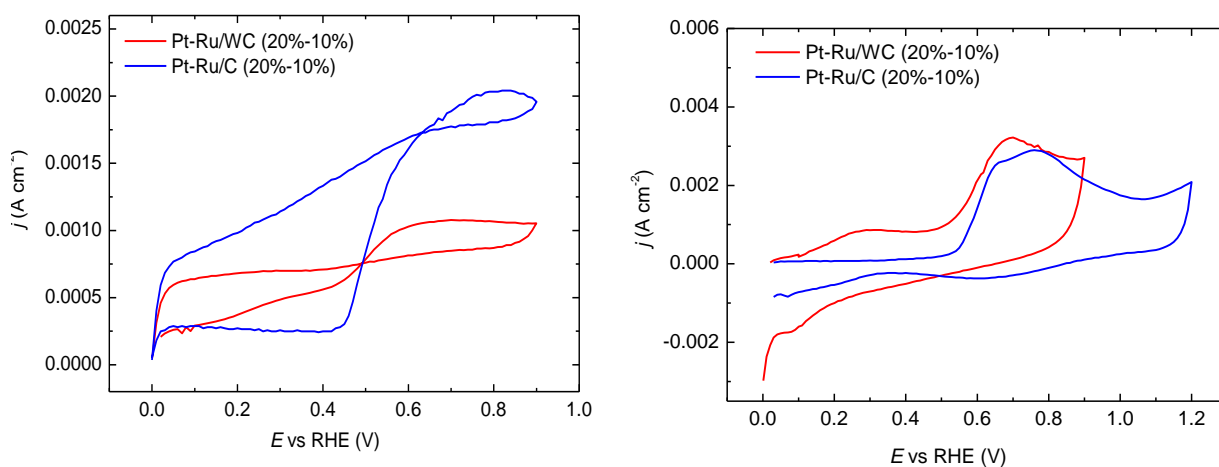
Kao referentni materijal za CO toleranciju bifunkcionalnih Pt-Ru katalizatora korišćen je komercijalno dostupan anodni katalizator za PEMFC, TANAKA Pt-Ru/C (32.6-16.9%, ukupno 50% metala), Slika 48.



Slika 48. Levo-kriva oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$ na 2000 rpm; desno-ciklovoltamogram desorpcije CO na komercijalnom TANAKA Pt-Ru/C (50%) katalizatoru.

Krive oksidacije u čistom H_2 i smeši $H_2 + 2\% CO$ pokazuju značajno manju razliku u odnosu na Pt ili Pd katalizator. Vrednost E_{onset} je oko 0.46 V, ukazuje na kasniju oksidaciju CO_{ads} . U ovom slučaju se CO adsorbuje na česticama Ru, i na potencijalima većim od E_{onset} , površina katalizatora čisti efikasnije u odnosu na Pt ili Pd katalizator. Pik desorpcije CO je pomeren u stranu nižih potencijala u odnosu na prethodno ispitane katalizatore i nalazi se na 0.69 V.

Na Slici 49. date su krive ispitivanja uticaja CO na pripremljene Pt-Ru/WC (20%-10%) i Pt-Ru/C(20%-10%) katalizatorima.



Slika 49. Levo-krive oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$ na 2000 rpm; desno-ciklovoltamogram desorpcije CO na Pt-Ru/C (20%-10%) i Pt-Ru/WC (20%-10%) katalizatorima.

Kriva oksidacije vodonika u smeši za Pt-Ru/C (20-10%) katalizator pokazuje slično ponašanje kao i komercijalni TANAKA Pt-Ru/C (50%), dok je u slučaju Pt-Ru katalizatora na WC nosaču, ponašanje sličnije Pt/WC katalizatoru, sa pojavom dva porasta struje. Ovo znači da legiranje Pt sa Ru ne menja interakciju Pt nanočestica sa nosačem od WC. Ovaj spillover efekat se primećuje i na krivoj desorpcije CO, na potencijalu od 0.3 V. Pikovi desorpcije CO sa Pt-Ru katalizatora na nosačima od C i WC se nalaze na bliskom potencijalu od 0.69 V, kao i u slučaju TANAKA katalizatora. Ovo znači da se desorpcija, tj. oksidacija CO, vrši sa čestica Ru, na koji je CO linearno adsorbovan.

Sumirani rezultati ispitivanja oksidacije vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$ i desorpcije CO dati su u Tabeli 7. Vrednosti masene aktivnosti, I_{massCO} , izračunate su po jednačini (29), uzimajući vrednost struje na nadnaponu od 30 mV iz dela krive snimane u katodnom smeru. Vrednosti potencijala, E_{onset} , za Pt ili Pd katalizatore na nosaču od WC nije moguće utvrditi, zbog postojanja vodoničnog spillovera, koji se preklapa sa oksidacijom adsorbovanog CO sa površine katalizatora.

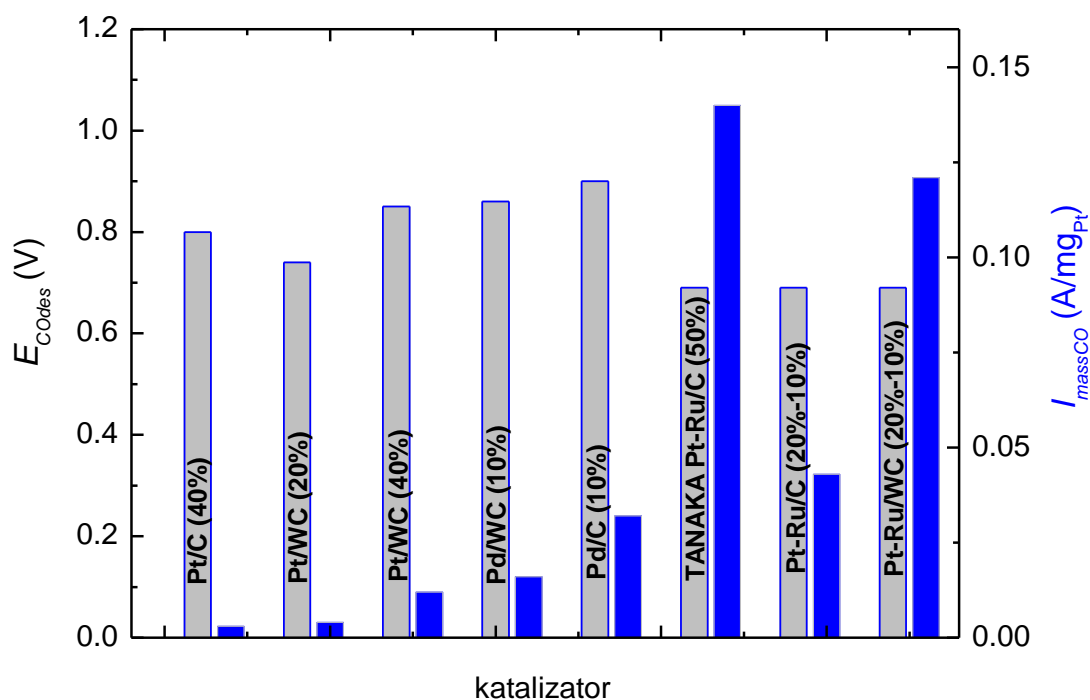
Tabela 7. Vrednosti potencijala E_{onset} , E_{COdes} i masene aktivnosti za oksidaciju vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$.

| Katalizator | E_{onset} (V) | E_{COdes} (V) | I_{massCO} (A/mgPt) @ $\eta = 30$ mV |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|--|
| Pt/C (40%) | 0.4 | 0.800 | 0.003 |
| Pt/WC (20%) | - | 0.740 | 0.004 |
| Pt/WC (40%) | - | 0.850 | 0.012 |
| Pd/WC (10%) | - | 0.860 | 0.016* |
| Pd/C (10%) | 0.450 | 0.900 | 0.032* |
| TANAKA Pt-Ru/C (50%) | 0.460 | 0.690 | 0.140 |
| Pt-Ru/C (20%-10%) | 0.460 | 0.690 | 0.043 |
| Pt-Ru/WC (20%-10%) | 0.460 | 0.690 | 0.121 |

* masena aktivnost za $40 \mu g_{Pd} / cm^2$

Ovi rezultati ukazuju na značajno niže vrednosti masenih aktivnosti za oksidaciju $H_2 + 2\% CO$, od onih za oksidaciju u čistom H_2 , Tabela 6. Kao što je očekivano najnižu aktivnost ima komercijalni Pt/C (40%) katalizator. Katalizatori na nosaču od WC imaju više vrednosti masenih aktivnosti, što je posledica interakcije čestica Pt sa WC nosačem. Ipak, najveće masene aktivnosti imaju bifunkcionalni Pt-Ru katalizatori, na kojima se oksidacija u prisustvu CO odvija formiranjem Ru- Co_{ads} aktivnih centara, ostavljajući Pt centre slobodne za adsorpciju vodonika. Pripremljeni bifunkcionalni katalizator Pt-Ru/WC (20%-10%) pokazuje napribližnije osobine u poređenju sa komercijalnim TANAKA Pt-Ru/C (50%). E_{onset} vrednosti su veoma bliske za sve ispitane katalizatore, pa stoga ne mogu služiti kao mera CO tolerancije. Pomeranje pika desorpcije na stranu nižih potencijala, u odnosu na komercijalni Pt/C (40%) katalizator, govori o olakšanoj oksidaciji površinski adsorbovanog CO.

Kao meru CO tolerancije ispitivanih katalizatora, u ovom radu uzeli smo masenu aktivnost za oksidaciju u smeši i vrednost potencijala desorpcije CO, Slika 50.



Slika 50. CO tolerancija ispitivanih katalizatora.

Dakle, CO tolerancija je kombinacija masene aktivnosti i vrednosti potencijala desorpcije CO, tako da što je veća masena aktivnost za oksidaciju vodonika u smeši $H_2 + 2\% CO$ i niži potencijal desorpcije CO, to je veća CO tolerancija. Među ispitivanim katalizatorima najveću CO toleranciju pokazuju komercijalni TANAKA Pt-Ru/C (50%) i pripremljeni Pt-Ru/WC (20%-10%). Uticaj nosača od WC na CO toleranciju se ogleda u vodoničnom spillover efektu između čestica Pt i nosača od WC, što je istovremeno omogućilo smanjenje sadržaja Pt u katalizatoru za oko 40%, u odnosu na komercijalni TANAKA Pt-Ru/C (50%) katalizator.

4.3. Performanse jediničnih PEMFC

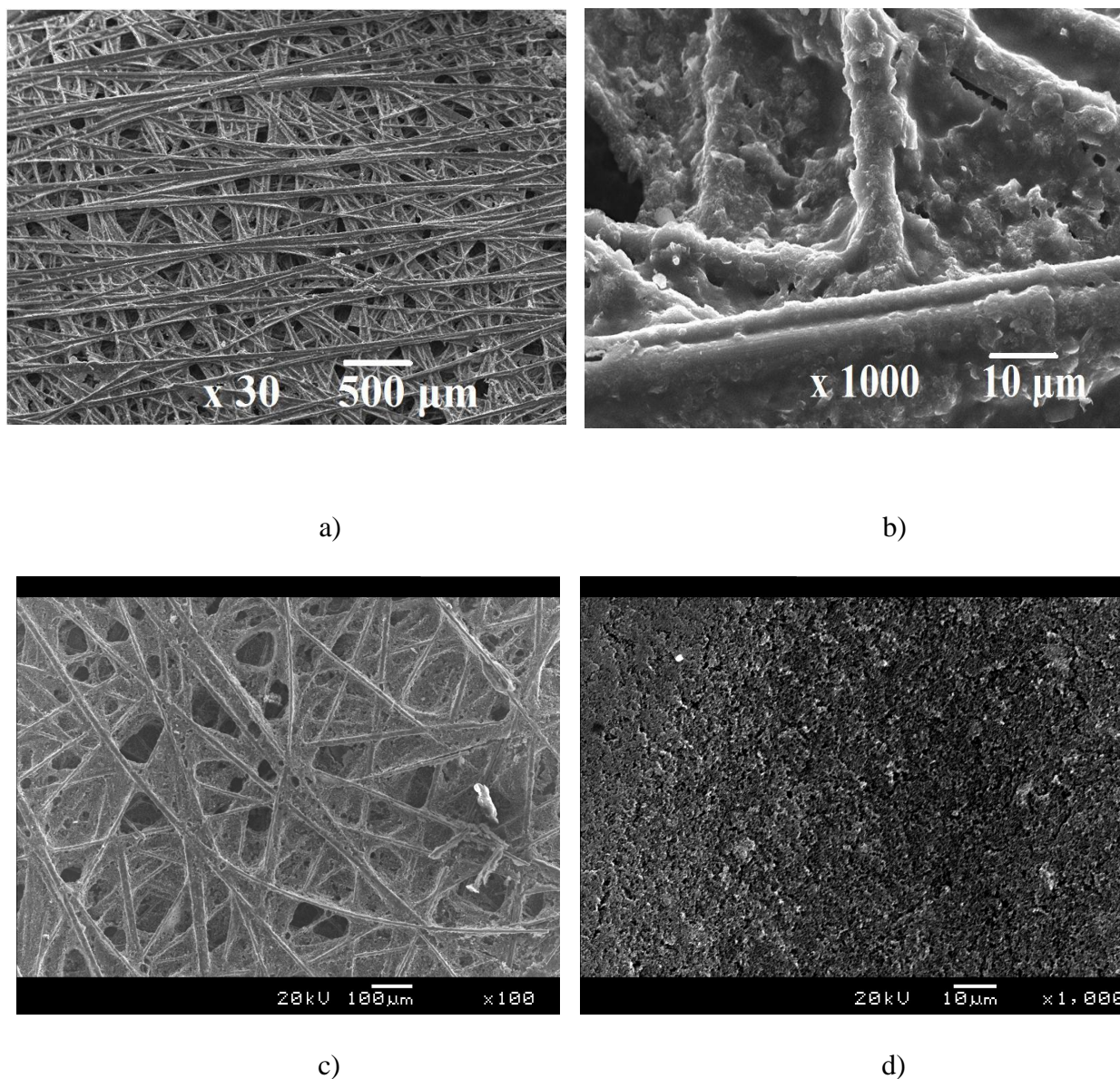
Performanse jediničnih gorivnih ćelija generalno zavise od dva tipa parametara:

- radnih uslova PEMFC (radna temperatura, tip i kvalitet goriva i oksidansa, vlažnosti, pritiska i protoka gasova)
- osobina komponenti PEMFC (osobina komponenti MEA i monopolarnih ploča).

U ovom radu su razvijani katalizatori i nosači katalizatora, pa je za opisivanje i poređenje performansi jediničnih PEMFC, potrebno obezbediti uslove konstanosti ostalih parametara

koji utiču na performanse. Radni uslovi PEMFC su definisani protokolima za testiranje, u kojima su opisani načini korišćenja gasova i temperatura. Sa druge strane, glavne komponente MEA čine GDL, Nafionska membrana i korišćeni katalizatori. U ovom radu su korišćena dva tipa Nafionskih membrana i dva tipa GDL, Nafion 117 debljine 177.8 μm sa GDL AvCarb PT75, i Nafion XL debljine 25.4 μm sa GDL SGC24BC.

Osobine korišćenih GDL su ispitane korišćenjem SEM tehnike, Slika 51.

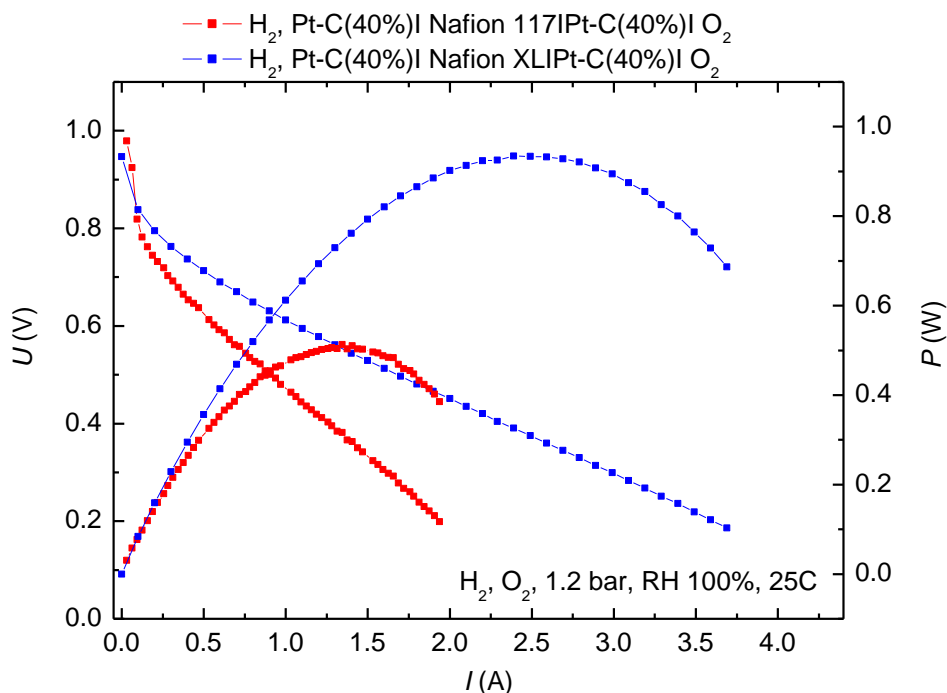


Slika 51. SEM slike GDL: AvCarb PT75 pri uvećanjima od a) $\times 30$, b) $\times 1000$, c) donja strana SGC24BC i d) gornja strana SGC24BC, pri uvećanjima od $\times 100$ i $\times 1000$.

AvCarb PT75 ima istu strukturu isprepletanih ugljeničnih vlakana sa obe strane, dok se struktura SGC24BC sastoji od makroporoznog sloja sa donje strane, Slika 51c, i fino

dispergovanog mikroporoznog sloja sa gornje strane, na koju se nanosi katalitički sloj, Slika 51d. Takođe, da bi se obezbedila hidrofobnost GDL, tj. efikasno odvođenje vode, AvCarb PT75 se mora prethodno dopirati sa PTFE, dok je SGC24BC već spreman za korišćenje.

Da bi se utvrdio uticaj GDL i Nafionske membrane, pripremljeni su MEA koji koriste komercijalni Pt/C (40%) katalizator, u količini od 0.2 mg Pt/cm^2 i na anodi i na katodi. Ovi MEA su ispitani u Arbin gorivnoj ćeliji, aktivne površine 5 cm^2 , korišćenjem H_2 i O_2 pri pritiscima od 1.2 bar, protocima 0.3 l/min i 0.5 l/min, relativne vlažnosti RH 100%, na sobnoj temperaturi. Strujno-naponske karakteristike date su na Slici 52.



Slika 52. Krive U-I i P-I za MEA sa 0.2 mg Pt/cm^2 na anodi i katodi: -crveno-AvCarb Pt75 i Nafion 117, -plavo-SGC24BC i Nafion XL.

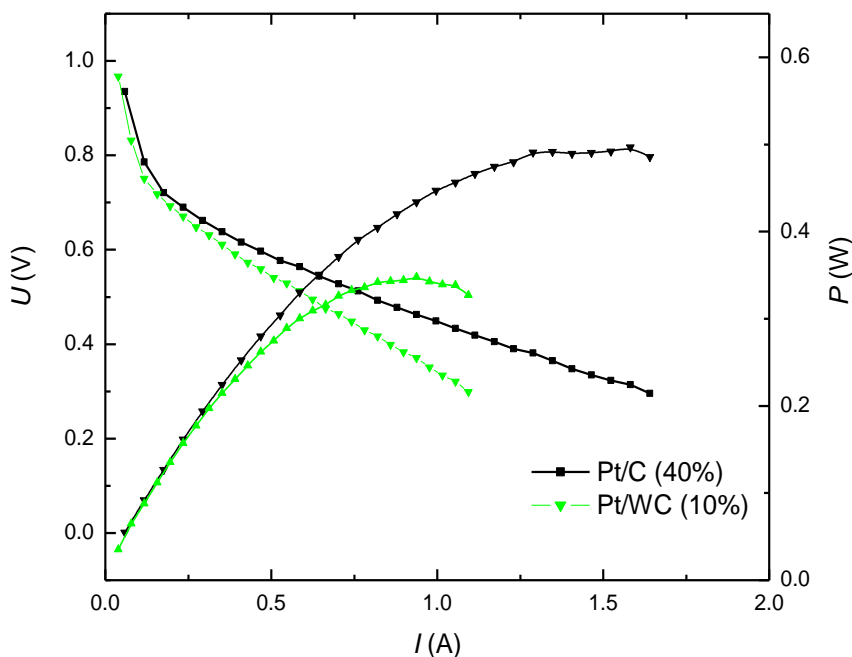
Strujno-naponske krive ovih MEA pokazuju slično ponašanje u oblasti aktivacione polarizacije, tj. bliske vrednosti OCV od 0.984 V za Nafion XL i 0.993 V za Nafion 117, i završetak aktivacione polarizacije na naponu od oko 0.8 V na struji od oko 0.1 A. Ovo ponašanje je očekivano, s obzirom da potiče od osobina samog katalizatora za elektrodne reakcije HOR i ORR. Nagib linearnog dela U-I krive je srazmeran omskom otporu samog MEA, i upravo se ovde krive drastično razlikuju. Ipak, ovakvo ponašanje je očekivano, jer je omski otpor srazmeran debljini korišćene membrane, a debljina Nafiona 117 je višestruko veća od Nafion XL membrane. Ovakvi strujni gubici usled povećanog omskog otpora utiču na

vrednosti maksimalnih struja od oko 2 A za Nafion 117, i 4A za Nafion XL, na naponu od 0.2 V, dok su maksimalne postignute snage od 0.5 W i 1 W, respektivno. Napon ovih PEMFC bi se teorijski mogao meriti do 0 V, dajući veće maksimalne struje, ali se preporučuje da se merenje zaustavlja na naponu od oko 0.2- 0.3 V [153], jer zbog velike brzine elektrodnih reakcija, prvenstveno ORR, može doći do ireverzibilnog oštećenja samog MEA.

Performanse ovih MEA, koje koriste komercijalni Pt/C (40%) katalizator na anodi i katodi, su korišćene za poređenje sa anodnim katalizatorima razvijenim u ovom radu, a primenjenim na ovim GDL, sa Nafionom 117 ili Nafion XL membranom.

4.3.1. Performanse MEA sa sa razvijenim katalizatorima

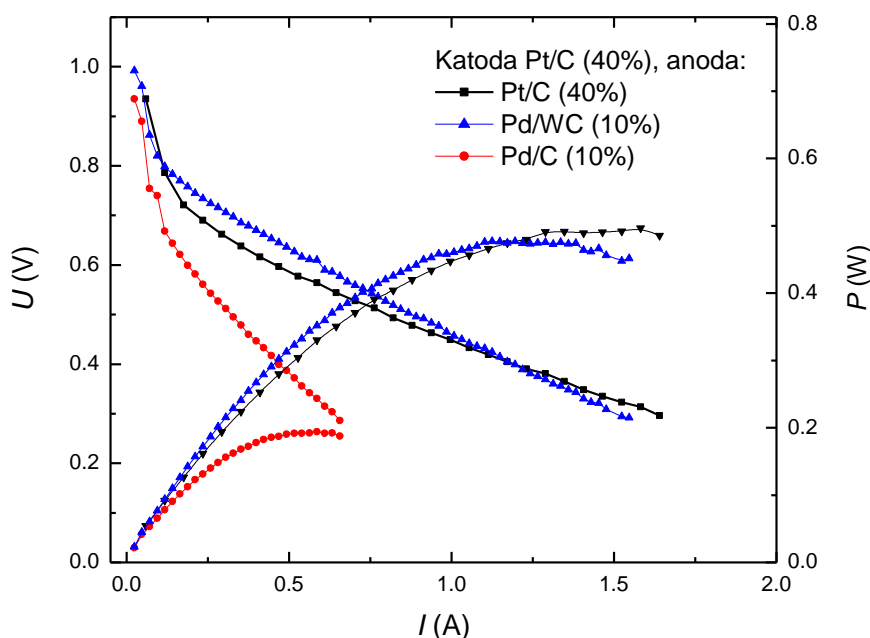
MEA pripremljeni korišćenjem GDL AvCarb PT75 i Nafion 117 membrane, u kojima je kao katodni katalizator korišćen komercijalni Pt/C (40%) u količini od $0.2 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$, su kao promenljivi parametar imale pripremljene anodne katalizatore, u količini od 0.2 mg/cm^2 Pt, ili Pd, u slučaju Pd katalizatora. Strujno-naponske karakteristike PEMFC sa ovakvim MEA su ispitivane na sobnoj temperaturi sa H_2/O_2 pri pritiscima od 1.2bar i RH 100%. Uticaj WC nosača na performanse Pt/WC (10%) katalizatora u PEMFC dat je na Slici 53.



Slika 53. Poređenje strujno-naponskih karakteristika PEMFC sa $0.2 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$ na katodi i anodi: zeleno- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz Pt/WC (10%), crno- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora.

Poređenjem $U-I$ kriva PEMFC koje kao anodni katalizator koriste komercijalni ili razvijeni Pt/WC (10%) katalizator, se mogu primetiti značajan pad performansi, sa maksimalne snage od 0.5W za komercijalni katalizator do 0.35W za Pt/WC (10%) katalizator. Nagib $U-I$ krive za Pt/WC (10%) je veći nego za komercijalni katalizator ukazujući na veću otpornost WC nosača u poređenju sa ugljeničnim nosačem. Ova otpornost ukazuje i na nižu disperziju nanočestica Pt na WC nosaču. $U-I$ krive pokazuju slično ponašanje u oblasti aktivacione polarizacije, što govori o bliskim aktivnostima katalizatora za elektrodne reakcije, kao što je zaključeno iz elektrohemijjskih merenja na RDE.

Na Slici 54. su date performanse PEMFC sa anodnim katalizatorima Pd/WC (10%), Pd/C (10%) i Pt/C (40%).

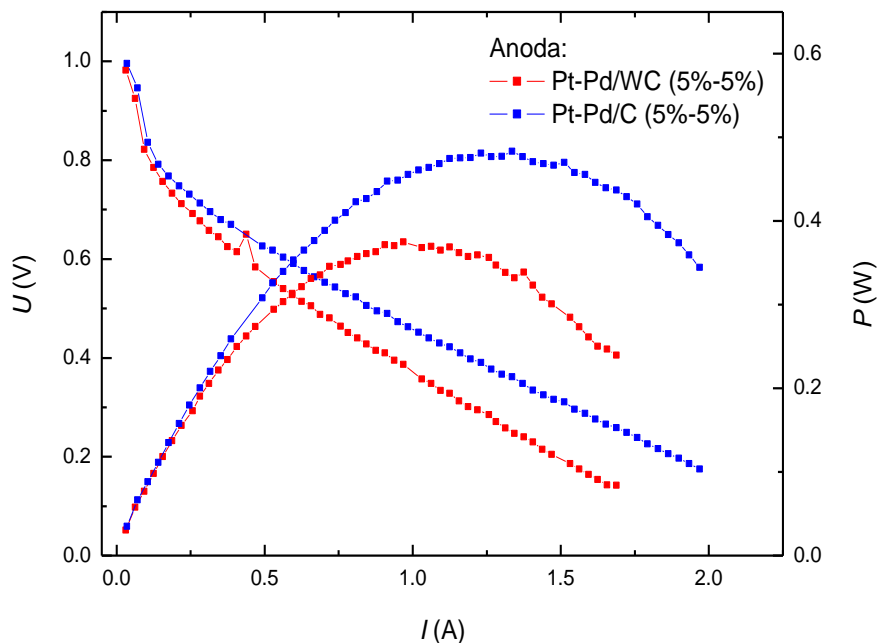


Slika 54. Poređenje strujno-naponskih karakteristika PEMFC sa $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ na katodi i anodi: plavo- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pd}}/\text{cm}^2$ iz Pd/WC (10%), crveno - $0.2 \text{ mg}_{\text{Pd}}/\text{cm}^2$ iz Pd/C (10%) i crno- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora.

Uticao WC nosača anodnog katalizatora na bazi Pd se najbolje vidi poređenjem performansi PEMFC koje koriste Pd/WC (10%) i Pd/C (10%). Značajan pad performansi se primećuje u slučaju Pd/C (10%), sa maksimalnom snagom od 0.19 W u poređenju sa Pd/WC(10%) ili komercijalnim Pt/C (40%) sa maksimalnim snagama od 0.48W i 0.5W, respektivno. Najveći strujni gubici PEMFC sa Pd/C katalizatorom potiču od aktivacione polarizacije, dok su $U-I$ krive Pd/WC i komercijalnog katalizatora slične u ovoj oblasti. Nešto

veći omski otpor je primetan u slučaju Pd/WC katalizatora, što prouzrokuje nižu vrednost maksimalne snage nego za Pt/C (40%), kao u slučaju Pt/WC (10%) katalizatora. Interakcija čestica Pd sa nosačem od WC, preko efekta vodoničnog spillovera i olakšane oksidacije vodonika iz formiranog Pd-hidrida, ne postoji u slučaju ugljeničnog nosača i odražava se na značajnu razliku u performansama MEA.

Ova interakcija se, neočekivano, smanjuje u slučaju Pt-Pd katalizatora, Slika 55.



Slika 55. Poređenje strujno-naponskih karakteristika PEMFC sa $0.2 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$ na katodi i anodi: plavo- 0.2 mgPt/cm^2 iz Pt-Pd/WC (5%-5%), crveno - $0.2 \text{ mg/cm}^2_{\text{Pt}}$ iz Pt-Pd/C (5%-5%) katalizatora.

Strujno-naponska karakteristika MEA sa Pt-Pd/C (5%-5%) katalizatorom na anodi je veoma slična performansama MEA sa komercijalnim katalizatorom, sa maksimalnom izlaznom snagom od 0.5 W, dok je u slučaju Pt-Pd/WC (5%-5%) katalizatora, maksimalna snaga 0.38 W. Ova vrednost je i dalje viša nego za Pt/WC (10%) katalizator. Dodatak čestica Pt katalizatoru Pd na nosaču od WC dovodi do konkurentnih procesa adsorpcije vodonika na česticama Pt sa procesom formiranja Pd-hidrida, što utiče na smanjeni vodonični spillover efekat nosača WC.

Kako se PEMFC koriste za napajanje u μCHP sistemima, najbolji način poređenja performansi PEMFC, a posredno i anodnih katalizatora koji su promenljivi parametar u ispitivanjima vršenim u ovom radu, je vrednost struje na odabranom radnom naponu PEMFC,

obično na 0.6V. Takođe se može izračunati iskorišćenost katalizatora, kao vrednost mase Pt katalizatora u celom MEA, i na anodi i na katodi, po kW maksimalne snage, (kW/g_{Pt}). Ove vrednosti su izračunate i date u Tabeli 8.

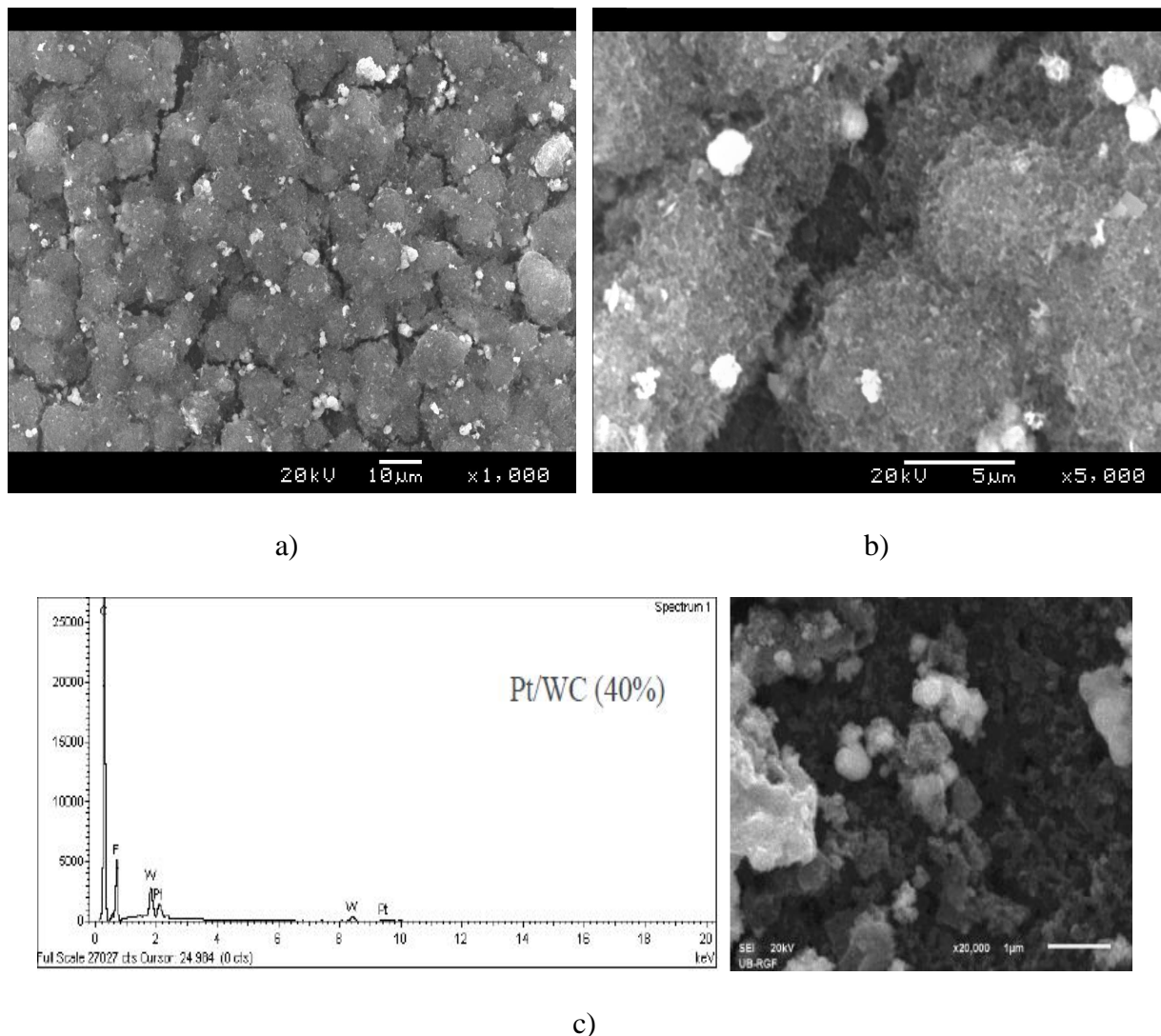
Tabela 8. Vrednosti OCV, $I_{@0.6V}$, i iskorišćenost katalizatora za ispitivane MEA na GDL od AvCarbPT75 i Nafion 117 membranom, izmerene u Arbin gorivnoj ćeliji površine 5 cm², na sobnoj temperaturi.

| Katalizator | OCV (V) | $I_{@0.6V}$ (A/cm²) | Iskorišćenost katalizatora (g_{Pt}/ kW) |
|-------------------------|--------------------------|--|--|
| Pt/C (40%) | 0.993 | 0.112 | 3.92 |
| Pt/WC (10%) | 0.987 | 0.055 | 5.71 |
| Pd/WC (10%) | 0.992 | 0.122 | 2.08 |
| Pd/C (10%) | 0.935 | 0.038 | 2.26 |
| Pt-Pd/WC (5%-5%) | 0.982 | 0.088 | 5.26 |
| Pt-Pd/C (5%-5%) | 0.996 | 0.112 | 4.08 |

Vrednosti napona otvorenog kola, OCV, su bliske idealnom naponu PEMFC, za sve ispitivane MEA. Vrednosti gustine struje na naponu PEMFC od 0.6 V pokazuju da su jedino u katalizatori Pd/WC (10%) i Pt-Pd/C (5%-5%) bliske komercijalnom Pt/C (40%) katalizatoru. Vrednost dobijena za iskorišćenje katalizatora u slučaju Pt-Pd/C (5%-5%) katalizatora je bliska vrednosti za komercijalni katalizator. Najnižu vrednost pokazuje MEA sa Pd/WC (10%) katalizatorom, ali u ovom slučaju ova vrednost ne uzima anodni katalizator u obzir, već samo platinski katodni katalizator. Ovako gledajući, a uzevši u obzir i gustinu struje na 0.6V, u ovom slučaju je uspešno zamenjen komercijalni katalizator na anodi sa Pd katalizatorom na nosaču od WC.

Kako je pokazano na Slici 52, debljina Nafionske membrane i korišćenog GDL značajno utiču na performanse MEA sa komercijalnim katalizatorom. Razvijeni katalizatori u ovom radu su takođe korišćeni kao anodni katalizatori u MEA sa GDL SGC24BC i Nafion XL membranom. Ovakvi MEA su ispitivani u Arbin gorivnoj ćeliji na sobnoj temperaturi.

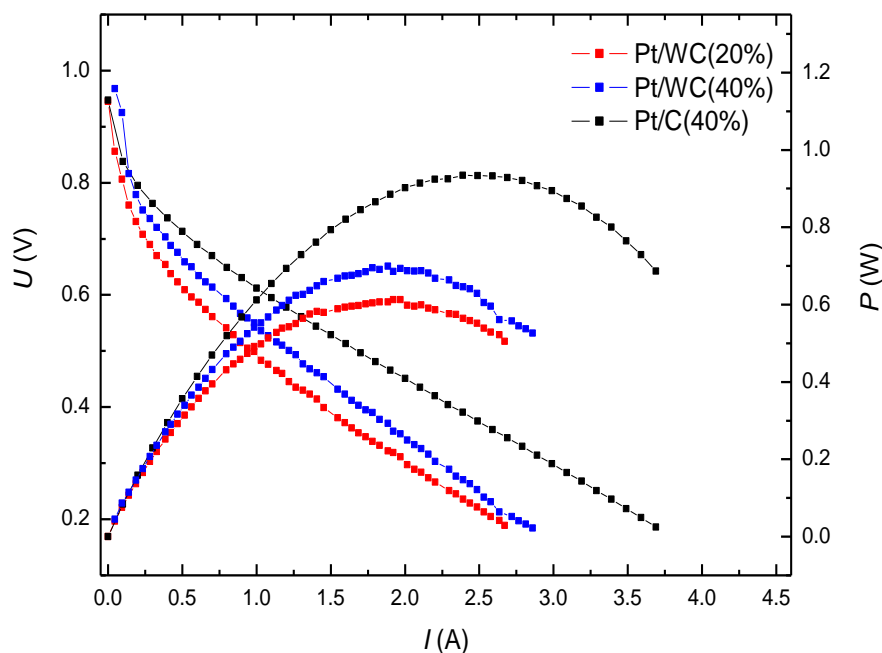
Pt katalizator na nosaču od WC se zbog gustine volfram-karbida teže nanosi na GDL u ravnomernom sloju, Slika 56.



Slika 56. SEM slike anodnog katalitičkog sloja Pt/WC (40%) na SGC24BC pri uvećanju a) 1000x i b) 5000x, c) EDS spektar površine anode pri uvećanju od 20000x.

Na SEM slikama se pri manjim uvećanjima uočava površina prekrivena jonimerom Nafiona, koji se nanosi pre presovanja MEA, dok se pri većim uvećanjima može videti postojanje nehomogene raspodele čestica katalizatora na GDL. EDS spektar pokazuje postojanje pikova koji potiču od Pt, W i C, pri čemu su maseni udeli Pt oko 3%, a W oko 6% na površini GDL.

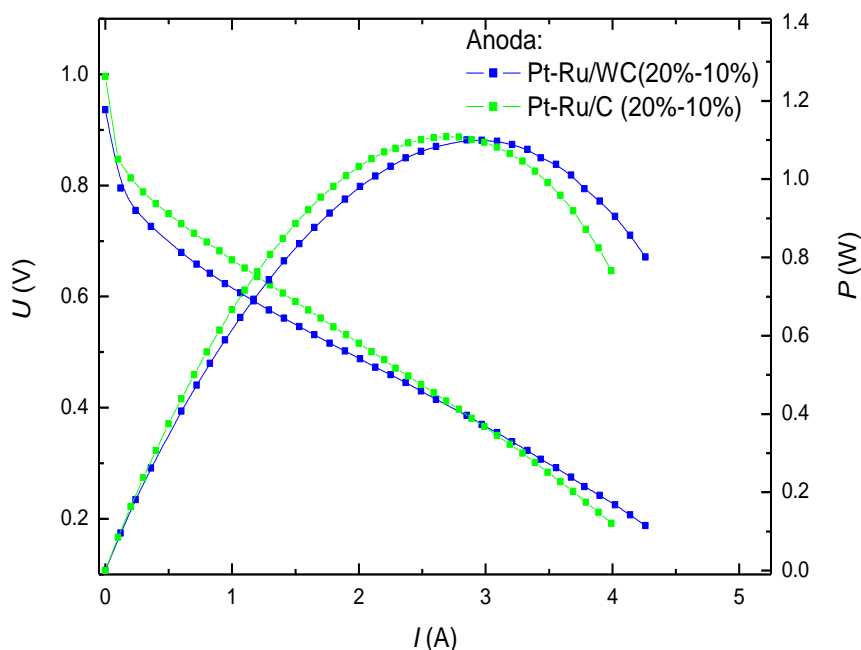
Na Slici 57 su upoređene performanse MEA sa Pt/WC (20%) i Pt/WC (40%) kao anodnim katalizatorima sa performansama MEA sa komercijalnim platinskim katalizatorom.



Slika 57. Poređenje strujno-naponskih karakteristika PEMFC sa $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ na katodi i anodi: crveno- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz Pt/WC (20%), plavo- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz Pt/WC (40%), crno- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz komercijalnog Pt/C (40%) katalizatora.

Strujno-naponske karakteristike MEA sa Pt katalizatorom na nosaču od WC pokazuju niže vrednosti maksimalne snage od 0.6 W za Pt/WC (20%) i 0.7 W za Pt/WC (40%) u odnosu na 1 W za Pt/C (40%) katalizator. Ovo ponašanje je slično kao na Slici 53. $U-I$ krive su slične u oblasti aktivacione polarizacije, ali niža električna provodljivost WC nosača, kao i nehomogenija raspodela Pt/WC katalizatora na GDL utiču naveći nagib krive, a samim tim i lošije performanse MEA. Povećanje masenog udela Pt na nosaču od WC sa 20% na 40% ne dovodi do linearnog povećanja performansi MEA. Ovo govori u prilog interakcije nosača WC i nanočestica Pt, jer se može postići smanjenje količine Pt u anodnom katalizatoru bez značajnog pada performansi PEMFC.

Pripremljeni bifuncionalni katalizator Pt-Ru na nosačima WC i XC72R su upotrebljeni kao anodni katalizatori u MEA sa GDL SGC24Bc i Nafion XL membranom, Slika 58.



Slika 58. Poređenje strujno-naponskih karakteristika PEMFC sa $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ na katodi i anodi: plavo- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz Pt-Ru/WC (20%-10%), zeleno- $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz Pt-Ru/C (20%-10%) katalizatora.

Strujno-naponske karakteristike PEMFC sa Pt-Ru/WC (20%-10%) i Pt-Ru/C (20%-10%) kao anodnim katalizatorima pokazuju veoma slično ponašanje, dajući maksimalne snage od 1.1 W, dok su maksimalne struje 4.3A i 4.1A. Obe performanse su bolje od performansi MEA sa komercijalnim katalizatorom. Uključenje čestica Ru u strukturu Pt dovodi do povećanja aktivnosti ka oksidaciji vodonika, kao što je i pokazano u treoelektrodnim merenjima na RDE, Tabela 6.

Poređenje performansi MEA, čije su strujno-naponske karakteristike date na Slikama 57 i 58, dato je u Tabeli 9.

Tabela 9. Vrednosti OCV , $I_{@0.6V}$, i iskorišćenost katalizatora za ispitivane MEA na GDL od SGC24BC i Nafion XL membranom, izmerene u Arbin gorivnoj ćeliji površine 5 cm^2 , na sobnoj temperaturi.

| Katalizator | OCV (V) | $I_{@0.6V}$ (A/cm²) | Iskorišćenost katalizatora (g_{Pt}/ kW) |
|---------------------------|---------------------------------|--|--|
| Pt/C (40%) | 0.947 | 0.220 | 2.12 |
| Pt/WC (20%) | 0.945 | 0.112 | 3.22 |
| Pt/WC (40%) | 0.968 | 0.159 | 2.85 |
| Pt-Ru/WC (20%-10%) | 0.946 | 0.234 | 1.81 |
| Pt-Ru/C (20%-10%) | 0.996 | 0.271 | 1.80 |

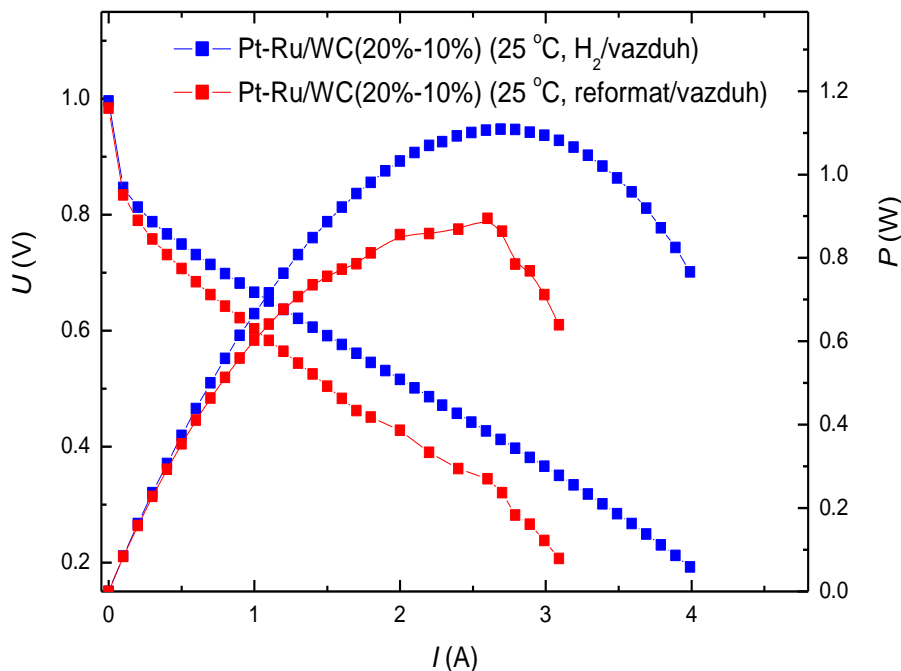
Vrednosti gustine struje na naponu od 0.6 V su značajno veće od vrednosti datih u Tabeli 8, što je direktna posledica smanjenja debljine MEA korišćenjem Nafion XL membrane. Takođe, iskorišćenje katalizatora je bolje u ovom slučaju, jer je za generisanje kW struje potrebna manja masa Pt. Poređenje anodnih katalizatora razvijenih u ovom radu sa komercijalnim Pt/C katalizatorom jasno izdvaja bifunkcionalne Pt-Ru katalizatore na nosačima od WC i C.

4.3.2. Uticaj CO na performanse MEA sa razvijenim katalizatorima

Za ispitivanje uticaja primesa ugljen-monoksida u vodoniku, kao gorivu PEMFC, razvijeni katalizatori su korišćeni u anodnom katalitičkom sloju MEA, čije su performanse ispitivane u uslovima koji odgovaraju realnim uslovima rada PEMFC u μ CHP sistemu. Ovi uslovi se prvenstveno odnose na korišćenje reformata (2.80% CH₄, 17.9% CO₂, 10.0 ppm CO, ostatak H₂), kao goriva, s jedne strane i vazduha, kao oksidansa sa druge strane, na povišenim radnim temperaturama PEMFC i sniženim vlažnostima gasova. Da bi se ispitale performanse MEA sa reformatom, potrebno je prethodno izmeriti stujno-naponske karakteristike sa čistim H₂.

Tolerancija na CO, procenjena na osnovu elektrohemijskih merenja na RDE, pokazala je da se bifunkcionalni Pt-Ru/WC (20%-10%) katalizator može upotrebiti kao anodni

katalizator. MEA je pripremljen tako da ima $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ iz Pt-Ru/WC (20%-10%) na anodi, dok je na katodu nanet komercijalni Pt/C (40%) u količini $0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Performanse MEA su ispitane u Arbin gorivnoj ćeliji od 5 cm^2 , korišćenjem H_2 ili reformata na anodi, a vazduha na katodi, pri pritiscima od 1.2 bar i RH 100%, na sobnoj temperaturi. Strujno-naponske karakteristike su date na Slici 59.

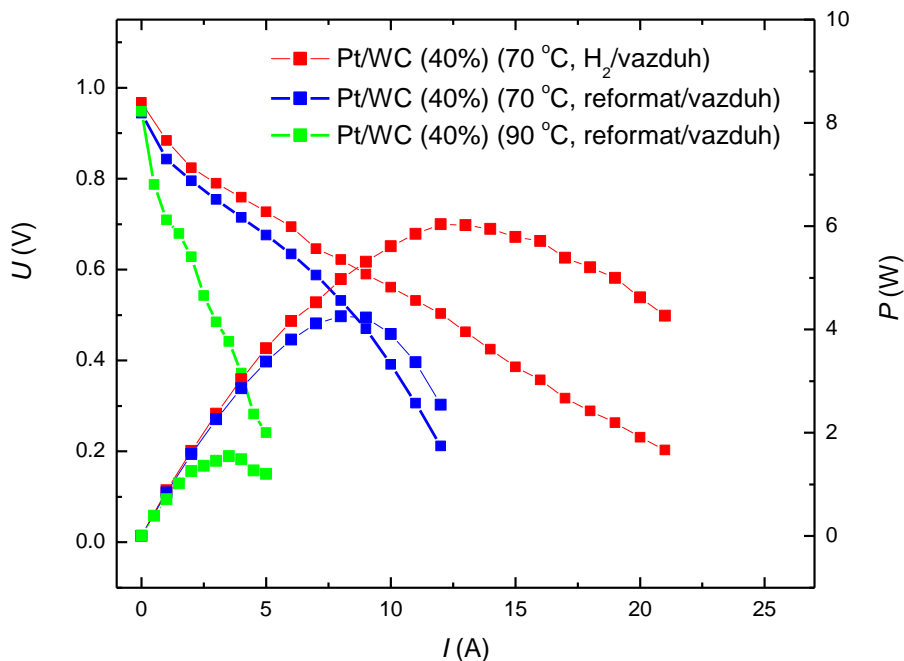


Slika 59. Strujno-naponske karakteristike PEMFC sa anodnim katalizatorom Pt-Ru/WC (20%-10%), sa korišćenjem čistog H_2 ili reformata kao goriva.

Maksimalne snage ovakve PEMFC su sa H_2 oko 1.1 W, odnosno 0.8 W sa reformatom u kome ima 10 ppm CO. Iskorišćenje anodnog katalizatora Pt-Ru/WC je $2.5 \text{ g}_{\text{Pt}}/\text{kW}$ kada se kao gorivo koristi reformat. Ovo čini pad performansi od oko 30% na sobnoj temperaturi, a posledica je blokiranja aktivnih centara čestica Pt za adsorpciju vodonika, kao odlučujućeg stupnja mehanizma oksidacije vodonika na anodi.

Povišenje radne temperature PEMFC utiče kako na kinetiki samih elektrodnih reakcija, tako i na brzu desorpciju CO adsorbovanog na česticama Pt katalizatora. Uticaj radne temperature PEMFC je ispitan merenjem performansi MEA, koji kao anodni katalizator sadrži Pt/WC (40%) u količini od $0.25 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Kao katodni katalizator korišćen je komercijalni PtCo/C (46,4%Pt i 6,5%Co)(Tanaka) u količini od $0.68 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. MEA, aktivne površine od 25 cm^2 je ispitan u Paxitech gorivnoj ćeliji korišćenjem čistog H_2 ili

reformata, sa anodne strane, i vazduha sa katodne strane, na temperaturama od 70 °C i 90 °C, pri pritiscima od 1.2 bar i vlažnosti gasova od 80/100 %RH, odnosno 68/46 %RH. Strujno-naponske karakteristike, izmerene pri ovim radnim uslovima date su na Slici 60.

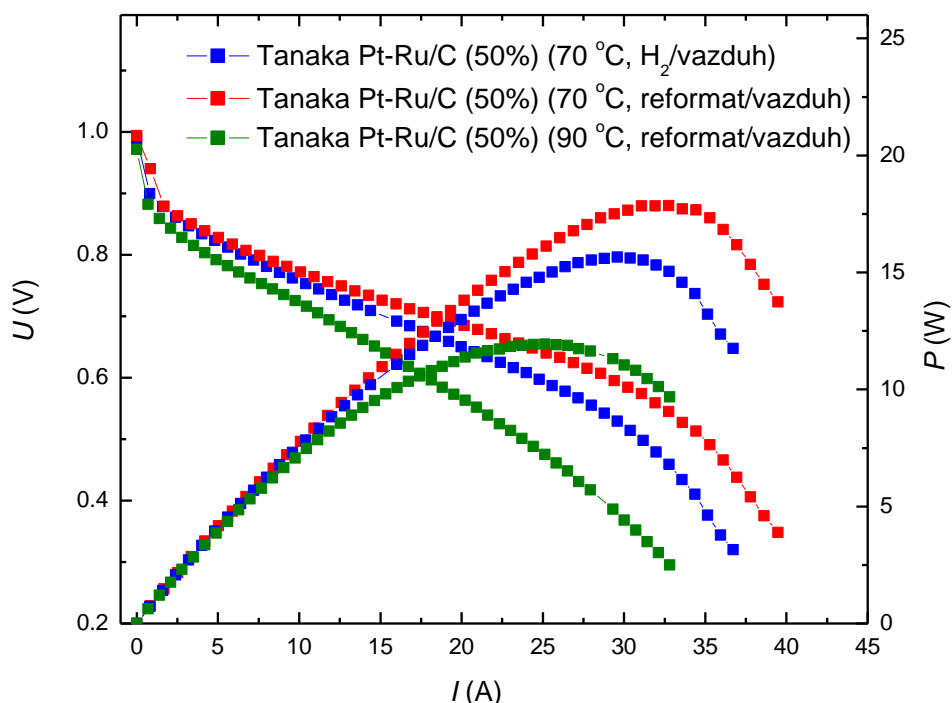


Slika 60. Strujno-naponske karakteristike PEMFC sa anodnim katalizatorom Pt /WC (40%), sa korišćenjem čistog H₂ ili reformata kao goriva, na temperaturama od 70 °C i 90 °C.

Izmerena $U-I$ kriva za MEA sa Pt/WC (40%) kao anodnim katalizatorom pokazuje povećanje maksimalne snage PEMFC povišenjem radne temperature na 70 °C na oko 6 W, dok je vrednost gustine struje na 0.6 V je 0.36 A/cm². Ova vrednost gustine struje je na sobnoj temperaturi bila 0.159 A/cm². Iskorišćenje katalizatora u pripremljenom MEA aktivne površine 25 cm² je 3.87 g_{Pt}/kW. Ovo povišenje vrednosti iskorišćenosti katalizatora, ne odražava samo performanse katalizatora, već promenu niza radnih parametara PEMFC, koji se podešavaju povišenjem radne temperature. Ovo se prvenstveno odnosi na sniženu vlažnost vodonika na anodi na 80%, što zajedno sa temperaturom od 70 °C utiče na hidratisanost Nafion XL membrane. Takođe, pri ovako visokim strujama od oko 20 A dolazi do formiranja značajnih količina vode na katodi, što dovodi do delimičnog blokiranja aktivnih centara za reakciju ORR, a samim tim i pada performansi PEMFC. Uvođenje reformata kao goriva dovodi do drastičnog pada performansi PEMFC na 70 °C. Maksimalna snaga, u ovom slučaju je oko 4 W, a gustina struje na naponu od 0.6 V je 0.26 A/cm². Ovaj pad performansi je oko

30 %, kao u slučaju performansi MEA sa Pt-Ru/WC (20%-10%) kao anodnim katalizatorom izmerenim na sobnoj temperaturi, Slika 57. Povišenje radne temperature PEMFC na 90 °C, zajedno sa sniženjem vlažnosti reformata na 68 % i vazduha na 46 %, dovodi do značajnog pada performansi. Maksimalna izlazna snaga je oko 1 W, a gustina struje na 0.6 V iznosi 0.088 A/cm². Ovako visoka radna temperatura i snižene vlažnosti gasova utiču na smanjenje provodljivosti Nafion XL membrane.

Performanse referentnog MEA aktivne površine 25 cm², koji je pripremljen tako da na anodi ima 0.47 mg_{Pt}/cm² iz komercijalnog PtRu/C (32,6 % Pt 16,9 % Ru) (Tanaka), a na katodi 0.68 mg_{Pt}/cm² iz PtCo/C (46,4 % Pt i 6,5 % Co) (Tanaka), su ispitane pri istim radnim uslovima, Slika 61.



Slika 61. Strujno-naponske karakteristike PEMFC sa referentnim MEA, sa korišćenjem čistog H₂ ili reformata kao goriva, na temperaturama od 70 °C i 90 °C.

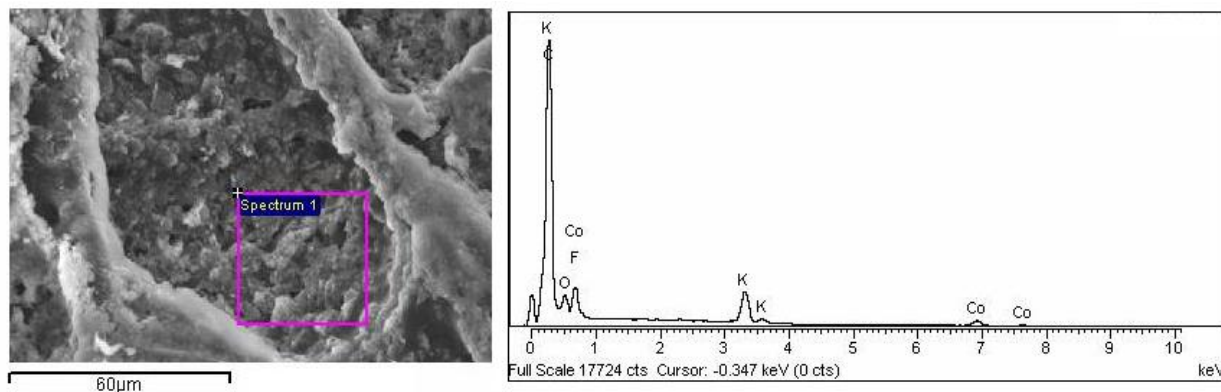
Performanse PEMFC sa referentnim MEA, u kome se nalaze komercijalni katalizatori na ugljeničnom nosaču su bolje od performansi MEA sa katalizatorima razvijenim u ovom radu, a testiranim na povišenim temperaturama. Maksimalna snaga PEMFC sa H₂ kao gorivom je 18 W na 70 °C, dok gustina struje na 0.6 V iznosi 1.176 A/cm². Uvođenje reformata na anodu dovodi do pada performansi na oko 15.7 W i 0.991 A/cm², a još veći pad je uslovljen slabijom hidratacijom Nafionske membrane na 90 °C i daje 12.2 W i 0.725 A/cm²

na 0.6 V. Ovako visoke izlazne snage su jasan pokazatelj da se čak i jedinična PEMFC može koristiti za napajanje manjih električnih uređaja. Veće količine Pt katalizatora u anodnom i katodnom katalitičkom sloju utiču na poboljšane performanse MEA, dok je iskorišćenje katalizatora na 70 °C sa reformatom kao gorivom 1.83 g_{Pt}/kW. Ova vrednost je niža od vrednosti dobijene za anodni katalizator razvijen u ovom radu, Pt-Ru/WC (20%-10%), od 2.5 g_{Pt}/kW, ali je u saglasnosti sa CO tolerancijom procenjenom iz elektrohemijskih merenja.

4.3.3. Performanse MEA sa neplatinskim katalizatorom na bazi Co

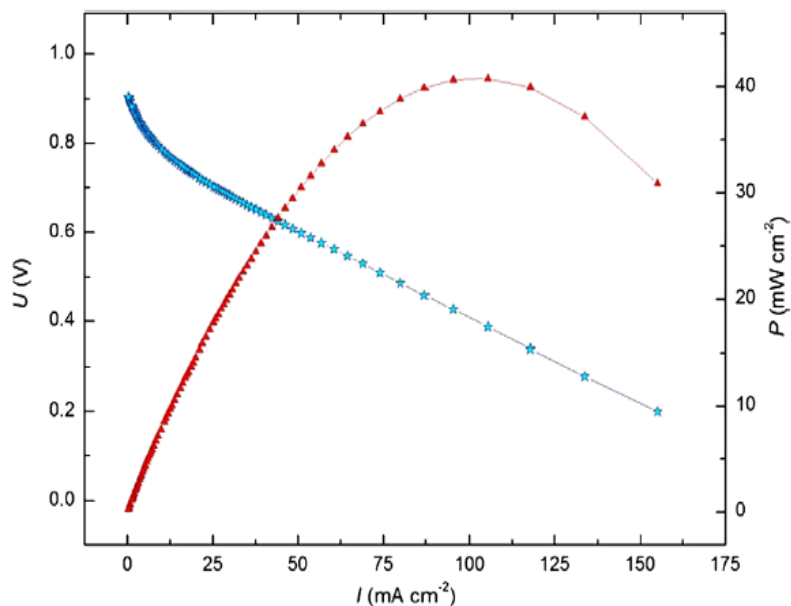
U prethodnim ispitivanjima je pokazano da postoji interakcija između razvijenog nosača katalizatora od volfram-karbida i nanočestica Pt, što omogućava sniženje količine Pt katalizatora, uz prihvatljive gubitke performansi. Ovo direktno smanjuje cenu anodnog katalizatora za PEMFC, a još veće smanjenje se postiže zamenom Pt sa Pd katalizatorom na WC. Dalji pokušaj smanjenja cene se postiže korišćenjem neplemenitog katalizatora na bazi Co [154].

Joni Co su electrodeponovani direktno na GDL, koji se koristi kao anoda u pripremi MEA. Na Slici 62 je dat EDS spektar i SEM slika elektrode nakon elektrodepozicije Co.



Slika 62. SEM snimak elektrodeponovanog Co na GDL AvCarb PT75 i EDS spektar obeleženog područja

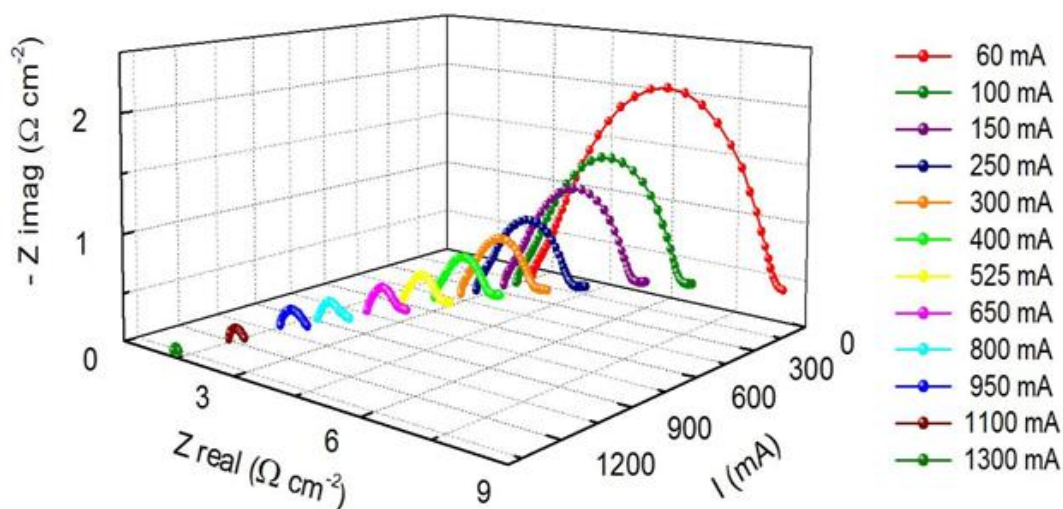
EDS spektar pokazuje prisustvo Co na GDL, odakle je izračunata količina Co na elektrodi od 0.4 mg/cm². Ova elektroda je služila kao anoda u pripremi MEA, dok je na katodi korišćen komercijalni Pt/C (40%) katalizator, u količini od 0.4 mg/cm². Performanse ovakvog MEA su ispitane na sobnoj temperaturi, korišćenjem H₂ i O₂, pri pritiscima od 1.2 bar i RH 100%, Slika 63.



Slika 63. Strujno-naponska karakteristika PEMFC sa anodnim katalizatorom na bazi Co, korišćenjem čistog H_2 i O_2 na sobnoj temperaturi.

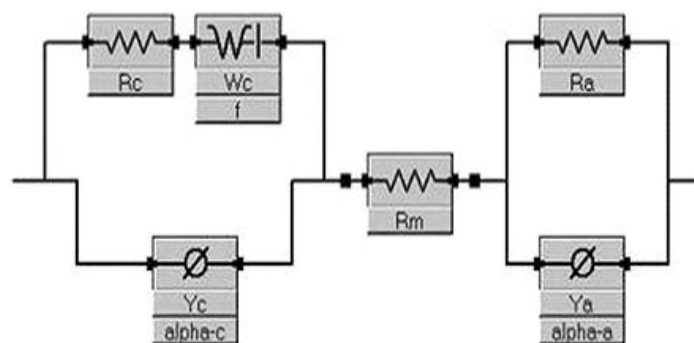
U - I kriva MEA sa Co kao anodnim katalizatorom pokazuje tipičan izgled kao i sa komercijalnim katalizatorom. Ipak, performanse ovakve ćelije su značajno niže od performansi MEA sa komercijalnim katalizatorom, dajući maskimalnu izlaznu snagu od 0.32 W i gustinu struje na 0.6 V od 0.05 A/cm^2 . Za MEA koji koristi komercijalni katalizator, GDL AvCarb Pt75 i Nafion 117 membranu, gustina struje je 0.112 A/cm^2 , Tabela 8. Ovo znači pad performansi za faktor 2, ali je cena ovako pripremljenog anodnog katalizatora na bazi Co niža za faktor 1000 od komercijalnog katalizatora. Ovo znači da je odnos performansa-cena višestruko veći za Co katalizator na anodi.

Elektrohemijske osobine Co katalizatora nije bilo moguće ispitati na RDE elektrodi, zbog procesa elektrodepozicije na GDL, pa su osobine katalizatora procenjene korišćenjem elektrohemijske impedansne spektroskopije, primenjene na gorivnu ćeliju. EIS spektri mereni na različitim radnim strujama PEMFC dati su na Slici 64.



Slika 64. EIS spektri PEMFC sa anodnim katalizatorom na bazi Co, izmereni na različitim radnim strujama.

Da bi se odredili doprinosi komponenti MEA ovim EIS spektrima, potrebno je dobijene krive fitovati korišćenjem odgovarajućeg ekvivalentnog kola, Slika 65.



Slika 65. Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje EIS merenja na PEMFC sa Co kao anodnim katalizatorom.

Vrednosti otpora membrane, R_m , otpora anode, R_a i katode, R_c , se očitavaju direktno procedurom fitovanja, dok se kapaciteti anode, C_a , i katode, C_c , mogu izračunati iz korišćenog CPE elementa (eng. constant phase element)[155]. Dobijene vrednosti su date u Tabeli 10.

Tabela 10. Rezultati fitovanja EIS spektara PEM gorivne ćelije sa anodnim katalizatorom na bazi Co.

| I (mA) | R_m ($\Omega \text{ cm}^2$) | R_a ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_a (F cm^{-2}) | R_c ($\Omega \text{ cm}^2$) | C_c (F cm^{-2}) |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| OCV | 2,934 | 3,826 | 0,008132 | 27,99 | 0,01550 |
| 3 | 2,870 | 3,175 | 0,006563 | 27,36 | 0,015682 |
| 60 | 2,698 | 0,921 | 0,001196 | 4,997 | 0,007665 |
| 100 | 2,535 | 0,674 | 0,00090 | 3,417 | 0,006745 |
| 150 | 2,411 | 0,539 | 0,00078 | 2,718 | 0,006233 |
| 250 | 2,250 | 0,385 | 0,00077 | 2,053 | 0,005653 |
| 300 | 2,095 | 0,267 | 0,00073 | 1,637 | 0,005406 |
| 400 | 1,926 | 0,234 | 0,00040 | 0,8049 | 0,005268 |
| 525 | 1,735 | 0,196 | 0,0001 | 0,6803 | 0,005112 |
| 650 | 1,491 | 0,071 | 0,0001 | 0,529 | 0,004550 |
| 800 | 1,149 | 0,051 | 0,0001 | 0,5079 | 0,005475 |
| 950 | 0,940 | - | 0,0001 | 0,420 | 0,006911 |
| 1100 | 0,835 | - | 0,0001 | 0,375 | 0,007654 |
| 1300 | 0,624 | - | 0,0001 | 0,154 | 0,007380 |

Vrednosti date u Tabeli 10 omogućavaju uvid u reakcije koje se odigravaju unutar gorivne ćelije, ali omogućavaju i razlikovanje različitih procesa i njihovih uticaja na performanse PEMFC, što je jako važno kada se radi o neplatinskim katalizatorima i njihovom doprinosu u radu gorivne ćelije. R_m vrednosti opadaju sa porastom struje što je i očekivano ponašanje jer se i otpor u gorivnoj ćeliji smanjuje. Vrednosti R_a i R_c pokazuju isti trend ponašanja. Vrednosti R_a i C_a su za red veličine manje od R_c i C_c što ukazuje da su najveći strujni gubici u radu gorivne ćelije uzrokovani brzinom ORR reakcije na katodi. Iz Tabele 10 se takođe vidi razlika i u kapacitivnosti različitih komponenti. Na katodi, C_c vrednosti pokazuju nepravilno ponašanje, prvo opada sa porastom struje a potom raste. Ovaj efekat se objašnjava plavljenjem elektrode [156]. Važan zaključak koji se može izvesti iz snimljenih spektara impedanse, je da je kobalt odgovarajući katalizator za gorivne ćelije, ukoliko se koristi za anodnu reakciju, odnosno HOR. Ovaj katalizator ne umanjuje performanse gorivne ćelije u poređenju sa platinskim katalizatorom, dok je reakcija ORR i dalje najsporiji stupanj u radu gorivne ćelije kao i kod platinskog katalizatora. Ovakvo istraživanje daje mogućnost korišćenja Co kao anodnog katalizatora umesto skupog platinskog katalizatora.

5. Zaključak

U cilju sniženja cene katalizatora za PEMFC koja će služiti kao napajanje μ CHP sistema, kao i povećanja tolerancije na nečistoće u vodoniku, u ovom radu su ispitivani uticaji fizičko-hemijskih svojstava ugljeničnih i volfram-karbidnih nosača anodnih katalizatora baziranih na Pt, Pd, Pt-Pd i Pt-Ru, kao i neplatinskog anodnog katalizatora baziranog na Co, na karakteristike PEM gorivne ćelije. Urađene su sinteze nosača od WC, kao i niza katalizatora na tom nosaču i komercijalnom ugljeničnom nosaču. Elektrohemijske osobine ovakvih anodnih katalizatora su ispitane pomoću ciklovoltometrije i voltometrije na rotirajućoj elektrodi. Elektrokatalitičke osobine ovih katalizatora za reakciju oksidacije vodonika su ispitane i upoređene sa katalitičkom aktivnošću komercijalnog platinskog katalizatora. Reakcija oksidacije vodonika u prisustvu ugljen-monoksida je ispitana, i procenjena je CO tolerancija ovih katalizatora. Pripremljeni katalizatori su korišćeni kao anodni katalizatori u sklapanju MEA, čije su performanse ispitivane u dve konstrukcije PEM gorivnih ćelija. Performanse PEMFC su ispitane promenom radnih parametara: korišćenjem čistog vodonika ili vodonika sa primesama CO, kao goriva, i kiseonika ili vazduha kao oksidansa, na sobnoj i povišenim temperaturama. Performanse PEMFC koje koriste anodne katalizatore, razvijene u ovom radu, su upoređenje sa performansama PEMFC, pri uslovima koji odgovaraju realnim uslovima rada PEMFC u μ CHP sistemu.

Nanoprah volfram-karbida pripremljen je formiranjem kriogela procesom liofilizacije, a zatim visokotemperaturskim tretmanom na 900 °C u inertnoj atmosferi, nakon koje sledi tretman na temperaturi od 950 °C u redukujućoj atmosferi H₂. XRD spektar nanopraha WC je potvrdio da se pripremljeni prah sastoji od WC, sa mali primesama W₂C i W. Proces karbonizacije, u toku pripreme nosača, je bio efikasan, što se može zaključiti iz činjenice da se u XRD spektru ne nalaze pikovi slobodnog C ili oksida W. Vrednost specifične površine nanopraha WC je izračunata iz BET izoterme i iznosi 80 m²/g, sa postojanjem mikropora radijusa 1nm i 2 nm. Ovo je potvrđeno korišćenjem STEM metode.

Strukturno-morfološke osobine pripremljenih katalizatora Pt, Pd, Pt-Pd i Pt-Ru na nosačima od WC i komercijalnog ugljeničnog nosača, XC72R, su vršene metodama XDR i STEM. XRD spektri Pt/WC, Pt-Pd/WC i Pt-Ru/WC katalizatora pokazuju postojanje pikova Pt, Pd ili Ru, bez promene strukture nosača WC, dok je procesom deponovanja nanočestica Pd na WC došlo do dalje redukcije nosača WC do smeše WC i W₂C. STEM slike su pokazale da je povećanje masenog udela nanočestica Pt na WC od 10%, 20 % do 40%, dovelo do

homogenije raspodele čestica Pt na nosaču. Bifunkcionalni Pt-Ru katalizator na nosačima WC i C je u formi legure, što je potvrđeno izostankom pikova Ru u XRD spektrima, dok je prisustvo Ru potvrđeno kvantitativnom EDS spektroskopijom.

Ciklična voltametrijia je korišćena za ispitivanje elektrohemijskih osobina pripremljenih katalizatora, kao i komercijalnog Pt/C katalizatora, dok je voltametrijia na RDE korišćena za ispitivanje reakcije oksidacije vodonika na ovim katalizatorima. Pokazano je da se ciklovoltamogrami Pt katalizatora na nosaču WC, razlikuju od ciklovoltamograma komercijalnog platinskog katalizatora, ukazujući na postojanje interakcije nanočestica Pt sa česticama WC. Povećanjem masenog udela Pt na WC izgled ciklovotamograma se menja, čime se ova interakcija objašnjava postojanjem vodoničnog spillover efekta, pri čemu se adsorbovani atom vodonika prenosi na nosač WC, koji ima osobinu da lako formira volframovu bronzu, dok je aktivni centar Pt slobodan za adsorpciju vodonika. Takođe je utvrđeno da formiranje bronzne volframa utiče na usporavanje formiranja oksida Pt, čime se utiče na povećanu dugotrajnost i stabilnost nosača WC, u poređenju sa ugljeničnim nosačem. Interakcija Pd čestica katalizatora na nosaču WC sastoji se od olakšanog formiranja Pd-hidrida, dok se ipitivanje oksidacije vodonika, javlja i pik oksidacije vodonika iz Pd-hidrida. Ova dva tipa interakcije nanočestica Pt i Pd sa nosačem WC postoje kod Pt-Pd/WC katalizatora, dok potpuno izostaju kod Pt-Pd/C katalizatora. U slučaju bifunkcionalog Pt-Ru katalizatora na nosačima WC i C je pokazano da, zahvaljujući oksofilnoj osobini Ru, dolazi do povećanja pika formiranja oksida.

Svi ispitivani katalizatori pokazuju da je reakcija oksidacije vodonika veoma brza, tj. da je kinetički kontrolisana do nadnapona od 50 mV. Masene aktivnosti katalizatora su predstavljene kao vrednosti kinetičkih struja, izračunatih korišćenjem Kutečki-Levičeve jednačine na nadnaponu od 20 mV, po jedinici mase Pt, odnosno Pd u slučaju Pd/WC i Pd/C katalizatora. Ove vrednosti su veoma bliske za sve ispitivane katalizatore, ali se uočava da katalizatori Pt/WC (40%), Pd/WC (10%), Pt/Ru/WC (20%-10%) i Pt-Ru/C (20%-10%) imaju veće vrednosti u poređenju sa komercijalnim Pt/C (40%) katalizatorom. Ovo daje potvrdu da opisana interakcija čestica katalizatora sa nosačem od WC utiče na poboljšanu kinetiku HOR reakcije.

Ispitivanje uticaja ugljen-monoksida na reakciju HOR je vršeno u smeši $H_2 + 2\% CO$, na svim pripremljenim katalizatorima, kao i komercijalnim Pt/C (40%) i TANAKA Pt-Ru/C (50%) katalizatorima. Masene aktivnosti katalizatora za oksidaciju vodonika u smeši su izračunate kao vrednosti kinetičkih struja na nadnaponu od 30 mV, po jedinici mase Pt ili Pd.

Ispitivanje desorpcije CO sa površine katalizatora daje vrednosti potencijala desorpcije. Kombinovanjem ovih vrednosti se dolazi do CO tolerancije pripremljenih katalizatora, i to tako da što je veća vrednost masene aktivnosti i niža vrednost potencijala desorpcije CO, to je bolja CO tolerancija. Pokazano je da razvijeni katalizatori na nosaču od WC imaju bolju CO toleranciju od komercijalnog Pt/C katalizatora, dok je CO tolerancija Pt-Ru/WC katalizatora jedino bliska komercijalnom TANAKA Pt-Ru/C katalizatoru.

Pripremljeni katalizatori su iskorišćeni kao anodni katalizatori u pripremi MEA, a zatim su performanse PEMFC ispitane na sobnoj temperaturi, korišćenjem čistih H₂ i O₂. Strujno-naponske karakteristike ovakvih PEMFC su upoređene sa performansama PEMFC, koja koristi komercijalni platinski katalizator. Kao parametri za poređenje performansi su uzeti vrednost gustine struje na radnom naponu od 0.6 V, kao i iskorišćenost Pt katalizatora, data kao masa Pt po kW izlazne snage. Ovo poređenje je pokazalo da Pd katalizator na nosaču od WC daje bolje performanse, uz istovremeno sniženje količine Pt potrebne za proizvodnju 1 kW struje. Ovakva zamena Pt katalizatora sa Pd/WC kao anodnim katalizatorom, značajno utiče na sniženje cene PEMFC. Pokazano je da performanse MEA sa Pt katalizatorom na nosaču od WC niže od performansi MEA sa komercijalnim katalizatorom, što je uslovljeno lošijom raspodelom Pt/WC katalizatora na površini GDL, čak i sa povećanjem masenog udela čestica Pt na nosaču WC. Bifunkcionalni Pt-Ru/WC katalizator je pokazao značajno bolje ponašanje, u smislu performansi PEMFC, dajući veće gustine struje i bolju iskorišćenost Pt katalizatora.

Performanse PEMFC koje kao anodne katalizatore koriste Pt/WC i Pt-Ru/WC su ispitivane u uslovima rada PEMFC u realnom μ CHP sistemu: pri povišenim radnim temperaturama PEMFC, sniženim vlažnostima gasova i korišćenjem vodonika ili reformata sa 10 ppm CO na anodi, odnosno vazduha na katodi. Pokazano je da su performanse MEA sa Pt/WC (40%) kao anodnim katalizatorom niže od performansi MEA sa komercijalnim Tanaka PtRu/C (50%) katalizatorom, na temperaturi od 70 °C sa čistim H₂, kao gorivom. Kada se na anodu uvede reformat sa 10 ppm CO dolazi do pada performansi, koji je veći za katalizatore razvijene u ovom radu. Povišenje temperature na 90 °C dovodi do daljeg pada performansi PEMFC, i sa Pt/WC katalizatorom i komercijalnim katalizatorom. Ovo je objašnjeno promenom radnih parametara PEMFC, a prvenstveno sniženom vlažnosti korišćenih gasova koja direktno utiče na optimalnu vlažnost Nafionske mebrane, povećavajući njenu otpornost.

Značajno sniženje cene katalizatora u PEMFC je postignuto korišćenjem neplemenitog anodnog katalizatora na bazi Co, elektrodeponovanog direktno na GDL, koji je korišćen u

sklapanju MEA. Stujno-naponska karakteristika ovakve PEMFC je značajno niža od performansi PEMFC sa komercijalnim platinskim katalizatorom, ali odnos performansi-cene ide u prilog korišćenju anodnog katalizatora na bazi Co. Elektrohemijska impedansna spektroskopija je iskorišćena da bi se odredili doprinosi komponenti MEA sa katalizatorom na bazi Co ukupnoj performansi PEMFC, na različitim radnim strujama. Analizom dobijenih rezultata je pokazano da je, iako se na anodi nalazi neplemeniti Co katalizator, performansa PEMFC uslovljena i dalje sporošću katodne elektrodne reakcije redukcije kiseonika na komercijalnom Pt katalizatoru. Ovo nedvosmisleno ukazuje na mogućnost korišćenja neplemenitog katalizatora, Co, u PEMFC sa značajnim sniženjem ukupne cene katalizatora.

6. Literatura

- [1] International Atomic Energy Agency, Power Reactor Information System : <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=2230>
- [2] International Energy Agency. Key World Energy Statistics, 2007.
- [3] Richard Alley et al., Climate Change 2007: The Physical Science Basis, IPCC, Paris, February 2007.
- [4] Global Status Report: REN21 Secretariat Renewables, Paris, 2012.
- [5] "Hydrogen". Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. Wylie-Interscience. 2005.
- [6] Chemistry Operations (2003-12-15). "Hydrogen". Los Alamos National Laboratory. Retrieved 2008-02-05.
- [7] G. Nicoletti, The hydrogen option for energy: A review of technical, environmental and economic aspects, International Journal of Hydrogen Energy, 20 (1995) 759-765.
- [8] A. Midilli, I. Dincer, Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 511-524.
- [9] H. Turton, ECLIPSE: An integrated energy-economy model for climate policy and scenario analysis, Energy, 33 (2008) 1754-1769.
- [10] J. M. Andújar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2009) 2309-2322.
- [11] A. Kirubakaran, J. Shailendra, R.K. Nema, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2430-2440.
- [12] M. Alex, K. P. Taylor, Science review of internal combustion engines, Energy Policy, 36 (2008) 4657-4667.
- [13] W. R. Grove, Philosophical Magazine and Journal of Science, 14 (1839) 127-130.
- [14] D. S. Tantram Fuel cells: past, present and future, Energy Policy, 2 (1974) 55-66.
- [15] G. J. K. Acres, Recent advances in fuel cell technology and its applications, Journal of Power Sources 100 (2001) 60- 66.
- [16] R. P. O'Hayre, Suk- Won Cha, W. G. Colella, F. B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, INC., 2008.
- [17] B. Godin, Research and the practice of publication in industries, Research Policy, 25 (1996) 587-606.
- [18] M. Warshay, P. R. Prokopius, The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow, Journal of Power Sources, 29 (1990) 193-200.
- [19] A. V. da Rosa, Fuel Cell Fundamentals of Renewable Energy Processes (Second Edition), Springer, Germany, 2009.

- [20] B. C. H. Steele, Materials technology in fuel cell development, *Materials & Design*, 11 (1990) 4-10.
- [21] T. Burchardt, P. Gouérec, E. Sanchez-Cortezon, Z. Karichev, J. H. Miners, Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations, *Fuel*, 81 (2002) 2151-2155.
- [22] N. Sammes, R. Bove, K. Stahl, Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 372-378.
- [23] N.M. Sammes, *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*, Springer, Germany, 2006.
- [24] D. J. Bents, V. J. Scullin, B. J. Chang, D. W. Johnson, C. P. Garcia, I. J. Jakupca, Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell development at Nasa Glenn Research Center, *Fuel Cells Bulletin*, 2006 (2006) 12-14.
- [25] A. L. Dicks, Molten carbonate fuel cells, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 379-383.
- [26] N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology—features and applications *Solid State Ionics*, 174 (2004) 271-277.
- [27] A. R. Korsgaard, PhD Thesis, Design and Control of Household CHP Fuel Cell System PHD, Institute of Energy technology, Alborg University, 2007.
- [28] J. Spindelov, J. Marcinkoski, D. Papageorgopoulos, Micro CHP Fuel Cell System Targets DOE Hydrogen and Fuel Cells Program 11016 Record, 2012.
- [29] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, New York, 2005.
- [30] *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)*, EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, USA, West Virginia, Morgantown, 2004.
- [31] Fuel Cell Efficiency, World Energy Council, 17 July 2007, accessed 4 August 2011.
- [32] I. Pilatowsky, R.J. Romero, C.A. Isaza, S.A. Gamboa, P.J. Sebastian, W. Rivera, *Green Energy and Technology Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems*, Springer, 2011, 160p.
- [33] S. Srinivasan, *Fuel cells: from fundamentals to applications*. Springer, New York, 2006.
- [34] B. Smith, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10–26.
- [35] X. Li, *Principle of fuel cells*, Taylor & Francis, New York, 2006.
- [36] G.Hinds, Performance and durability of PEM fuel cells, NPL Report DEPC-MPE 002, National Physical Laboratory, Teddington, UK, 2004.
- [37] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, *Fuel cell handbook*, 4th ed. DOE/FETC-99/1076. Reading, PA, Parsons Corporation 2 (1998) 5–6.
- [38] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*, 2003.

- [39] K.R. Cooper, V. Ramani, J.M. Fenton, H.R. Kunz, *Experimental Methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cell*, 2005.
- [40] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell System Explained*, 2003.
- [41] R.M.Q. Mello, E.A. Ticianelli, Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion[®] covered platinum electrodes, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 1031-9.
- [42] N.M. Marković, B.N. Grugur, P.N. Ross, Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 5405-13.
- [43] A.F. Innocente, A.C.D. Ângelo, Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies, *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 151-9.
- [44] B.Le Gratiet, H. Remita, G. Picq, M.O. Delcourt, CO-Stabilized Supported Pt Catalysts for Fuel Cells: Radiolytic Synthesis, *Journal of Catalysis*, 164 (1996) 36-43.
- [45] N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, Nanostructured platinum catalyst layer prepared by pulsed electrodeposition for use in PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5672-7.
- [46] R. Atanasoski, J.P. Dodelet, FUEL CELLS – PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Catalysts: Non Platinum. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009, 639-49.
- [47] A. Serov, C. Kwak, Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (2009) 313-20.
- [48] N. Krstajic, *Elektrohemijski aspekti vodonicne reakcije*, Tehnolosko-metalurski fakultet, Beograd, 2006.
- [49] K. Jambunathan, B.C. Shah, J.L. Hudson, A.C. Hillier, Scanning electrochemical microscopy of hydrogen electro-oxidation. Rate constant measurements and carbon monoxide poisoning on platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500 (2001) 279-89.
- [50] J.B. Benzinger in: *Reaction Energetics on Metal Surfaces; Theory and Applications*, E. Shusrorovich (Ed.) ECH, New York, 1992.
- [51] H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, The study of the charge transfer reaction of the U^{VI} - U^V couple on the rotating gold disc electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 31 (1995) 119-27.
- [52] S.J. Lee, S Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBean, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3283-93.
- [53] S. Gottesfeld, J. Pafford, A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1998) 2651-2.
- [54] C. Vockers, *Proceeding of Fuel Cell Seminar*, Orlando, Florida, November 1996.

- [55] H. Gasteiger, N. Markovic, P. Ross, H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects, *Journal of the Physical Chemistry*, 99 (1995) 8290-8301.
- [56] T.J. Schmidt, H. Gasteiger, R.J. Behm, Rotating Disk Electrode Measurements on the CO Tolerance of a High-Surface Area Pt/Vulcan Carbon Fuel Cell Catalyst, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1296-304.
- [57] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt-Re bulk alloy electrode and comparison with other Pt binary alloys, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3631-5.
- [58] S. Mukerjee, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, J.R. Giallombardo, E.S. De Castro, Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst, *Electrochemical and Solid-State Letters* 2 (1999) 12-9.
- [59] M. Götz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3637-44.
- [60] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, Co tolerance of Pt-W electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 3 (2000) 141-5.
- [61] P. N Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino, P. Stonehart, Electrocatalysis on Binary Alloys. 11. Oxidation of Molecular Hydrogen on Supported Pt+Ru Alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 63 (1975) 97-110.
- [62] T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, W. Brijoux et al. Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: Stripping voltammetry and rotating disk measurements, *Langmuir* 13 (1997) 2591-5.
- [63] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger, et al. In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 444 (1998) 41-51.
- [64] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross. H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 8290-301.
- [65] C.Z. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton. Evaluation of platinum-based catalysts for methanol electro-oxidation in phosphoric acid electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 970-9.
- [66] W. Chen, G. Sun, J. Guo, X. Zhao, S. Yan, J. Tian et al. Test on the degradation of direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2391-9.

- [67] T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki. Platinum and molybdenum oxide deposited carbon electrocatalyst for oxidation of hydrogen containing carbon monoxide. *Electrochemistry Communications* 4 (2002) 442-6.
- [68] A.C. Garcia, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4309-15.
- [69] Y.H. Cho, B. Cho, Y.H. Cho, H.S. Park, Y.E. Sung. Pd-based PdPt (19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 378-81.
- [70] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, J.B.J. Veldhuis, F.A.D. Bruijn. CO tolerance of Pd-rich platinum palladium carbonsupported electrocatalysts. *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A1400-4.
- [71] F. Alcaide, G. Alvarez, P.L. Cabot, O. Miguel, A. Querejeta. Performance of carbon-supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11634-41.
- [72] Y. Y. Shao, G. P. Yin and Y. Z. Gao, Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell *Journal of Power Sources* 171 (2007) 558–66.
- [73] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status, and future prospects, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 46–59.
- [74] Y. Lin, X. Cui, X. Ye. Electrocatalytic reactivity for oxygen reduction of palladium-modified carbon nanotubes synthesized in supercritical fluid, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 267-74.
- [75] W. Z. Li, C. H. Liang, W. J. Zhou, J. S. Qiu, Z. H. Zhou, G. Q. Sun, Q. Xin, Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 6292–9.
- [76] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J. M. Tang, R. C. Haddon and Y. S. Yan, Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes, *Nano Letters* 4 (2004) 345–8.
- [77] Y. Lin, X. Cui, C. Yen and C. M. Wai, PtRu/Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid: A Novel Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells, *Langmuir* 21 (2005) 11474–9.
- [78] X. Ye, Y. Lin, C. Wang, M. H. Engelhard, Y. Wang, C. M. Wai, Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 908–13.
- [79] X. Sun, R. Li, D. Villers, J. P. Dodelet, S. Desilets, Composite electrodes made of Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes grown on fuel cell backings, *Chemical Physics Letters*, 379 (2003) 99–104.

- [80] J.S. Guo, G.Q. Sun, Q. Wang, G.X. Wang, Z.H. Zhou, S.H. Tang, L.H. Jiang, B. Zhou, Q. Xin, Carbon nanofibers supported Pt-Ru electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Carbon*, 44 (2006) 152–7.
- [81] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, Carbon Nanostructures in Portable Fuel Cells: Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 19960–6.
- [82] J.J. Wang, G.P. Yin, J. Zhang, Z.B. Wang, Y.Z. Gao, High utilization platinum deposition on single-walled carbon nanotubes as catalysts for direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7042–50.
- [83] W. Z. Li, X. Wang, Z. W. Chen, M. Waje, Y. S. Yan, Pt–Ru Supported on Double-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 15353–8.
- [84] Y. Y. Shao, G. P. Yin, H. H. Wang, Y. Z. Gao, P. F. Shi, Multi-walled carbon nanotubes based Pt electrodes prepared with in situ ion exchange method for oxygen reduction, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 47–53.
- [85] Y. Lin, X. Cui, C. Yen, C. M. Wai, Platinum/Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid as Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 14410–15.
- [86] S. Shanmugam, A. Gedanken, Electrochemical properties of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes generated by solid state pyrolysis, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1099–105.
- [87] E. S. Steigerwalt, G. A. Deluga, C. M. Lukehart, Pt–Ru/Carbon Fiber Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Performance as Anode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells. A Search for Exceptional Performance, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 760–6.
- [88] G. Wu, B. Q. Xu, Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi- and single-walled carbon nanotubes, *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 148–58.
- [89] Y. W. Tang, S. Cao, Y. Chen, J. C. Bao, T. H. Lu, Effect of Structure of Carbon Nanotubes on Electrocatalytic Performance of Carbon Nanotubes Supported Pt Catalysts, *Chemical Journal of Chinese Universities*, 28 (2007) 936–9.
- [90] Y. Y. Shao, G. P. Yin, Y. Z. Gao, P. F. Shi, Durability study of PtC and PtCNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (2006), A1093–A1097.
- [91] X. Wang, W. Z. Li, Z. W. Chen, M. Waje, Y. S. Yan, Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 154–9.

- [92] N. M. Gavrilov, I. A. Pašti, G. Ćirić-Marjanović, Vladimir M. Nikolić, M. P. Marčeta Kaninski, Š. S. Miljanić, S. V. Mentus, Nanodispersed Platinum on Chemically Treated Nanostructured Carbonized Polyaniline as a New PEMFC Catalysts, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 6666 – 76.
- [93] F.B. Su, J.H. Zeng, X.Y. Bao, Y.S. Yu, J.Y. Lee, X. S. Zhao, Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3960–7.
- [94] W. C. Choi, S. I. Woo, M. K. Jeon, J. M. Sohn, M. R. Kim, H. J. Jeon, Platinum Nanoclusters Studied in the Microporous Nanowalls of Ordered Mesoporous Carbon, *Advanced Materials*, 17 (2005) 446–51.
- [95] G. S. Chai, S. B. Yoon, J. S. Yu, J. H. Choi, Y. E. Sung, Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 7074–9.
- [96] H. Chang, S. H. Joo, C. Pak, Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007) 3078–88.
- [97] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 183–8.
- [98] K. W. Park, K. S. Ahn, Y. C. Nah, J. H. Choi, Y. E. Sung, Electrocatalytic Enhancement of Methanol Oxidation at Pt–WO_x Nanophase Electrodes and In-Situ Observation of Hydrogen Spillover Using Electrochromism, *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4352–5.
- [99] C. Chen, D. J. La Russa, B. Miller, Effect of the Iridium Oxide Thin Film on the Electrochemical Activity of Platinum Nanoparticles, *Langmuir*, 20 (2004) 9695–702.
- [100] M. S. Saha, R. Y. Li and X. L. Sun. Composite of Pt–Ru supported SnO₂ nanowires grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2229–34.
- [101] S. Shanmugam and A. Gedanken. Carbon coated Anatase TiO₂ nanocomposite as a high performance electrocatalyst support, *Small* 3 (2007) 1189–93.
- [102] M. Nagai, M. Yoshida, H. Tominaga. Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5430–6.
- [103] E. C. Weigert, A. L. Stottlemeyer, M. B. Zellner and J. G. G. Chen. Tungsten Monocarbide as Potential Replacement of Platinum for Methanol Electrooxidation, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 14617–20.
- [104] M. Wu, P. K. Shen, Z. D. Wei, S. Q. Song and M. Nie. High activity PtPd-WC/C electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources* 166 (2007) 310–6.

- [105] H. X. Zhong, H. M. Zhang, Y. M. Liang, J. L. Zhang, M. R. Wang and X. L. Wang. A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 572–7.
- [106] R. Guil-Lopez, M.V. Martinez-Huerta, O. Guille'n-Villafuerte, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, E. Pastor. Highly dispersed molybdenum carbide as non-noble electrocatalyst for PEM fuel cells: Performance for CO electrooxidation, *International Journal of Hydrogen Energy* 35(2010) 7881-8.
- [107] A. Ignaszak, C. Song, W. Zhu, J. Zhang, A. Bauer, R. Baker, V. Neburchilov, S. Ye, S. Campbell. Titanium carbide and its core-shelled derivative TiC@TiO₂ as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 69 (2012) 397– 405.
- [108] R.B. Levy, M. Boudart. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis, *Science* 181 (1973) 547–9.
- [109] A.N. Simonov, P.A. Pyrjaev, P.A. Simonov, B.L. Moroz, S.V. Cherepanova, D.A. Zyuzin, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon. Enhanced catalytic activity for hydrogen electrooxidation and CO tolerance of carbon-supported non-stoichiometric palladium carbides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353– 354 (2012) 204– 14.
- [110] X. G. Yang and C. Y. Wang. Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 224104-7.
- [111] Y. Hara, N. Minami, H. Matsumoto, H. Itagaki. New synthesis of tungsten carbide particles and the synergistic effect with Pt metal as a hydrogen oxidation catalyst for fuel cell applications, *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 289–96.
- [112] M.B. Zellner, J.G.G. Chen. Potential Application of Tungsten Carbides as Electrocatalysts: Synergistic Effect by Supporting Pt on C/W (110) for the Reactions of Methanol, Water, and CO, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) A1483–A1494.
- [113] M. Nie, P. K. Shen, M. Wu, Z. D. Wei, H. Meng. A study of oxygen reduction on improved Pt-WC/C electrocatalysts, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 173–6.
- [114] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler. Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports, *Journal of Power Sources* 164 (2007) 431–40.
- [115] M. Shao, B. Merzougui, K. Shoemaker, L. Stolar, L. Protsailo, Z.J. Mellinger, I.J.Hsu, J.G. Chen. Tungsten carbide modified high surface area carbon as fuel cell catalyst support, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7426–34.
- [116] M. Shao. Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 2433–44.
- [117] N.A. Maiorova, A.A. Mikhailova, O.A. Khazova, V.A. Grinberg. Thin-film rotating disk electrode as a tool for comparing the activity of catalysts in the hydrogen oxidation reaction, *Russian Journal of Electrochemistry* 42 (2006) 331–338.

- [118] M.J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, L. Daza. Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 206–14.
- [119] S.A. Grigoriev, E.K. Lyutikova, S. Martemianov, V.N. Fateev. On the possibility of replacement of Pt by Pd in a hydrogen electrode of PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4438–42.
- [120] Y.H. Cho, B. Choi, Y.H. Cho, H.S. Park, Y.E. Sung. Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 378–381.
- [121] T.J. Schmidt, Z. Jusys, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, U. Endruschat, H. Boennemann. On the CO Tolerance of Novel Colloidal PdAu/Carbon Electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 501 (2001) 132–40.
- [122] M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, B.M. Grafov, N.M. Zagudaeva, K.V. Rybalka, A.V. Kapustin, Y.A. Kolbanovskii. Electrocatalytic Properties of Binary Systems Based on Platinum and Palladium in the Reaction of Oxidation of Hydrogen Poisoned by Carbon Monoxide, *Russian Journal of Electrochemistry* 41 (2005) 746–57.
- [123] D.J. Ham, C. Pak, G.H. Bae, S. Han, K. Kwon, S.-A. Jin, H. Chang, S.H. Choi, J.S. Lee. Palladium–nickel alloys loaded on tungsten carbide as platinum-free anode electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Chemical Communications* 47 (2011) 5792–4.
- [124] A. Brouzgou, S.Q. Song, P. Tsiakaras. Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects, *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 371–88.
- [125] S. Izhar, M. Yoshida, M. Nagai. Characterization and performances of cobalt–tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1255–62.
- [126] B. Li, J. Qiao, D. Yang, J. Zheng, J. Ma, J. Zhang, H. Wang. Synthesis of a highly active carbon-supported Ir–V/C catalyst for the hydrogen oxidation reaction in PEMFC, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5614–20.
- [127] L. Bing, D.C. Higgins, D. Yang, R. Lin, Z. Yu, J. Ma. New non-platinum Ir–V–Mo electrocatalyst, catalytic activity and CO tolerance in hydrogen oxidation reaction, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 18843–50.
- [128] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, Wiley-VCH, 2000.
- [129] S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1999.
- [130] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications*, Second Edition, John Wiley&Sons INC., 2001.
- [131] Wu, J., Yuan, Y.X., Wang, H., Blanco, M., Martin, J. J. and Zhang, J., Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1735–46.

- [132] Fuel Cell Handbook (Seventh Edition), EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, USA, West Virginia, Morgantown, 2004.
- [133] X. Yuan, H. Wang, J.C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis - A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4365-80.
- [134] W.H. Zhu, R.U. Payne, B.J. Tatarchuk. PEM stack test and analysis in a power system at operational load via ac impedance, *Journal of Power Sources* 168 (2007) 211-7.
- [135] G.L. Brug, A.L.G Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The Analysis of Electrode Impedances Complicated by the Presence of a Constant Phase Element, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275-95.
- [136] Preiss H, Meyer B, Olschewski C. Preparation of molybdenum and tungsten carbides from solution derived precursors *Journal of Materials Science* 33(1998)713-22.
- [137] W. Liu, Y. Soneda, H. Hatori. A Novel Carbothermal Method for the Preparation of Nano-sized WC on High Surface Area Carbon, *Chemistry Letters* 35 (2006) 1148-50.
- [138] M.K. Neylon, S. Choi, H. Kwon, K.E. Cury, L.T. Thompson. Catalytic properties of early transition metal nitrides and carbides: *n*-butane hydrogenolysis, dehydrogenation and isomerization, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 253-63.
- [139] R. Ganesan, D.J. Ham, J.S. Lee. Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 2576-9.
- [140] D.Lj. Stojić, M.P. Marčeta, S.P. Sovilj, S.S. Miljanić. Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving, *Journal of Power Sources* 118 (2003) 315–9.
- [141] S.M. Miulovic, S.Lj. Maslovara, I.M. Perovic, V.M. Nikolic, M.P. Marceta Kaninski. Electro-catalytic activity of ZnCoMo based ionic activators for alkaline hydrogen evolution—Part II, *Applied Catalysis A: General* 451(2013) 220-6.
- [142] V.M. Nikolic, G.S. Tasic, A.D. Maksic, D.P. Saponjic, S.M. Miulovic, M.P. Marceta Kaninski. Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – Energy saving, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12369-73.
- [143] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 373-80.
- [144] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki. Characterization of porous carbons with high resolution α_s -analysis and low temperature magnetic susceptibility, *Advances in Colloid and Interface Science* (76–77) (1998) 295-304.
- [145] S. Lowell, J.E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands, 2004.

- [146] H. Angerstein-Kozłowska In: Yeager E, Bockris JO'M, Conway BE, Saranpagani S, editors. Comprehensive treatise of electrochemistry, vol. 9. New York,: Plenum Press; 1984.
- [147] V. M. Nikolic, D. L. Zugic, I. M. Perovic, A. B. Saponjic, B. M. Babic, I. A. Pasti, M. P. Marceta Kaninski. Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 11340-5.
- [148] W. Sheng. Electrocatalytic Activities of Supported Pt Nanoparticles for Low-Temperatures Fuel Cell Applications, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, June 2010.
- [149] J. Prabhuram, T. Zhao, C. Wong, J. Guo. Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. Journal of Power Sources 134 (2004) 1-6.
- [150] S. Martinez, M.E. Martins, C.F. Zinola. Surface metal modifiers for methanol electrooxidation on platinum, molybdenum and tungsten. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 5343-55.
- [151] Z. Wenwen, Y. Yong, Z. Hua. Electrodeposition preparation of highly dispersed Pt/H_xWO₃ composite catalysts for PEMFCs, Electrochimica Acta 99 (2013) 273– 7.
- [152] D.J. Ham, R. Ganesan, J.S. Lee. Tungsten carbide microsphere as an electrode for cathodic hydrogen evolution from water. International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 6865-72.
- [153] JRC Scientific and Technical Reports, FC TEST^{QA} Test Module PEFC, Publications Office of the European Union, Luxemburg 2010.
- [154] G.S. Tasic, S.S. Miljanic, M.P. Marceta Kaninski, D.P. Saponjic, V.M. Nikolic. Non-noble metal catalyst for a future Pt free PEMFC, Electrochemistry Communications 11 (2009) 2097–100.
- [155] V.D. Jovic, B.M. Jovic. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl, Journal of Electroanalytical Chemistry 541 (2003) 1–11.
- [156] J.J. Baschuk, L. Xianguo. Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding, Journal of Power Sources 86 (2000) 181-96.

7. Biografija

Vladimir Nikolić je rođen 20.01.1979. u Arilju, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Školske 1998/99. upisao je Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na kome je diplomirao septembra 2005. godine. Diplomski rad pod nazivom „Određivanje tragova urana primenom jednosmernog luka U-oblika“ uspešno je odbranio sa ocenom 10. U oktobru 2005. počeo je da radi na Institutu za opštu i fizičku hemiju, gde se glavni deo njegovog istraživačkog rada odnosio na ispitivanje različitih katalizatora za alkalnu elektrolizu vode, sinteze polimernih membrana za alkalne gorivne ćelije, kao i kvalitativnu i kvantitativnu analizu uglja sa Kolubarskih kopova metodom rendgenske fluorescentne spektrometrije (XRF). Na istom Institutu 2008. stiče naučno zvanje istraživač-saradnik. Od januara 2008. je zaposlen u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, gde je i sada zaposlen. U institutu „Vinča“ nastavio je svoj istraživački rad u okviru Laboratorije za fizičku hemiju gde je su glavne oblasti njegovog interesovanja sinteze i elektrohemijsko ispitivanje katalizatora i membrana, kao i njihova primena u vodoničnim gorivnim ćelijama, sa posebnim osvrtom na samu optimizaciju rada ovih sistema. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu je upisao školske 2007/2008. U toku svog dosadašnjeg rada, Vladimir Nikolić je objavio 18 radova u međunarodno priznatim časopisima (15 M21, 2 M22 i 1 M23) i imao 29 saopštenja na međunarodnim kongresima.

Rad na projektima i rukovođenje:

1. “Dijetetski majonez na bazi surutke”, Ministarstvo nauke i životne sredine Republike Srbije, Inovacioni projekti, br 8146, 2007.
2. “Vodonična energija: Dobijanje vodonika-Gorivne ćelije-Izotopski efekti“, br.142067, Ministarstvo za nauku Republike Srbije, 2006-2011., rukovodilac prof. dr Šćepan Miljanić.
3. „Litijum-jon baterije i gorivne ćelije-istraživanje i razvoj“, br 45014, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, 2011-2014., rukovodilac prof. dr Slavko Mentus.
4. Vodonična energija-razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije”, br. 172045, Ministarstvo Prosvete i Nauke Republike Srbije, 2011.-2014. rukovodilac dr Milica Marčeta Kaninski. Rukovodilac zadatka: Optimizacija rada gorivnih ćelija, V. Nikolić.
5. FP7 FCH-JU project, “Efficient Use of Resources in Energy Converting Applications-EURECA”, Grant agreement no: 303024, 2012-2015.

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima – M21 (15)

1. Milica P. Marčeta Kaninski, Vladimir M. Nikolić, Tanja N. Potkonjak, Branislav R. Simonović, Nebojša I. Potkonjak, Catalytic activity of Pt based intermetallics for the hydrogen production – influence of ionic activator, *Applied Catalysis: General A*, 321 (2007) 93-99. *IF 3,190*
2. Nikolic M. Vladimir, Aleksandra N. Krkljes, Zorica Kacarevic Popovic, Zoran V. Lausevic, Scepan S. Miljanic, On the use of gamma irradiation crosslinked PVA membranes in hydrogen fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 2661-2665. *IF 4,194*
3. Milica P. Marceta Kaninski, Vladimir M. Nikolic, Aleksandar D. Maksic, Gvozden S. Tasic, Scepan S. Miljanic, Electrochemical H/D isotope effects in PEM fuel cell, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 1463-1466. *IF 4,194*
4. Milica P. Marceta Kaninski, Vladimir M. Nikolic, Gvozden S. Tasic, Zlatko Lj. Rakocevic, Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 703-709. *IF 3,452*
5. Gvozden S. Tasic, Scepan S. Miljanic, Milica P. Marceta Kaninski, Djordje P. Saponjic, Vladimir M. Nikolic, Non-noble metal catalyst for the Pt free PEMFC, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 2097-2100. *IF 4,194*
6. Vladimir M. Nikolic, Gvozden S. Tasic, Aleksandar D. Maksic, Djordje P. Saponjic, Snezana M. Miulovic, Milica P. Marceta Kaninski, Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis – Energy saving, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2010) 12369-12373. *IF 4.053*
7. Milica P. Marceta Kaninski, Snezana M. Miulovic, Gvozden S. Tasic, Aleksandar D. Maksic, Vladimir M. Nikolic, A study on the Co–W activated Ni electrodes for the hydrogen production from alkaline water electrolysis – Energy saving, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5227-5235. *IF 4.053*
8. Milica P. Marceta Kaninski, Djordje Saponjic, Vladimir M. Nikolic, Dragana Zugic, Gvozden Tasic, Energy consumption and stability of the Ni-Mo electrodes for the alkaline hydrogen production at industrial conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 8864-8868. *IF 4.053*
9. Vladimir M. Nikolić, Dragana L. Žugić, Aleksandar D. Maksić, Djordje P. Šaponjić, Milica P. Marčeta Kaninski, Performance Comparison of Modified Poly(vinyl alcohol)

- Based Membranes in Alkaline Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 11004-11010. *IF* 4.053
10. Aleksandar D. Maksic, Snezana M. Miulovic, Vladimir M. Nikolic, Ivana M. Perovic and Milica P. Marceta Kaninski, Energy consumption of the electrolytic hydrogen production using Ni-W based activators – Part I, *Applied Catalysis General A*, 405 (2011) 25-28 . *IF* 3.383
 11. Milica P. Marceta Kaninski, Djordje P. Saponjic, Ivana M. Perovic, Aleksandar D. Maksic, Vladimir M. Nikolic, Electrochemical characterization of the Ni–W catalyst formed in situ during alkaline electrolytic hydrogen production – Part II, *Applied Catalysis General A*, 405 (2011) 29-35. *IF* 3.383
 12. Sladjana Lj. Maslovara, Snezana M. Miulovic, Milica P. Marceta-Kaninski, Gvozden S. Tasic, Vladimir M. Nikolic, Energy consumption of the electrolytic hydrogen production using Zn-Co-Mo based activators-Part I, *Applied Catalysis A-General*, 451 (2013), 216-219. *IF* 3.903
 13. Snezana M. Miulovic, Sladjana Lj. Maslovara, Ivana M. Perovic, Vladimir M. Nikolic, Milica P. Marceta-Kaninski, Electrocatalytic activity of ZnCoMo based ionic activators for alkaline hydrogen evolution-Part II, *Applied Catalysis A-General*, 451 (2013), 220-226. *IF* 3.903
 14. Gvozden S. Tasić, Uroš Lačnjevac, Marijana M. Tasić, Milica Marčeta Kaninski, Vladimir M. Nikolic, Dragana L. Žugić, Vladimir D. Jović, Influence of electrodeposition parameters of Ni–W on Ni cathode for alkaline water electrolyser, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4291-4297. *IF* 4.402
 15. Vladimir M. Nikolic, Dragana L. Zugic, Ivana M. Perovic, Aleksandra B. Saponjic, Biljana M. Babic, Igor A. Pasti, Milica P. Marceta Kaninski, Investigation of Tungsten Carbide Supported Pd or Pt as Anode Catalysts for PEM Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 11340-11345. *IF* 4.402

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima, M22 (2)

1. Nemanja M. Gavrilov, Igor A. Pašti, Gordana Ćirić-Marjanović, Vladimir M. Nikolić, Milica P. Marčeta Kaninski, Šćepan S. Miljanić, Slavko V. Mentus, Nanodispersed Platinum on Chemically Treated Nanostructured Carbonized Polyaniline as a New PEMFC Catalysts, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 6666 – 6676. *IF* 3.729

2. Dragana L. Zugic, Ivana M. Perovic, Vladimir M. Nikolic, Sladjana Lj. Maslovara, Milica P. Marceta-Kaninski, Enhanced Performance of the Solid Alkaline Fuel Cell Using PVA-KOH Membrane, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 949 – 957. *IF* 3.729

Radovi u međunarodnim časopisima, M23 (1)

1. Novovic Ivana, Nikolic M. Vladimir, Markovic M. Dragan, Spectrochemical determination of trace uranium by an argon-stabilized U-shaped DC arc, *Journal of Analytical Chemistry*, 62 (2007) 837 -839. *IF* 0.603

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Владимир Николић

број индекса 304/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај волфрам-карбидних и угљеничних носача анодних катализатора на карактеристике ПЕМ горивне ћелије

- 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 докторанта

У Београду, 14. XI 2013.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског
радаИме и презиме аутора Владимир НиколићБрој индекса 304/07

Студијски програм _____

Наслов рада Утицај волфрам-карбидних и угљеничних носача анодних катализатора на карактеристике ПЕМ горивне ћелијеМентор Др. Игор Пашти, Др. Милица Марчета КанинскиПотписани/а Владимир Николић

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 докторанта

У Београду, 14. XI 2013.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Утицај волфрам-карбидних и угљеничних носача анодних катализатора на карактеристике ПЕМ горивне ћелије

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 докторанта

У Београду, 14. XI 2013.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.