

Univerzitet u Beogradu  
Fakultet za fizičku hemiju

Jadranka Milikić

Elektrokatalitički materijali za oksidaciju  
borhidrida

Doktorska disertacija

Beograd, 2016

University of Belgrade  
Faculty of Physical Chemistry

Jadranka Milikić

# Electrocatalytic materials for borohydride oxidation

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

**Mentor:**

dr Biljana Šljukić Paunković, docent  
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

**Članovi komisije:**

dr Slavko Mentus  
Srpska akademija nauka i umetnosti

dr Igor Pašti, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju

dr Milica Vujković, naučni saradnik,  
Univerzitet u Beogradu - Fakulteta za fizičku hemiju

Datum odbrane

Beograd, 2016. godine

## Zahvalnica

*Prvo bih izrazila veliku zahvalnost mojim roditeljima, Neđeljku i Slavici, koji su mi omogućili i maksimalno podržali izradu ove disertacije, njima i posvećujem ovu tezu. Takođe, zahvaljujem mojoj sestri, Slobodanki, i bratu, Aleksandru, na svakodnevnom razumevanju i podršci. Ponosna sam što su baš oni moji najbliži.*

*Pored moje porodice, neizmernu zahvalnost upućujem mom mentoru, dr Biljani Šljukić Paunković na bezgraničnoj pomoći i podršci, čast mi je što sam njen učenik. Pored toga što je veoma stručan i odgovoran profesor ona je i veliki čovek. Zahvaljujem na ukazanom poverenju i na velikoj naučnoj školi. Radujem se što sam deo njenog tima.*

## Naslov disertacije

Elektrokatalitički materijali za oksidaciju borhidrida

### Rezime:

Danas se kao primarni izvori energije u industriji koriste fosilna goriva, nafta i prirodan gas. Zalihe navedenih goriva su ograničene, a i posledice korišćenja ovih goriva su veoma nepovoljne po životnu sredinu pa se traga za obnovljivim i ekološki prihvatljivijim izvorima energije. Usled svetske energetske krize, koja još uvek traje, značajno je oživelo naučno i tehnološko interesovanje za  $\text{NaBH}_4$  za skladištenje ili kao izvor energije. Prva istraživanja su se odnosila na skladištenje vodonika dok je nešto kasnije pomenuta direktna elektrooksidacija  $\text{NaBH}_4$  za primenu u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama.

Gorivne ćelije su elektrohemijske ćelije, koje hemijsku energiju goriva pretvaraju u električnu energiju. Danas primenu prvenstveno imaju u automobilske industriji, jer ne postoje zagađujući izduvni gasovi, što ima blagotvoran uticaj na životnu sredinu.

Na osnovu brojnih istraživanja zlato i srebro pokazuju najbolju elektrohemijsku efikasnost u elektrooksidaciji borhidrida, gde je postignut visok prinos elektrona, za razliku od npr. platine gde je prinos manji. Međutim, treba istaći da je zlato veoma skupo i ima sporu kinetiku elektrooksidacije borhidrida pa se zato traga za novim elektrokatalizatorima.

Cilj ovog rada je analiza anodnih materijala za oksidaciju natrijum borhidrida i njihova primena u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama. U okviru ovog rada testirano je pet materijala sa različitim masenim sadržajima građivnih komponenti. Testirane su komercijalne legure platine i nikla ili kobalta na ugljeničnoj osnovi, zatim, legure platina retke zemlje (od kojih je testiran disprozijum), takođe, nikal i elementi retke zemlje (disprozijum i samarijum), potom, elektrokatalizatori paladijuma sintetisani na dve različite ugljenične osnove i elektrokatalizatori srebra sintetisanih na ugljeniku.

Od pomenutih elektrokatalizatora pokazano je da je najefikasniji za oksidaciju borhidrida platina-nikal ili kobalt. Efikasnost je utvrđena na osnovu brojnih elektrohemijskih i kinetičkih parametara. Zapravo, pomenuti elektrokatalizatori platine

pre svega daju najveće gustine struje, najnižu energiju aktivacije i najveći broj razmenjenih elektrona. Veoma je bitno i napomenuti i cenu ovih elektrokatalizatora koja je svakako niža od čiste platine na ugljeniku. Slično ponašanje su pokazali i testrani elektrokatalizatori paladijuma, koji takođe ima nižu cenu od platine. Nešto manju efikasnost za oksidaciju borhidrida pokazale su redom nikal-retke zemlje, platina-retke zemlje, dok su najmanje aktivni elektrokatalizatori na bazi srebra.

**Ključne reči:** direktna borhidridna gorivna ćelija, oksidacija natrijum borhidrida, legure platine i prelaznih metala, legure platine i disprozijuma, legure nikla i retke zemlje, paladijum elektrokatalizatori, srebrni elektrokatalizatori.

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija materijala i Fizička hemija – Elektrohemija.

**UDC:**

## **Title**

Electrocatalytic materials for borohydride oxidation

## **Abstract:**

Nowadays, fossil fuels, oil and natural gas are used as primary sources of energy in industry. The supplies of the abovementioned fuels are limited, and the consequences of their use are very harmful to the environment and so there is a search for renewable and ecologically acceptable sources of energy. Scientific and technological interest in  $\text{NaBH}_4$ , as a storage of energy or hydrogen, has significantly revived because of the world energy crisis which is still ongoing. The first researches have dealt with hydrogen storage while the direct electrooxidation  $\text{NaBH}_4$  for use in fuel cells has been mentioned later.

Fuel cells are electrochemical cells which convert chemical energy of a fuel into electrical energy. Today, they are primarily applied in automotive industry because there are no polluting exhaust gases which has a beneficial impact on the environment.

On the basis of numerous researches, gold and silver show the best electrochemical efficiency in borohydride electrooxidation where a high yield of electrons is achieved unlike platinum for example, where the yield is lower. However, it should be pointed out that gold is very expensive and has a slow borohydride electrooxidation kinetics and that is why there is a search for new electrocatalysts.

The aim of this work is analysis of anode materials for sodium borohydride oxidation reaction and their application in direct borohydride fuel cells. In the scope of this work, five materials with different mass contents of constituent components were tested. Commercial alloys of platinum and nickel or cobalt supported on carbon, then, alloys of platinum and rare earths (of which dysprosium was tested), and also, nickel and rare earths (dysprosium and samarium), then, carbon-supported palladium and silver electrocatalysts.

It was shown that carbon-supported platinum-nickel and platinum-cobalt are the most efficient for borohydride oxidation among the mentioned electrocatalysts. The efficiency is determined based on the values of several electrochemical and kinetic parameters. In fact, the abovementioned platinum electrocatalysts give the highest current densities, the lowest activation energy and the largest number of exchanged

electrons. It is very important to mention the price of these electrocatalysts which is surely lower than pure carbon-supported platinum. The tested electrocatalysts of palladium, which also have lower price than platinum, have shown the similar behaviour. A slightly lower efficiency of borohydride oxidation was shown by nickel-rare earth and then platinum-rare earth, while the lowest activity was shown by the carbon-supported silver electrocatalysts.

**Key words:** direct borohydride fuel cell, sodium borohydride oxidation reaction, alloys of platinum and transition metals, alloys of platinum and dysprosium, alloys of nickel and rare earths, palladium electrocatalysts, silver electrocatalysts.

**Scientific field:** Physical chemistry

**Research field:** Physical Chemistry of Materials and Physical Chemistry – Electrochemistry.

**UDC:**



**SADRŽAJ**

1. PREGLED LITERATURE .....	2
1.1. Fosilna goriva i posledice njihovog korišćenja .....	3
1.2. Sinteza, upotreba i opšte karakteristike $\text{NaBH}_4$ .....	5
1.3. Princip rada direktne borhidridne gorivne ćelije (DBFC) .....	8
1.4. Anodni materijali za direktne borhidridne gorivne ćelije.....	12
1.5. Katodni materijali za direktne borhidridne gorivne ćelije.....	20
1.6. Membrane za direktne borhidridne gorivne ćelije.....	21
1.7. Parametri direktnih borhidridnih gorivnih ćelija .....	22
2. CILJ RADA .....	25
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	28
3.1. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt/C i PtM/C (M = Ni ili Co) elektrokatalizatorima .....	29
3.2 Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt–Dy legurama .....	30
3.3. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Ni–RZ legurama .....	32
3.4. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pd/C elektrokatalizatorima .....	33
3.5. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Ag elektrokatalizatorima .....	35
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	37
4.1. Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt–C i $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$ (M= Ni i Co) elektrokatalizatorima .....	38
4.2 Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt–Dy legurama.....	49
4.3. Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Ni–RE legurama .....	61
4.4. Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pd/C elektrokatalizatorima .....	71
4.5. Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Ag elektrokatalizatorima .....	79
5. ZAKLJUČAK .....	85
5.1. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Pt/C i PtM/C (M = Ni ili Co) elektrokatalizatorima .....	86
5.2. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Pt–Dy legurama.....	86
5.3. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Ni/RE legurama .....	87
5.4. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Pd/C elektrokatalizatorima .....	87
5.5. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Ag elektrokatalizatorima .....	87
5.6. Zbirni zaključak o oksidaciji borhidrida na testiranim elektrokatalizatorima .....	88
6. LITERATURA.....	89
7. PRILOZI .....	97

# **1. PREGLED LITERATURE**

## 1.1. Fosilna goriva i posledice njihovog korišćenja

Danas se sva potrebna energija sveta zasniva na upotrebi neobnovljivih izvora energije, tj. većinski deo energije se dobija iz fosilnih goriva (nafta, ugalj i gas). Međutim, pored toga što su zalihe ovih izvora ograničene, njihovom upotrebom se i zagađuje životna sredina. Sagorevanjem fosilnih goriva oslobađa se velika količina ugljen dioksida ( $\text{CO}_2$ ), pri čemu se narušava ravnoteža gasova u atmosferi i stvara tzv. efekat „staklene bašte” (slika 1.1.). Usled neprekidnog nagomilavanja  $\text{CO}_2$  u atmosferi dolazi do refleksije infracrvenog zračenja sa površine Zemlje i pritom se sprečava njeno površinsko hlađenje. Stoga dolazi do velikih klimatskih promena koje nepovoljno utiču na živi svet kao što su npr. porast globalne srednje temperature, porast nivoa mora, takođe, i porast količine padavina, sa uticajem na staništa životinja, na poljoprivredu, zdravlje ljudi, na odmrzavanje polarnih regiona itd. (slika 1.2.) [1].

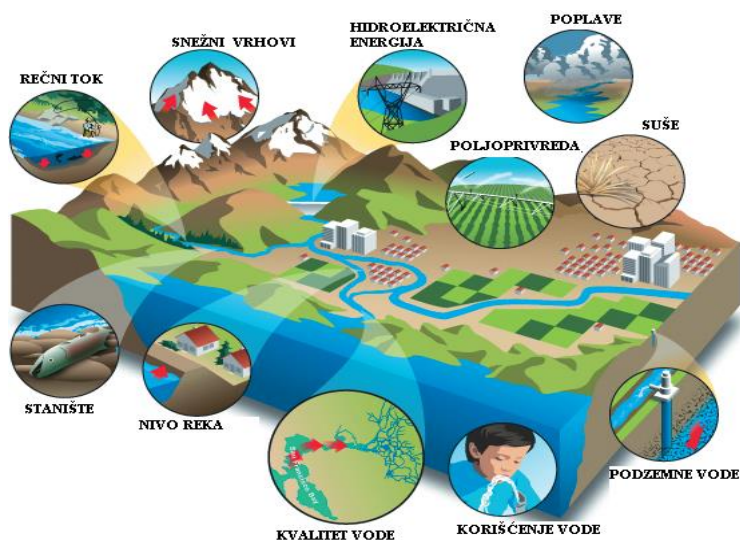


Slika 1.1. Vidovi zagađenja životne sredine usled sagorevanja fosilnih goriva.

Kisele kiše su još jedan od ozbiljnih problema koji se javljaju usled sagorevanja fosilnih goriva. Industrijska postrojenja su jedan od glavnih izvora oksida sumpora ( $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$ ), dok je drumski saobraćaj osnovni izvor oksida azota ( $\text{NO}_x$ ). Pomenuti oksidi reaguju sa vodom pri čemu nastaju kiseline sumpora ili azota, i pritom nastaju kisele kiše. Kisele kiše mogu znatno oštetiti metalne, kamene građevine, kao i nepovoljno uticati na biljni i životinjski svet[2].

Istraživnje rađeno od strane Svetske zdravstvene organizacije 2005. godine je pokazalo da broj nastradalih usled klimatskih promena (cikloni, uragani, tajfuni, tornada, suše i poplave) iznosi 150 000 godišnje, dok broj obolelih (infektivne bolesti,

neuhranjenost i plućne bolesti) iznosi čak 5 miliona godišnje. Posebno su osetljiva pluća dece jer su i dalje u razvoju pa tako, usled zagađenja vazduha, deca češće oboljevaju od astme, akutnog i hroničnog bronhitisa u odnosu na odrasle. Takođe, 2003. godine je u Evropi, usled veoma visokih temperatura u avgustu, umrlo između 21 000 i 35 000 ljudi [3].



Slika 1.2. Uticaj klimatskih promena na životnu sredinu [4].

Smatra se da ako se nastavi potrošnja ovih energenata dosadašnjim tempom, čovečanstvo će tokom sledećeg veka ostati bez pomenutih energenata. U neobnovljive izvore energije spadaju: nafta, uglj, gas i nuklearna energija (ruda urana).

Kao što je već pomenuto danas se najčešće koriste nafta, uglj i gas, dok je nešto ređe upotreba nuklearne energije. Prednost nuklearnih energenata je što prilikom njihove upotrebe nema osobađajućih gasova koji će zagađiti životnu sredinu, međjutim, postoji nuklearni otpad koji se mora skladištiti u odgovarajućim podzemnim, betonskim bunkerima kako bi se sprečila njihova radioaktivnost i samim tim nepovoljan uticaj na životnu sredinu i sva živa bića.

Stoga, kako bi se umanjile posledice zagađenosti životne sredine kao i sama zagađenost potrebno je pronaći nove, neiscrpe, energetske izvore. Jedan od takvih izvora su i gorivne ćelije i njihova podklasa direktne borhidridne gorivne ćelije sa natrijum borhidridom ( $\text{NaBH}_4$ ) kao gorivom.

## 1.2. Sinteza, upotreba i opšte karakteristike NaBH<sub>4</sub>

Danas se kao primarni izvori energije u industriji koriste fosilna goriva, nafta i prirodan gas. Međutim, zalihe ovih goriva su ograničene. Takođe, posledice korišćenja ovih goriva su dramatične po životnu sredinu. Stoga se traga za obnovljivim i ekološki prihvatljivijim izvorima energije, kao što je energija vodonika. Vodonik se može upotrebljavati kao gas ili kao tečnost, u vidu jedinjenja vodonika i metala, tj. hidrida. Upotreba gasovitog vodonika zahteva njegovu proizvodnju, skladištenje, odgovarajući način čuvanja, kao i transport. Tečni hidridi su dosta jednostavniji i praktičniji za upotrebu. Koriste se kompleksni hidridi tipa Na<sup>+</sup>[AH<sub>x</sub>]<sup>-</sup>, gde je A najčešće bor ili aluminijum.

Natrijum borhidrid (NaBH<sub>4</sub>) ima široku upotrebu kao redukciono sredstvo u brojnim organskim i neorganskim reakcijama, kao i u gorivnim ćelijama za skladištenje vodonika ili kao gorivo [5]. *Schlesinger i Brown* su prvi sintetisali NaBH<sub>4</sub> 1940. godine direktnom reakcijom (1.1) natrijum hidrida sa diboranom u etilenskom rastvaraču, čime se postiže visok prinos NaBH<sub>4</sub>, i ubrzo nakon toga privukli neverovatnu pažnju [6, 7].

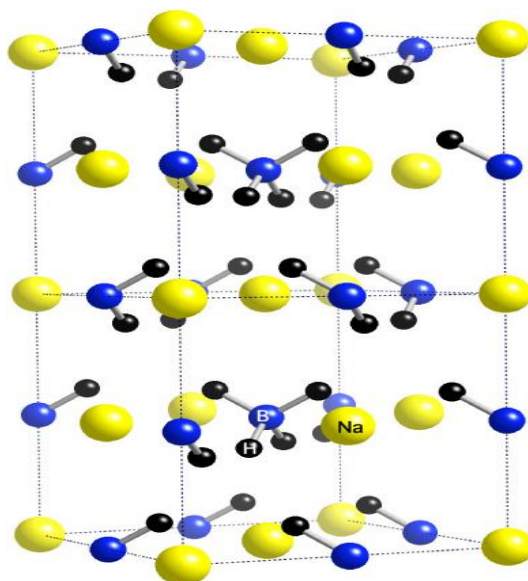
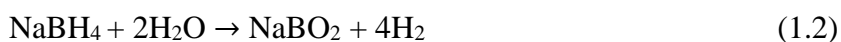


Godine 1942. istraživači na Univerzitetu u Čikagu su tragali za isparljivim jedinjenjima, kao što je NaBH<sub>4</sub>, koja su primenjivana za pravljenje raketnih motora i signalnih balona u vojne svrhe. Njihova otkrića su bila u toku rata, deo vojne tajne, i nisu objavljivana sve do 1953. godine. 1979. godine *Brown* je dobio Nobelovu nagradu za hemiju kao priznanje za sintezu i upotrebu borovih jedinjenja kao veoma važnih učesnika u organskim sintezama. Prateći rad istraživača *Schlesinger i Brown* krenulo je intenzivno istraživanje NaBH<sub>4</sub>, što kao rezultat ima veliki broj objavljenih radova, naročito tokom narednih dvadeset godina. U početnom periodu je pokazano da je NaBH<sub>4</sub> dobar za skladištenje vodonika. Potom su tokom narednog perioda, od sredine 1960-tih do kasnih 1990-tih, sprovedena mnoga fundamentalna istraživanja. NaBH<sub>4</sub> je privukao mnogo veću pažnju kao redukciono sredstvo u organskim reakcijama u odnosu na istraživanja vezana za skladištenje vodonika. Tokom 90-tih godina prošlog veka,

usled svetske energetske krize koja još uvek traje, je opet oživelo naučno i tehnološko interesovanje za  $\text{NaBH}_4$  kao skladište energije ili vodonika. Prvo istraživanje se odnosilo na skladištenje vodonika i generalno za hemijsku hidrolizu, dok je nešto kasnije pomenuta direktna elektrooksidacija  $\text{NaBH}_4$  za primenu u gorivnim ćelijama.

Bitno je napomenuti da je ranih 1960-tih [8, 9] predloženo da se  $\text{NaBH}_4$  može korsistiti kao gorivo isključivo pod uslovom da mu se smanji cena barem za jedan red veličine. Jedan od načina je masovna proizvodnja i/ili reciklaža produkta natrijum metaborata ( $\text{NaBO}_2$ ) do  $\text{NaBH}_4$  [10].

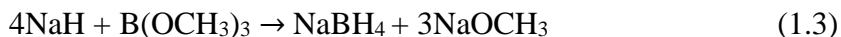
$\text{NaBH}_4$  je stabilan do  $400^\circ\text{C}$ , pa se ne koristi u visokotemperaturnim procesima dobijanja vodonika. Reaguje sa vodom, čime se oslobađa vodonik, što je prikazano sledećom reakcijom:



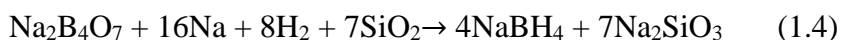
Slika 1.3. Struktura  $\text{NaBH}_4$ .

Postoje mnogobrojni postupci sinteze  $\text{NaBH}_4$ , što je i danas vrlo popularana tema istraživanja, kako bi sam proces bio ekonomičan i ne bi zagađivao životnu sredinu. Jedan od industrijskih metoda sinteze je putem tzv. *Brown-Schlesinger* procedure

(jednačina 1.3), tj. reakcijom natrijum hidrida i trimetilborata na temperaturi između 250 i 280°C [6].

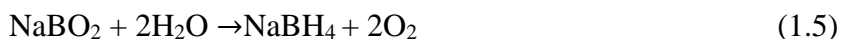


Drugi način sinteze je po *Bayer* recepturi [11], koja uključuje reakciju između natrijum tetraborata, natrijuma, silicijum oksida i vodonika, što je prikazano sledećom jednačinom:

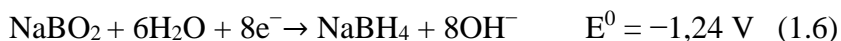


$\text{NaBH}_4$  se zatim ekstrahuje iz borhidridno–silikatne smeše, pomoću tečnog amonijaka koji je pod pritiskom.

Moguća je i elektrohemijaska sinteza  $\text{NaBH}_4$ . Elektrohemijaska ćelija je sastavljena od vodenog anodnog (najčešće  $\text{NaOH}$ ) i vodenog katodnog rastvora koji sadrži natrijum metaborat ( $\text{NaBO}_2$ ) ili natrijum tetraborat ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), i koji su razdvojeni pomoću Nafiona 117 kao selektivnom membranom koja sprečava mešanja pomenitih rastvora [12]. Sam proces je opisan sledećim hemijskim reakcijama:



Sa odgovarajućom katodnom:



i anodnom polureakcijom:



Nedostatak ove sinteze je to što je  $\text{NaBO}_2$  teško rastvoran u vodi, za razliku od  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaBH}_4$ . Ovaj sistem zahteva kontrolisanu atmosferu azota, zavisi od prirode metala elektrokatalizatora, vrste membrane, kao i stepena zagađenosti vode.

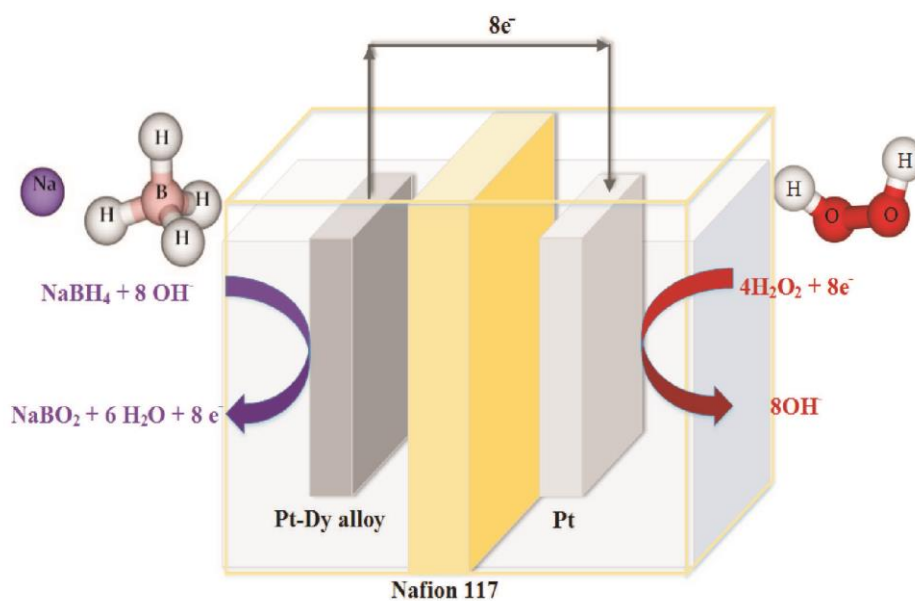
$\text{NaBH}_4$  (slika 1.3) je hidroskopna, najčešće čvrsta, bela supstanca koja može biti praškasta ili u vidu granula, koje se tope na 778 K pri pritisku od 10 atm. Takođe, postoji i u obliku 30% rastvora, stabilan je u jakim alkalnim rastvorima 430 dana na pH 14, sadrži 10,6 masenih % vodonika, koji je skladišten u bezopasnom obliku [13, 14]. Jedan borhidridni jon oslobađa  $8 e^-$ , pri niskom elektrodnom potencijalu ( $E^0 = -1,24 \text{ V}$  na pH = 14), čime se stvara velika snaga uz utrošak male količine goriva [15]. Kao što je već pomenuto,  $\text{NaBH}_4$  se koristi u gorivnim ćelijama, i pritom se eliminiše stvaranje  $\text{CO}_2$ , kao što je to slučaj kod upotrebe metanola i etanola [16]. On se konstantno tokom oksidacije reciklira i ekološki je prihvatljiviji u odnosu na ostala goriva. Metode koje se najčešće koriste za analizu  $\text{NaBH}_4$  su voltametrijske, titracione, reakcije izdvajanja vodonika itd. Infracrvenom spektroskopijom se vrši njegova karakterizacija [17, 18].

### 1.3. Princip rada direktne borhidridne gorivne ćelije (DBFC)

Gorivne ćelije su elektrohemijske ćelije, koje se zasnivaju na hemijskoj reakciji dobijanja vode i pritom proizvode električnu energiju uz oslobađanje toplote. One mogu biti i reverzibilne, tj. da vrše i elektrolizu vode, pri čemu se voda razlaže na vodonik i kiseonik. Za njihov rad je neophodan konstantan dotok goriva, tj.  $\text{H}_2$ . Zahvaljujući velikoj količini unutrašnje energije  $\text{H}_2$ , moguć je pomenut mehanizam dobijanja električne energije i toplote u gorivnim ćelijama. Gorivne ćelije proizvode niskonaponsku jednosmernu struju, približno 1 V. Danas imaju veliku primenu prvenstveno u automobilske industriji, jer ne postoje zagađujući izduvni gasovi, što ima blagotvoran uticaj na životnu sredinu. Osnovni delovi gorivne ćelije su elektrode, u funkciji anode i katode, elektrolit ili membrana i katalizator, u obliku prevlake na pomenutim elektrodama. Vodonik koji dolazi na anodu se oksiduje, pri čemu se oslobađaju elektroni koji putem provodnika, u spoljašnjem delu kola, odlaze do katode gde redukuju kiseonik, čime se oslobađa vodena para.



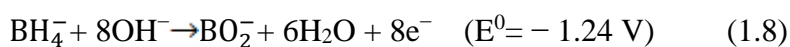
Gorivne ćelije sa polimernom membranom kao elektrolitom, PEMFC, su gorivne ćelije koje koriste polimernu membranu kao elektrolit u vidu tanko-poroznog lista. Ovaj polimerni elektrolit može biti i tečan, stoga, ćelije koje ga koriste su tzv. gorivne ćelije sa polimernim elektrolitom (PEFC). Prednost ovih ćelija je rad na nižim temperaturama (do 80°C) i to što daju visoke gustine struje. Međutim, pojava ugljen-monoksida koji blokira Pt (katalizator u vidu prevlake na elektrodama), kao i teškoće u skladištenju goriva, ograničavaju njihovu komercijalnu upotrebu [19]. Upotreba tečnog goriva, metanola ili etanola, prevazilazi ove poteškoće. Međutim, direktne metanol gorivne ćelije (DMFC) imaju nizak potencijal otvorenog kola i proizvode ugljendioksid koji smanjuje efikasnost gorivne ćelije [20,21]. Kako bi se otklonile i ove smetnje upotrebljavaju se direktne borhidridne gorivne ćelije (DBFC), koje koriste razna borhidridna jedinjenja ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{KBH}_4$ ) kao goriva [22].



Slika 1.4. Princip rada direktne borhidridne gorivne ćelije

Danas se kao primarni izvori energije u industriji koriste fosilna goriva, nafta i prirodan gas. Kao što je već pomenuto, zalihe ovih goriva su ograničene. Takođe, posledice korišćenja ovih goriva su veoma nepovoljne po životnu sredinu pa se traga za obnovljivim i ekološki prihvatljivijim izvorima energije. Stoga,  $\text{NaBH}_4$  se primenjuje u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama (eng. *Direct Borohydride Fuel Cell, DBFC*) kao izvor energije.

DBFC koriste razna borhidridna jedinjenja ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{KBH}_4$ ) kao goriva [22]. Princip rada DBFC je vrlo jednostavan i sastoji se od oksidacije vodonika na anodi i redukcije kiseonika ili vodonik peroksida na katodi i detaljno je prikazano na slici 1.4. Danas su direktne borhidridne gorivne ćelije vrlo atraktivan izazov u naučnim istraživanjima jer se zasnivaju na jednostavnoj elektrooksidaciji borhidridnog jona ( $\text{BH}_4^-$ ), primenjuju niskotemperaturni režim rada (od  $80^\circ\text{C}$  do  $120^\circ\text{C}$ ), imaju visok potencijal otvorenog kola, kao i gustinu struje. Teorijski napon ćelije DBFC iznosi 1,64 V ako se kao oksidans koristi  $\text{O}_2$ , međutim, ako se kao oksidans koristi  $\text{H}_2\text{O}_2$  onda je ta vrednost između 2,11 i 3,02 V u zavisnosti od pH rastvora katolita [23]. Borhidridne gorivne ćelije koje kao oksidans koriste  $\text{H}_2\text{O}_2$  imaju vrednost teorijske specifične energije 17 Wh/g, dok je ta vrednost za DBFC 9,25 Wh/g [24]. Standardni potencijal oksidacije  $\text{BH}_4^-$  iznosi  $-1,24$  V vs NHE (normalna vodonična elektroda), što je za npr. 0,40 V negativniji od standardnog potencijala vodonične elektrode, i za 0,47 V negativniji od standardnog potencijala baznog rastvora metanola ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), stoga je i veća teorijska vrednost napona ćelije DBFC u odnosu na gorivne ćelije koje kao gorivo koriste  $\text{H}_2$  ili  $\text{CH}_3\text{OH}$ [25]. Potencijal otvorenog kola gorivnih ćelija koje kao gorivo koriste metanol, mravlju kiselinu i hidrazin iznosi redom 1,19 V, 1,45 V i 1,56 V, što su manje vrednosti u odnosu  $\text{NaBH}_4$  [5]. Niska temperatura im obezbeđuje dug radni vek i energetska efikasnost oko 50 – 70%. Zbog svojih mnogobrojnih prednosti  $\text{NaBH}_4$  se najčešće koristi kao gorivo u DBFC, i vrednost njegovog specifičnog kapaciteta je 5,67 Ah/g [26 – 28]. Kao što je već pomenuto, direktne borhidridne gorivne ćelije koriste konstantan dotok vodenog i visokobaznog ( $\text{pH} > 12$ ) rastvora  $\text{NaBH}_4$  kao goriva. U toku tog procesa dolazi do oksidacije  $\text{BH}_4^-$  u metaboratični jon,  $\text{BO}_2^-$ , na anodi čime se oslobodi najviše  $8e^-$ . Vrednost teorijske specifične energije direktne borhidridne peroksidne gorivne ćelije (eng. Direct Borohydride–hydrogen Peroxide Fuel Cell, DBPFC) je pet puta veća u odnosu na  $\text{H}_2/\text{O}_2$  sistem, tri puta veća u odnosu na metanol kao gorivo (6 Wh/g) i dva puta veća u odnosu na etanol (8,01 Wh/g)[24]. Reakcija na anodi je prikazana sledećom elektrooksidacijom reakcijom:

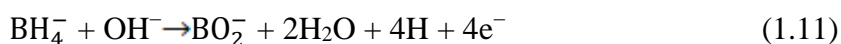


Veliki nedostatak ovog anodnog procesa jeste izdvajanje vodonika i hidroksiborata ( $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ ) na anodi paralelno sa elektrooksidacijom borhidrida. Hidroksiborat kao i vodonik nastaju hidrolizom  $\text{BH}_4^-$ . Ova pojava se može prevazići istovremenom oksidacijom izdvojenog vodonika (jednačine. 1.9, 1.10), pod uslovom da hidroliza borhidrida nije previše brza[29].



Elektrooksidacija  $\text{BH}_4^-$  još uvek nije detaljno istražena, stoga se smatra da se prvo oksiduje vodonik na potencijalu između  $-0,7 \text{ V}$  i  $-0,8 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , nakon čega sledi oksidacija borhidrida na potencijalu oko  $-0,15 \text{ V}$  i  $-0,05 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Dalji tok reakcije oksidacije (*jed. 1.11*) dovodi do oslobađanja elektrona, koji je manji od teorijski predviđenog broja ( $8\text{e}^-$ ), što je posledica izdvajanja vodonika. Stoga, reakcija oksidacije borhidrida je predstavljena sledećom jednačinom:



Na broj razmenjenih elektrona znatno utiče još i materijal elektrode, sastav elektrolita, koncentracija borhidrida, pH i temperatura rastvora. Na katodi se odigrava reakcija redukcije kiseonika:



ili redukcije vodonik peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ):

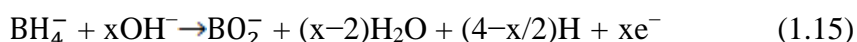


Reakcija oksidacije borhidrida još uvek nije detaljno ispitana. Kod DBFC oslobođen  $\text{BH}_4^-$  na anodi, putem vodenog rastvora ( $\text{NaOH}$ ) i zahvaljujući poroznim

membranama, dolazi do katodnog dela ćelije gde reaguje sa kiseonikom [30], što znatno smanjuje njegovu količinu:



Upotrebom različitih anodnih materijala, reakcija oksidacije borhidrida ima različitu stehiometriju, pa se stoga može prikazati sledećom jednačinom [13]:



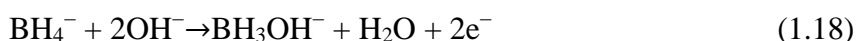
## 1.4. Anodni materijali za direktne borhidridne gorivne ćelije

Kao što je već pomenuto, osnovni delovi DBFC su elektrode, u funkciji anode i katode, elektrolit ili porozna membrana i katalizator, koji se nalazi u obliku prevlake na pomenutim elektrodama.

Generalno, najčešće korišćeni anodni materijali su zlato (Au), srebro (Ag), platina (Pt), paladijum (Pd), bakar (Cu), nikal (Ni) i osmijum (Os). Njihove performanse zavise od pH, koncentracije i temperature elektrolita. Na osnovu brojnih istraživanja Au i Ag pokazuju najbolju Faradejevu efikasnost u elektrooksidaciji borhidrida, gde je postignut visok prinos elektrona do 7,5 e<sup>-</sup>, za razliku od npr. Pt gde je prinos 4e<sup>-</sup>. Međutim, treba istaći da je Au veoma skupo i ima sporu kinetiku elektrooksidacije borhidrida pa se zato traga za novim elektrokatalizatorima [31, 32]. Za elektrooksidaciju su, takođe, testirane i odgovarajuće legure Pt–Au [26], Pt–Ag [27], Pt–rutenijum (Pt–Ru) [33], Pt–kobalt (Pt–Co) [12, 34] i legure osmijuma (Os) [35]. Legure različitih anodnih materijala najčešće predstavljaju veoma ekonomičan izbor, a pritom povoljno utiču na kinetiku oksidacije borhidrida. Stoga, sve češće se i testiraju legure npr. Pt, Ag, Au, Ni itd.

### 1.4.1. Zlato

Brojna istraživanja pokazuju da upotreba Au kao anodnog materijala za elektrooksidaciju borhidrida predstavlja najbolji izbor, jer je prinos elektrona približno  $8e^-$ , čime je izbegnuta hidroliza borhidrida [36]. Međutim, postoje i dokazi da izdvajanje vodonika u toku elektrooksidacije borhidrida na zlatu nije zanemarljivo. Pretpostavlja se da količina izdvojenog vodonika zavisi od toga, da li će potencijal biti veći ili manji od navedenog potencijalskog intervala, tj. od 0,3 – 0,5 V vs RHE (reverzibilna vodonična elektroda) [37]. Takođe, istaknuto je da ako se hidroliza odigrava u dva koraka (*jed. 1.16 i 1.17*) i ako se oksidacija  $BH_4^-$  odigrava na način prikazan *jednačinom 1.18*, znači da  $BH_3(OH)^-$  može nastati putem dva mehanizma (*jed. 1.16, 1.18*).



Istraživanja pokazuju da je hidroliza borhidrida na niskim nadnaponima zanemarljiva, tj. da oksidacija hidroksiborata ( $BH_3(OH)^-$ ) dovodi do oslobađanja  $3e^-$  ili  $6e^-$ , što je prikazano sledećim jednačinama [38]:



Na visokim potencijalima prinos elektrona može biti ukupno  $5e^-$  ili  $8e^-$ , u zavisnosti od toga da li dolazi samo do oksidacije produkata hidrolize ( $BH_3(OH)^-$ ) i/ili do njihove sopstvene hidrolize (*jed. 1.17*). Ako nakon hidrolize  $BH_4^-$  sledi hidroliza  $BH_3(OH)^-$  dolazi do povećanog izdvajanje vodonika na anodi [36].

D. M. F. Santos je sa saradnicima [37] primenom ciklične voltametrije ispitao oksidaciju borhidrida na Au, pri čemu su određeni kinetički parametri kao što su koeficijent prenosa nalektrisanja,  $\alpha$ , koji iznosi 0,84 za 0,03 M rastvor  $\text{NaBH}_4$  i broj razmenjenih elektrona 7,6 za isti rastvor. Pokazano je i da se sa povećanjem temperature radnog rastvora javlja smanjenje  $n$  što je posledica izraženije hidrolize borhidrida, dok se sa povećanjem koncentracije radnog rastvora povećava gustina struje pika usled pojačane oksidacije  $\text{BH}_4^-$ . Stoga, dobijeno je da je reakcija oksidacije borhidrida prvog reda, kao i da setokom pomenute reakcije razmenjuje približno 8 elektrona, što se slaže sa literaturnim podacima [31].

L.C. Nagle sa saradnicima su sintetisali nanočestice legure zlata i srebra ( $\text{Ag}_x\text{Au}_y$ , sa  $0,18 \leq x \leq 0,32$ ), veličine čestica oko 20 – 30 nm i pritom testirali za oksidaciju borhidrida. Međusobno su poređeni sledeći katalitički materijali: sintetsiane  $\text{Ag}_x\text{Au}_y$  legure na Au podlozi, zatim čiste  $\text{Ag}_x\text{Au}_y$  legure i čisto Au. Utvrđeno je da su  $\text{Ag}_x\text{Au}_y$  legure znatno aktivnije za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$  od čistog Au. Broj razmenjenih elektrona tokom oksidacije  $\text{BH}_4^-$  (na potencijalu od  $-0,49$  V u odnosu na zasićenu kalomelsku elektrodu, ZKE) na  $\text{Ag}_x\text{Au}_y$  legurama dobijen pomoću *Randlese–Sevcik jednačine* (4.10) za ireverzibilne procese je 4,26, međutim, na osnovu literaturnih podataka zaključeno je da je oksidacija  $\text{BH}_4^-$  na potencijalu od  $-0,49$  V nekompletna i da se javlja na nešto pozitivnijim potencijalima. Stoga je ispitan uticaj povećanja brzine rotacije na oksidaciju  $\text{BH}_4^-$  i pomoću *Koutecky–Levish jednačine* (4.12) preračunat broj razmenjenih elektrona koji iznosi 7,49. Zaključeno je da nanočestice  $\text{Ag}_x\text{Au}_y$  legura predstavljaju jedan od alternativnih katalitičkih materijala za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$ , pored toga, važno je pomenuti da ove legure imaju i veoma dobru termalnu, hemijsku i mehaničku stabilnost [34].

Amenmdola sa saradnicima su testirali legure sa 97% Au i 3 % Pt na ugljeničnoj osnovi u DBFC pri čemu su dobili vrednost za maksimum gustine snage od  $60 \text{ mW/cm}^2$  na  $70^\circ\text{C}$  [39].

Međutim, urađena su istraživanja na Pt gde je pokazano da je Pt efikasniji elektrokatalitički materijal od Au [15].

### 1.4.2. Platina i legure platine

Elektrooksidacija borhidrida se može vršiti i na platinskoj elektrodi, pri čemu se oslobađa  $2e^-$  do  $4e^-$ , što je znatno manje u poređenju sa elektrooksidacijom na površini zlata [40]. Broj oslobođenih elektrona zavisi od same koncentracije borhidrida kao i od visine anodnih potencijala. Međutim, određena je i vrednost standardne konstante brzine na Pt koja ima deset puta veću vrednost od vrednosti standardne konstante brzine na Au [41]. Pretpostavlja se da su veći nadnaponi koji se javljaju na zlatnoj elektrodi, tokom oksidacije borhidrida, razlog spore kinetike pomenute reakcije na Au u odnosu na Pt [42].

Gyenge je testirao oksidaciju borhidrida na Pt i Au, gde je pokazano da jedan i drugi anodni materijal katalizuju hidrolizu  $BH_4^-$ . Takođe, zanimljivo je pomenuti da je testiran i uticaj dodatka tioureje (TU,  $CH_4N_2S$ ) koja inhibira hidrolizu  $BH_4^-$  i pritom poveća efikasnost iskorišćenja  $NaBH_4$  [41]. Tioureja značajno sprečava evoluciju vodonika jer se pretpostavlja da potpuno inhibira površinu katalizatora (Pt) zajedno sa adsorbovanim  $BH_4^-$ , međutim, usled takvog ponašanja TU, smanjen je priliv  $OH^-$  što dovodi do smanjenja Fradejeve efikasnosti goriva. Izračunat broj razmenjenih elektrona na Pt uz dodatak TU je 4. Sam uticaj TU na oksidaciju  $BH_4^-$  nije dovoljno ispitan.

Jamard je sa saradnicima poredio elektrohemijske osobine Pt/C (sa  $1,3 \text{ mg/cm}^2$  Pt) i PtNi/C (sa  $0,6 \text{ mg/cm}^2$  Pt) i dobio da je maksimum gustine snage legure PtNi/C iznosi  $115 \text{ mW/cm}^2$ , dok je u slučaju Pt/C znatno veća vrednost od  $200 \text{ mW/cm}^2$  na sobnoj temperaturi. Međutim, Gengesa je sa saradnicima dobio nešto drugačiji rezultat, zapravo, testirani su Ni/C, Pt/C i PtNi/C (maseni odnos Ni i Pt je 37:3) elektrokatalizatori, od kojih je PtNi/C pokazuje najbolje performanse za primenu u DBFC. Maksimum gustine snage za PtNi/C iznosi  $221 \text{ mW/cm}^2$  dok je za Ni/C  $151 \text{ mW/cm}^2$ . Takođe, PtNi/C elektrokatalizator je pokazao bolju stabilnost od Ni/C za oksidaciju borhidrida [39, 43, 44].

Najčešće sintetisane legure Pt su: Pt–Au, Pt–Ni, Pt–Ir, Pt–Ru/C i Pt–Ag. Najefikasnija legura Pt je Pt–Au, jer kombinuje veliki prinos elektrona na Au i povoljnu kinetiku reakcije oksidacije na Pt. Kao rezultat njihove upotrebe dobijaju se visoke gustine sruje, dok se oksidacioni pik javlja na negativnijoj vrednosti potencijala, a broj razmenjenih elektrona je  $8e^-$  [45]. Poređenjem efikasnosti legura Pt–Ir i Pt–Ni,

zaključeno je da se upotrebom Pt–Ir postižu veće gustine anodne struje na više negativnijim potencijalima, što ih čini veoma pogodnim za upotrebu u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama. Takođe, upotreba Pt–Ag je veoma dobar izbor, jer Ag potpomaže direktnu oksidaciju borhidrida, čime se postiže prinos od očekivanih  $4e^-$ , dok Pt poboljšava samu kinetiku reakcije oksidacije borhidrida tako što je ubrzava [46]. Testirane su i legure Pt sa retkim zemljama (Pt–RZ), i to sa holmijumom (Ho), cerijumom (Ce) i samarijumom (Sm). Pokazano je da Pt–RZ nemaju znatno drugačiju kinetiku oksidacije borhidrida u odnosu na čistu Pt. Pri tome, od pomenute tri legure Pt–Ho pokazuje najbržu kinetiku, dok Pt–Ce najsporiju, takođe, Pt–Ho daje najveće vrednosti gustine struje pika pri oksidaciji borhidrida, zatim Pt–Sm i poslednja legura Pt–Ce. Određene su vrednosti za koeficijent prenosa nalektrisanja,  $\alpha$ , koji iznosi 0,75, 0,76, 0,78 i 0,81 za redom Pt, Pt–Ho, Pt–Sm i Pt–Ce, ovako visoke vrednostisu karakteristične za irreverzibilne procese. Izračunate su vrednosti za  $n$  i iznose 2,5 za Pt dok je 1,9 izračunato za Pt–Ho, za preostale dve legure Pt vrednost  $n$  je 1,4. Ovako ponašanje legura Pt–REse pripisuje Brewer– Engel teoriji i Jakšićevom modelu [47], o kojima će u daljem tekstu biti detaljnije opisano. Svakako treba istaći da pored navadenih karakteristika ove legure imaju znatno nižu cenu od Pt [48].

### 1.4.3. Srebro i legure srebra

Istraživanja pokazuju da je broj razmenjenih elektrona na Ag u intervalu od 2–6 u zavisnosti od pH i temperature radnog rastvora, ali da Ag pokazuje sporu elektrodnu kinetiku i malu gustinu snage [49].

Testirani su anodni elektrokatalizatori na bazi srebra i njegovih legura (Ag–Pt, Ag–Au, Ag–Ir i Ag–Pd) za oksidaciju  $\text{NaBH}_4$ , upotrebom određenih elektrohemijskih metoda. Uočeno je da legure srebra pospešuju kinetiku pomenute reakcije oksidacije. Izračunat je i broj razmenjenih elektrona tokom oksidacije borhidrida i najveća vrednost  $n$  dobijena je za elektrokatalizator Ag–Au (4,6), zatim Ag–Pt (3,2), Ag–Pd (2,1) i najmanja vrednost za Ag–Ir (1,6). Takođe, uočeno je da se najveća gustina struje javlja na Ag–Pt, zatim Ag–Ir, Ag–Au a najmanja gustina struje na Ag–Pd. Međutim, upoređivanjem odgovarajućih kinetičkih parametara kao što je koeficijent prenosa



naelektrisanja,  $\alpha$ , i vrednosti gustina struje izmene za sve materijale,  $i_o$ , zaključeno je da elektrokatalizatori Ag–Ir i Ag–Pt pokazuju najveću elektrokatalitičku aktivnost za oksidaciju borhidrida, jer pomenute legure imaju najmanju vrednosti  $\alpha$ , dok je najveća vrednost  $i_o$  pronađena samo za Ag–Ir [50].

Pri testiranju Ag elektroda uzima se u obzir i formiranje sloja oksida srebra ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) na površini elektrode u baznoj sredini, koji je prisutan tokom oksidacije borhidrida. Pokazano je da se sa povećanjem pH i koncentracije radnog rastvorapovećava debljina sloja  $\text{Ag}_2\text{O}$  na površini elektroda i pritom povoljno utiče na kinetiku oksidacije borhidrida. Pronađeno je da se  $6 e^-$  razmenjuje tokom oksidacije borhidrida na  $\text{Ag}_2\text{O}$ , što je pokazano sledećom reakcijom [51, 52]:



Takođe, E. Sanli je sa saradnicima potvrdio da sa se povećanjem koncentracije  $\text{NaBH}_4$  povećava i jačina struje pika oksidacije borhidrida pri čemu se pik pomera ka pozitivnijim potencijalima [53]. Uočeno je da se na Ag–Ni elektrodi tokom direktne oksidacije  $\text{BH}_4^-$  može osloboditi i više od  $7 e^-$ . Pretpostavlja se da se veći broj razmenjenih elektrona u odnosu na Ag potiče od Ni, jer suzbija hidrolizu i katalizuje oksidaciju  $\text{BH}_4^-$  [54].

#### 1.4.4. Nikal i legure nikla

Kao što je već pomenuto, Ni se može upotrebiti kao elektrokatalizator za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$ . Istraživanja su pokazala da je najefikasnija upotreba Ni u vidu legure Pt–Ni, čime se ispunjava većina uslova primene u DBFC, a to su veći prinos elektrona ( $4e^-$ ), visoke gustine anodne struje, kao i pomeranje oksidacionog pika ka negativnijem potencijalu.

Ni je osnovni element u  $\text{AB}_5$  i  $\text{AB}_2$  tipu legura, koje se takođe koriste kao anodni materijal u DBFC [55]. Pošto Ni daje negativniji potencijal otvorenog kola (POK, eng. *Open Circuit Potential, OCP*) i nižu Faradejevu efikasnost od Pd, dok Pd pokazuje manji OCP i veću Faradejevu efikasnost od Ni, testirane su legure Ni i

paladijuma (Pd) gde je uočeno da ova legura povećava performanse DBFC u odnosu na to kada se samostalno koriste [56]. Problem kod Ni elektroda je to što sa postepenim formiranjem oksida ili hidroksida dolazi do postepenog povećanja polarizacije visoko porozne niklene elektrode [57]. Takođe, Ni je testiran kao anodni materijal u DBFC, primećeno je da je vrednost gustine struje pika iznosi  $200 \text{ mA/cm}^2$  na  $-0.7 \text{ V}$  vs Hg/HgO na  $20^\circ\text{C}$  [58].

Ni je pokazao veoma dobre performanse kao DBFC anoda i kao deo legure NiPd/C gde maseni odnos nikla i paladijuma iznosi 25:1. Tačnije, ova legura je testirana kao anoda u DBFC gde je upotrebljena određena polimerna membrana na bazi hitozana i soli sulfata, hidrogen–fosfata. Zahvaljujući pomenutom anodnom materijalu kao i odgovarajućoj membrani dobijena je znatna vrednost za gustinu snage koja iznosi  $810 \text{ mW/cm}^2$  na  $70^\circ\text{C}$  [59].

#### 1.4.5. Paladijum i legure paladijuma

Paladijum je jedan od efikasnijih anodnih materijala za oksidaciju borhidrida jer daje visoke anodne struje i visok prinos elektrona, čak i do  $6e^-$ , pri relativno maloj koncentraciji borhidrida [60]. Pokazano je da se sa povećanjem koncentracije borhidrida smanjuje broj razmenjenih elektrona u toku oksidacije borhidrida [60].

Dobru elektrokatalitičku aktivnost za oksidaciju borhidrida pokazao je paladijum–bakar (Pd–Cu). Naime, sintetisane su nanočestice Pd na ugljeničnoj osnovi (Pd/C) kao i nanočestice Pd–Cu na istoj osnovi ali u različitim masenim odnosima (Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>/C, Pd<sub>75</sub>Cu<sub>25</sub> i Pd<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>). Najbolje rezultate za elektrooksidaciju borhidrida pokazao je elektrokatalizator Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>/C, tj. on daje najveći maksimum gustine snage. Maksimalna gustine snage za Pd/C ( $28 \text{ mW/cm}^2$ ) je skoro tri puta manja u odnosu na Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>/C ( $98 \text{ mW/cm}^2$ ). Zaključeno je da Pd<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>/C u odnosu na Pd/C ima visoke performanse i dobru stabilnost za elektrooksidaciju borhidrida [61].

Takođe, pokazana je i razlika između elektrokatalitičke aktivnosti nanočestica Pd i veoma poroznog Ni sintetisanog na podlozi Pd–Ni (Ni/PdNi) za elektrooksidaciju NaBH<sub>4</sub>. Elektrokatalizator Ni/PdNi ( $157 \text{ mA/cm}^2$ ) daje osam puta veću gustinu struje od

Pd ( $19 \text{ mA/cm}^2$ ), stoga, može se zaključiti da je Ni/PdNi efikasniji za primenu u DBFC [62].

#### 1.4.6. Osmijum, cink i ostali anodni materijali

Testirane su legure osmijuma, sintetisane na Vulkanu (Os–Sn, Os–Mo i Os–V), za oksidaciju borhidrida, gde najveću vrednost za gustinu struje daje legura Os–Mo, a najmanju legura Os–V. Osim legura osmijuma testirane su i elektrode sa različitim masenim procentom Os (10, 20 i 30%). Istraživanje pokazuje da elektroda sa najvećim sadržajem osmijuma daje i najveću vrednost jačine struje pri oksidaciji borhidrida [35].

Upotreba Zn kao elektrokatalizatora u DBFC je, takođe, dobar izbor, jer je ekonomičan i postiže veoma niske vrednosti potencijala ( $< -1,9 \text{ V}$ ) oksidacionog pika borhidrida, pri čemu je prinos elektrona zadovoljavajući [63].

Postoje i vodonikove legure  $\text{AB}_5$  i  $\text{AB}_2$  tipa, koje se mogu koristiti kao anodni materijali u DBFC. Prednost ovih legura, pored opštih, jeste u njihovoj sposobnosti apsorpcije i otpuštanja gasovitog vodonika [35]. Pokazano je da određene legure  $\text{AB}_5$  tipa pokazuju bolje performanse DBPFC od određenih legura  $\text{AB}_2$  tipa, što se objašnjava boljom sposobnosti legure  $\text{AB}_5$  tipa u skladištenju vodonika, međutim, skladištenje vodonika je ograničeno masom elektrokatalizatora i navedena prednost legure  $\text{AB}_5$  tipa je kratkotrajna. Dobijena vrednost gustine snage pri primeni pomenutih legura u DBPFC iznosi  $150 \text{ mW/cm}^2$  na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$  [55].

Takođe, sintetisani su i elektrokatalizatori na bazi kobalta (Co), tačnije, *Qin sa saradnicima* su testirali elektrokatalizatore kobalt hidroksida ( $\text{Co(OH)}_2$ ) na dve različite ugljenične osnove, tačnije, polipirol (PPy) dopiran sa određenim vrstama ugljenika zvanim Super P (SP) ili BP 2000 (BP). Pokazano je da elektrokatalizator  $\text{Co(OH)}_2$  dopiran sa BP ugljenikom pokazuje bolje performanse pri primeni u DBFC od elektrokatalizatora  $\text{Co(OH)}_2$  dopiranog SP ugljenikom. Zapravo, maksimum gustine snage na sobnoj temperaturi za  $\text{Co(OH)}_2$ -PPy-BP iznosi  $160 \text{ mW/cm}^2$  [64].

## 1.5. Katodni materijali za direktne borhidridne gorivne ćelije

Najčešće korišćen katodni materijal u borhidridnim gorivnim ćelijama je Pt. Ona je hemijski veoma stabilna i dobar je provodnik. Može se sintetisati i na ugljeniku (Pt/C), i pri tom pokazati najbolje katalitičke aktivnosti za razliku od npr. Ag/C, Pd/C, Ni/C [65], kao i  $MnO_x/C$ ,  $MnO_x-Mg/C$  [31], koji se takođe koriste kao katodni materijali u DBFC. Međutim, njen veliki nedostatak je visoka cena kao i kataliza same oksidacije borhidrida. Materijali kao što su Ag/C, Pd/C, Ni/C utiču na katalizu oksidacije borhidrida kao i njegovu hidrolizu, dok upotreba  $MnO_x/C$  i  $MnO_x-Mg/C$  to sprečava i čini ih veoma pogodnim katodnim materijalima direktnih borhidridnih gorivnih ćelija. Upotrebom  $MnO_2$  kao katodnog katalizatora postignute su visoke vrednosti gustine snage i struje u DBFC [66]. Pokazano je i da je gvožđe tetrametoksifenil porfirin (FeTMPP) neaktivan za oksidaciju borhidrida i pritom pokazuje uporedive performanse sa Pt [67]. Gvožđe ftalocijanin (FePc) i kobalt ftalocijanin (CoPc) su ispitani kao katodni materijali u DBFC, gde su pokazane njegove katalitičke prednosti za redukciju kiseonika kao i tolerancija oksidacije borhidrida. Takođe, ova dva katodna materijala doprinose poboljšanju performansi DBFC [68, 69]. Sintetisan je i organski katodni materijal koji se može primenjivati u DBFC, a to je kobalt polipirolugljenik (Co-PPY-C) [70]. Co-PPY-C pokazuje visoku katalitičku aktivnost za redukciju kiseonika kao i hemijsku stabilnost, koje su uporedive sa Pt/C [70].  $LaNiO_3$ , perovskitni, katalizator je sintetisan na karbonskoj osnovi koji je testiran u DBFC. Pokazano je da  $LaNiO_3/C$  veoma aktivan za redukciju kiseonika dok je potpuno neaktivan za oksidaciju borhidrida [71]. Dakle, upotrebom organskih i perovskitnih katodnih materijala u DBFC moguće je povećati njihovu isplativost jer nije potrebno koristiti membranu u pomenutoj gorivnoj ćeliji.

Neki od najisplativijih katodnih materijala koji su testirani za redukciju  $H_2O_2$  su FeTMPP i olovo sulfat ( $PbSO_4$ ) sintetisani na ugljeniku pritom  $PbSO_4$  pokazuje najbolje performanse za redukciju  $H_2O_2$  u DBPFC [72].

## 1.6. Membrane za direktne borhidridne gorivne ćelije

Membrana u gorivnim ćelijama služi da spreči mešanje anolita i katolita, jer bi se u slučaju mešanja prekinuli ključni oksido–redukциони procesi koji omogućavaju pretvaranje hemijske u električnu i toplotnu energiju. Vrlo je važno da membrana bude efikasna i stabilna kako bi se omogućio prolazak samo određenih jona i pritom sprečio gubitak goriva. Potrebno je da membrana poseduje dobru provodljivost, hemijsku stabilnost, odgovarajuću debljinu, mehaničku stabilnost, ravnotežnu količinu vode i vrednost jonoizmenjivačkog kapaciteta [29]. Povećanjem radne temperature se povećava provodljivost membrane i samim tim se i povećava gustina snage, ali može doći i do sušenja membrane što dovodi do smanjenja performansi gorivne ćelije [55, 73]. Takođe, debljina membrane je jedan od najvažnijih faktora koji utiče na efikasnost gorivne ćelije. Tanje membrane daju manje omske otpore i samim tim povećavaju gustinu snage gorivne ćelije [74].

Jonoizmenjivačke membrane se najčešće koriste u DBFC, one sprečavaju prolazak borhidratnog jona do katode gde se mogu apsorbovati i blokirati katodu, tj. omogućava prolazak hidroksilnih jona od katode ka anodi. Stoga bi bilo poželjno da se koriste visokoselektivne membrane, katodni materijali koji dodatno ne oksiduju borhidrid ( $\text{MnO}$ ), kao i optimalna koncentracija borhidridnog goriva [16]. Stoga, postoje anjonske i katjonske membrane koje se koriste u DBFC.

Anjonske membrane dozvoljavaju prolazak anjona tj. u slučaju DBFC  $\text{OH}^-$  ide od katode ka anodi gde se oksiduje borhidrid. Međutim, kod ovih membrana postoji problem prelaska  $\text{BH}_4^-$  iz anodnog u katodni deo, što dovodi do smanjenja efikasnosti DBFC.

Katjonska membrana propušta katjone u suprotnom smeru, tj. propušta  $\text{Na}^+$  od anode ka katodi i nema prelaska  $\text{BH}_4^-$  u katodni deo. Nafion je katjonska membrana, on se najčešće koristi u DBFC. Vrlo je stabilan u visokobaznoj sredini, dok se njegova upotreba na visokim temperaturama još uvek istražuje, pa se preferira upotreba Nafiona pri radnim temperaturama nižim od  $90^\circ\text{C}$ . Nafionske membrane takođe pokazuju manji jonski i međupovršinski otpor i veće gustine snage od anjonskih membrana [74, 75]. Važno je pomenuti da je kod upotrebe Nafionskih membrana potrebno izvršiti

predtretman u ključalom rastvoru  $H_2O_2$  kako bi se očistile od svih zaostalih nečistoća [76]. Problem ovih membrana je što povećanje koncentracije baznog rastvora dovodi do smanjenog iskorišćenja borhidrida. Nafion (R)–961 sprečava prolazak  $BH_4^-$ , i njegovom upotrebom se postižu veće strujne gustine [77].

Sintetisana je i polimerna membrana od hidrogela polivinil alkohol (PAHM), koja se primenjuje u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama. Njena funkcija je ispitana u odnosu na Nafion, gde je pokazano da se njegovom upotrebom postižu veće strujne gustine [78]. Jonoizmenjivačke membrane su skupe i njihova upotreba je veoma komplikovana jer se moraju često obnavljati.

Ispitane su i membrane sintetisane tehnikom zračenja grafita u DBFC i upoređene sa Nafion–117 membranom. Pokazano je da pomenute membrane daju mnogo bolje performanse DBFC, veću provodljivost i jonoizmenjivački kapacitet od nafionske membrane [79].

## 1.7. Parametri direktnih borhidridnih gorivnih ćelija

### 1.7.1. Sastav katolita

Jedan od parametara koji utiče na rad DBFC je sastav katolita. Katolit koji se uglavnom koristi u gorivnim ćelijama je  $O_2$ , pored njega može se upotrebiti vodonik peroksid i vazduh. Danas brojna istraživanja teže da vazduh postane glavni katolit u gorivnim ćelijama, jer je lako dostupan i neiscrpan. Kiseonik se najčešće koristi pod pritiskom [73], pa je stoga skupa njegova proizvodnja i skladištenje.

Vodonik peroksid je na sobnoj temperaturi u tečnom stanju što omogućava lakše skladištenje ovog katolita, i čini ga dosta jeftinijim od kiseonika. Takođe, on ima i druge mnogobrojne prednosti [80]. Upotrebom  $H_2O_2$  kao oksidacionog sredstva u DBFC u poređenju sa kiseonikom, koji se koristi za istu namenu, dobijene su veće vrednosti napona otvorenog kola kao i veće vrednosti gustine snage [22, 80]. Kod upotrebe  $H_2O_2$  kao katolita se uglavnom testiraju katodni materijali (Pt, Pd i Au) koji dovode do njegove direktne elektroredukcije [75]. Na performanse DBPFC veoma utiče

koncentracija, pH i temperatura katolita, npr. smanjenje pH vrednosti sa 1 na 0 dovodi do povećanja gustine snage DBPFC, takođe i promena koncentracija  $H_2O_2$  utiče na vrednosti gustine struje DBPFC [55, 81]. Bitno je i napomenuti da je vrednost gustine snage na  $60^{\circ}C$  kod DBPFC iznosi  $680 \text{ mW/cm}^{-2}$  dok je na  $65^{\circ}C$  značajno veća vrednost od  $1,5 \text{ W/cm}^{-2}$  [82, 83].

### 1.7.2. Sastav anolita

Anolit koji se koristi u DBFC je  $NaBH_4$  u visokobaznom medijumu, gde se najčešće koristi  $NaOH$  i ređe  $KOH$ . Koncentracija borhidrida veoma utiče na rad pomenute gorivne ćelije, u smislu povećanja gustine struje, povećanja transfera mase kroz elektrolit, smanjenja hidrolize borhidrida, i poboljšanja kinetike oksido–redukcionih procesa [55, 73, 84, 85]. Međutim, povećanje koncentracije  $BH_4^-$  dovodi i do pojačanog prelazka  $BH_4^-$  u katodni deo, kao i do pojačane hidrolize  $NaBH_4$ , što kao posledicu ima smanjenje performansi DBFC [73]. Povećana koncentracije  $NaOH$  povećava njegovu provodljivost i smanjuje hidrolizu borhidrida. To povećanje koncentracije ima i svoje negativne strane, a to su povećanje viskoziteta rastvora pri čemu se smanjuje pokretljivost natrijumovih ( $Na^+$ ) i borhidridnih jona, što sveukupno snižava efikasnost same gorivne ćelije [73, 85]. Stoga, potrebno je pronaći optimalan odnos koncentracija  $[OH^-]/[BH_4^-]$  koji pozitivno utiče na performanse DBFC. Pokazano je da se tokom oksidacije borhidrida na živinoj elektrodi sa odnosom koncentracije jona  $[OH^-]/[BH_4^-]$  većim od 4.4, razmenjuje  $8 e^-$ . Međutim, ako je ovaj odnos jona manji, razmeniće se manji broj elektrona tokom oksidacije borhidrida [86]. Slično tome, blizu  $8 e^-$  je razmenjeno na  $Au/C$  i  $Ag/C$  za odnos  $[OH^-]/[BH_4^-]$  veći od 5, ali samo 3 razmenjena  $e^-$  za odnos  $[OH^-]/[BH_4^-]$  manji od 1 [87]. Istraživanja pokazuju da je optimalna koncentracija  $NaBH_4$  i  $NaOH$  je u opsegu između 10 i 30 masenih procenata (wt.%), između 10 i 40 wt.% i između 10 i 20 wt.% [55, 75, ].

Pošto  $NaBH_4$ , kao što je već i pomenuto, ima jedan veliki nedostatak, a to je njegova hidroliza u toku koje se gubi velika količina goriva, pronađeno je jedinjenje koje smanjuje hidrolizu i evoluciju vodonika, a to je tioureja, jedinjenje napravljeno od

sumpora i određenog organskog dela. Međutim, pokazalo se da upotrebom TU smanjuje se efikasnost DBFC, jer se sumpor izdvaja i taloži na elektrodama [88].

### 1.7.3. Uticaj temperature na DBFC

Na rad direktne borhidridne gorivne ćelije utiče i temperatura. Porast temperature dovodi do povećanja performansi same gorivne ćelije, tako što povećava prenos mase, pospešuje difuziju, kao i kinetiku elektrooksidacije borhidrida, takođe, povećava jonsku provodljivost anolita i katolita, čime se generalno povećava gustina struje i snage DBFC. Ujedno povećanje temperature dovodi i do smanjenja efikasnosti goriva jer ubrzava i pospešuje hidrolizu borhidrida, takođe, povećava i brzinu prelaza  $BH_4^-$  u katodni deo ćelije, što se manifestuje u smanjenju napona otvorenog kola.

DBFC mogu raditi u širokom opsegu temperatura (do 60<sup>0</sup>C) što pozitivno utiče na njene performanse jer dovode do povećanja gustine snage [73].



## **2. CILJ RADA**

Kao što je već pomenuto, usled svetske energetske krize, koja još uvek traje, značajno je oživelo naučno i tehnološko interesovanje za  $\text{NaBH}_4$ , kao skladište energije ili kao gorivo. Prva istraživanja su se odnosila na skladištenje vodonika i generalno za hemijsku hidrolizu, dok je nešto kasnije pomenuta direktna elektrooksidacija  $\text{NaBH}_4$  za primenu u gorivnim ćelijama. Gorivne ćelije su elektrohemijske ćelije, koje se zasnivaju na hemijskoj reakciji dobijanja vode i pritom proizvode električnu energiju uz oslobađanje toplote. Za njihov rad je neophodan konstantan dotok goriva, tj.  $\text{H}_2$ , dok u slučaju DBFC dotok  $\text{NaBH}_4$  kao goriva. **Gorivne ćelije proizvode niskonaponsku jednosmernu struju, malo manju od 1 V.** Danas imaju veliku primenu prvenstveno u automobilskoj industriji, jer ne postoje zagađujući izduvni gasovi, što ima blagotvoran uticaj na životnu sredinu.

Stoga, cilj ove doktorske disertacije je ispitivanje elektrokatalitičkih materijala za elektrooksidaciju  $\text{NaBH}_4$ . Da bi određen elektrokatalitički materijal bio efikasan za elektrooksidaciju  $\text{BH}_4^-$  mora da bude ekonomičan, lako dostupan, pritom da ima odgovarajuće kinetičke osobine (što veći broj razmenjenih elektrona i vrednosti standardne konstante brzine, odgovarajuću vrednost koeficijenta prenosa naleketrisanja, potom reda reakcije, i energije aktivacije), kao i da tokom elektrooksidacije  $\text{BH}_4^-$  daje što veće vrednosti gustine struje i odgovarajuću vrednost napona otvorenog kola (teorijska vrednost napona otvorenog kola DBFC je 1,64 V ako se  $\text{O}_2$  koristi kao oksidans ili 2,11 V i 3,02 V ako DBFC koriste  $\text{H}_2\text{O}_2$  kao oksidans, navedene vrednosti napona zavise od pH vrednosti katolita) [22,75,89]. Pomenuto je da  $\text{NaBH}_4$  hidrolizuje, čime se smanjuje efikasnost iskorišćenja goriva u DBFC, kao i da njegova hidroliza zavisi od temperature, koncentracije i pH radnog rastvora dok znatno zavisi i od prirode primenjenog elektrokatalizatora. Stoga, treba pronaći odgovarajuće elektrokatalizatore koji ne katalizuju hidrolizu borhidrida.

U ovoj doktorskoj tezi su ispitani sledeći elektrokatalitički materijali za elektrooksidaciju  $\text{BH}_4^-$ :

- komercijalni elektrokatalizatori platine sintetisani na vulkanu (Pt/C) kao i bimetalni platina (PtM/C) elektrokatalizatori sa niklom ili kobaltom (M= Ni i Co)
- platina–disprozijum legure (Pt–Dy) sa 50 % Dy ( $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$ ) i 60 % Dy ( $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$ )

- legure nikla i elemenata retke zemlje (Ni–RZ), tj Ni–Dy ( $\text{Ni}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}$  i  $\text{Ni}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}$ ) kao i Ni–Sm ( $\text{Ni}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}$  i  $\text{Ni}_{0.90}\text{Sm}_{0.10}$ )
- elektrokatalizatori paladijuma sintetisani na dva načina i na dve različite podloge (Pd/PANI<sub>1</sub>, Pd/PANI<sub>2</sub>, Pd/Vul<sub>1</sub> i Pd/Vul<sub>2</sub>.)
- elektrokatalizatori srebra, od kojih je jedan čisto srebro a preostala četiri materijala imaju različit sadržaj Ag, C i odgovarajućeg polimera (polivinil alkohol, PVA, ili hitozana, CS)

Na osnovu rezultata pomenutih eksperimentalnih metoda su doneti odgovarajući zaključci vezani za karakterizaciju i elektrohemijsko ponašanje navedenih elektrokatalizatora, koji će biti detaljno opisani u narednom tekstu.

## **3. E K S P E R I M E N T A L N I D E O**

U okviru ove doktorske disertacije za karakterizaciju pomenutih uzoraka korišćene su sledeće metode: rendgenostrukturalna analiza (*eng. X-Ray diffraction, XRD*), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i termogravimetrijska analiza (TGA), kako bi se ustanovila veza između sastava, strukture, morfologije, rasporeda i veličine čestica sa njihovim elektrohemijским ponašanjem.

Takođe, za elektrohemijšku karakterizaciju kao i za elektrohemijška ispitivanja korišćene su sledeće metode: ciklična voltometrija (CV), linearna voltometrija sa rotirajućom disk elektrodom (LSV RDE), metoda rotirajuće prsten disk elektrode (RPDE), hronoamperometrija (HA) i hronopotenciometrija (HP).

### **3.1. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt/C i PtM/C (M = Ni ili Co) elektrokatalizatorima**

#### **3.1.1. Karakterizacija Pt/C i PtM/C (M = Ni ili Co) elektrokatalizatora**

Pt elektrokatalizatori korišćeni u ovom istraživanju su dobijeni od E-TEK-a (Natic, MA). To su bili čista Pt i bimetalni  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  elektrokatalizatori sintetisani na Vulkanu XC-72 (Vulcan XC-72, Cabot Corp.), svi sa 20 wt % metala na ugljeničnoj osnovi. Strukturne i morfološke osobine ova tri elektrokatalizatora su ispitane difrakcijom rendgenskog zračenja i transmisionom elektronskom mikroskopijom [90]. Pokazano je da su nanočestice Pt i  $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}$  elektrokatalizatora prečnika 3 i 4 nm, redom, sa uskom distribucijom veličine čestica i visokom disperzijom čestica metala na ugljeničnoj podlozi.

Elektrohemijška karakterizacija ova tri elektrokatalizatora je rađena cikličnom voltametrijom upotrebom Gamry PCI 4/750 potencioštata/galvanostata. Sva elektrohemijška merenja su vršena na elektrodi staklastog ugljenika (ESU, *eng. Glassy Carbon Electrode, ESU*, prečnika 5 mm, Pine instruments, Co) kao nosaču na koji je nanet sloj elektrokatalizatora. Priprema radne elektrode je opisana u nastavku teksta, *odjeljak 3.1.2*. Pt folija je korišćena kao kontra elektroda, a zasićena kalomelska elektroda (*eng. Saturated Calomel Electrode, SCE*) kao referentna elektroda. Svi potencijali u delu doktorske teze o oksidaciji  $\text{BH}_4^-$  na Pt/C i PtM/C (M = Ni ili Co) elektrokatalizatorima su navedeni u odnosu na ZKE. Ciklovoltamogrami su snimljeni u 0,1 M  $\text{HClO}_4$  (60 % ACS Reagent, Aldrich) u intervalu potencijala od -0,2 do 1,0 V

brzinom polarizacije od 0,01 V/s. Gustine struje ( $j$ , mA/cm<sup>2</sup>) su računane upotrebom elektroaktivne površine Pt i njenih legura, određene elektrohemijском karakterizacijom.

### 3.1.2. Priprema radne elektrode

Priprema katalitičkog mastila je počela ultrazvučnom disperzijom 2,0 mg elektrokatalizatora (Pt/C ili Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C) u 15  $\mu$ l Nafiona (5 wt %, Aldrich) tokom 30 s. Potom je dodato 0,5 ml destilovane vode (Milipore Milli-Q system) i disperzija je nastavljena narednih 30 min. Na prethodno ispoliranu radnu elektrodu od staklastog ugljenika je naneto 15  $\mu$ l raspoloživog mastila i ostavljeno da se suši u sobnim uslovima. Određena je količina Pt na ESU i nađeno da iznosi 59,3 i 44,5  $\mu$ g/cm<sup>2</sup> u slučaju Pt/C i Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatora, redom.

### 3.1.3. Elektrohemijska merenja

Merenja cikličnom voltametrijom i linearnom voltametrijom sa rotirajućom disk elektrodom su rađena u konvencionalnoj staklenoj ćeliji zapremine 100 ml sa 2 M NaOH kao osnovnim elektrolitom. Pre merenja radna elektroda je očišćena od svih površinskih nečistoća uzastopnim cikliranjem u osnovnom elektrolitu u intervalu od -1,1 do 0,5 V brzinom polarizacije od 0,1 V/s tokom 10 ciklusa. Za ispitivanje oksidacije borhidrida su pripremljeni rastvori različitih koncentracija (0,01 – 0,09 M NaBH<sub>4</sub>) neposredno pre merenja, kako bi se izbegao gubitak borhidrida hidrolizom. Ciklovoltamogrami su snimani od potencijala otvorenog kola (POK, *eng. open circuit potential, OCP*) do 0,5 V primenom različitih brzina polarizacije u opsegu od 0,01 do 1 V/s. Za sva LSV RDE merenja, brzine rotacije ( $\omega$ , rpm) su podešavane upotrebom Pine AFCPRB rotatora. Uticaj temperature na oksidaciju borhidrida je ispitan za sva tri elektrokatalizatora, pažljivim kontrolisanjem temperature (25 – 65 °C) u vodenom kupatilu (Haaeke F3 bath).

## 3.2 Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Pt–Dy legurama

### 3.2.1. Priprema i karakterizacija Pt–Dy legura

Način pripreme Pt–Dy legura sa 50 % Dy (Pt<sub>0.5</sub>Dy<sub>0.5</sub>) i 60 % Dy (Pt<sub>0.4</sub>Dy<sub>0.6</sub>) je detaljno opisan na drugom mestu [91, 92]. Ukratko, pomenute legure su sintetisane topljenjem u inertnoj atmosferi polazeći od stehiometrijskih količina dva elementa (Pt,

99,99 wt.%, Johnson Matthey & Co. Ltd., London, UK i Dy, 99.9 wt.%, Koch Chemical Ltd., Hertford, UK). Oba uzorka su pretopljena nekoliko puta kako bi se obezbedila njihova uniformnost. Legure glatkih površina, pogodne su za mikroskopsko ispitivanje, dobijene su poliranjem SiC papirom i dijamantskom pastom čija je veličina čestica od 6 do 1  $\mu\text{m}$ . Mikroskopsko posmatranje i kvalitativna analiza legura su urađeni skenirajućim elektronskim mikroskopom EVO 40 (Carl Zeiss SMT Ltd, Cambridge, England) sa Pentafet Link sistemom za energetski disperznu spektroskopiju X zraka (eng. *Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX*) koji je kontrolisan pomoću Inca Energy (Oxford Instruments, Analytical Ltd., Bucks, UK) paketa. Standard kobalta je korišćen za kalibraciju. Kristalna struktura različitih faza prisutnih u Pt–Dy legurama je određena rendgenskom analizom pomoću X'Pert MPD (Philips, Almelo, The Netherlands) difraktometra.

Elektrode su pravljene tako što su legure Pt–Dy lepljene na bakarne žice, koje su zaštićene tankim staklenim cevima. Legure su potom okružene epoksidnom smolom (odnos smole i učvršćivača 1:5, Buehler EpoxiCure Epoxy Resin 20–8130–032 i Hardener 20–8132–008). Površina  $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$  elektrode je iznosila  $0,28\text{ cm}^2$ , a  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$   $0,20\text{ cm}^2$ , i ove vrednosti su uzete za računanje gustine struje.

### 3.2.2. Elektrohemijaska merenja sa Pt–Dy legurama

Elektrohemijaska merenja su rađena na PAR 1273A potenciostatu/galvanostatu sa PowerSuite softverom. Merenja su vršena u staklenoj ćeliji zapremine  $25\text{ cm}^3$  [7] sa troelektrodnim sistemom. Radne elektrode su bile Pt–Dy elektrode, sa Pt elektrodom kao kontra elektrodom i zasićenom kalomelskom elektrodom (ZKE, Radiometer Analytical) kao referentnom elektrodom. Svi potencijali navedeni u delu vezanom za Pt–Dy legure su dati u odnosu na ZKE. Kao osnovni elektrolit je korišćen 2 M NaOH (99 %, Merck) i rastvor koji se testira  $\text{NaBH}_4$  (96 %, PS, Panreac) u sledećem opsegu koncentracija, tj. od 0,01 do 0,12 M. Rastvori su opet pripremljeni malo pre merenja kako bi se izbegla hidroliza  $\text{NaBH}_4$  i bilo kakav gubitak borhidrida. Merenja cikličnom votametrijom su vršena promenom brzine polarizacije od 0,005 do 1 V/s od potencijala otvorenog kola prema pozitivnijem potencijalu. Hronopotencijometrijom su menjane gustine struja od 1,4 do  $25\text{ mA/cm}^2$  i merene su vrednosti potencijala u određenom vremenskom intervalu za svaku elektrodu. Hronoamperometrijom su merene vrednosti

struje za svaku zadatu vrednost potencijala (od  $-0,6$  do  $-0,1$  V) u određenom vremenskom intervalu. Merenja su vršena u temperaturskom opsegu od  $25$  do  $55^{\circ}\text{C}$  u vodenom kupatilu (Haaeke F3 bath).

### 3.2.3. Test gorivne ćelije sa Pt–Dy legurama

Test direktne borhidridne peroksidne gorivne ćelije je rađen tako što je kao anoda montirana Pt–Dy elektroda, Pt mreža kao katoda i Nafion (Nafion 117,  $30\text{ cm}^2$  aktivne površine) kao membrana koja razdvaja anolit od katolita. U anodnom odeljku se nalazilo  $70\text{ cm}^3$   $1\text{ M}$  rastvora  $\text{NaBH}_4$  u  $4\text{ M}$   $\text{NaOH}$ , dok je u katodni deo usuto  $70\text{ cm}^3$   $5\text{ M}$  rastvora  $\text{H}_2\text{O}_2$  u  $1,5\text{ M}$   $\text{HCl}$ .

Ćelijske performanse su ocenjene snimanjem polarizacione krive na  $25^{\circ}\text{C}$  i crtanjem odgovarajuće krive gustine snage. Takođe, ispitan je i uticaj radne temperature na ćelijske performanse, ponavljanjem istog merenja pri povećanju temperature do  $55^{\circ}\text{C}$ . Pri tome je temperatura podešavana pomoću vodenog kupatila (Ultraterm P Selecta water bath).

## 3.3. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Ni–RZ legurama

### 3.3.1. Priprema i karakterizacija Ni–RZ elektrokatalizatora

Ni–Dy legure su pripremljene topljenjem komadića polaznih elemenata u inertnoj atmosferi argona (Ar). Pri tome je topljenje ponovljeno nekoliko puta kako bi se obezbedila odgovarajuća homogenost materijala. Ni–Sm legure su pripremljene topljenjem stehiometrijskih količina dva elementa smeštenih u odgovarajuće aluminijske posude i ostavljene u peć. Topljenje je vršeno u atmosferi argona, na nešto povišenom pritisku, kako bi se smanjilo isparavanje Sm. Karakterizacija pomenutih legura je rađena skenirajućim elektronskim mikroskopom (Carl Zeiss SMT Ltd., Cambridge, UK) sa energetski disperznom spektroskopijom X zraka i rendgenskom strukturnom analizom (X'Pert MPD difraktometar, Philips, Almelo, The Netherlands).

Radne elektrode su napravljene tako što su uzorci pripremljenih legura povezani sa bakarnom žicom, koja je zaštićena tankom staklenom cevi. Zatim su uzorci fiksirani epoksidnom smolom (EpoxiCure Epoxi Resin 20–8130–032 i EpoxiCure Epoxi



Hardener 20–8132–008 u odnosu 5:1). Potom su površine radnih elektroda polirane SiC abrazivnim papirom (Struers) različitih granulacija (1200, 2400, 4000), sve dok nije postignuta glatka površina elektroda. Geometrijske površine elektroda su bile sledeće: 0,39, 0,39, 0,52 i 0,53 cm<sup>2</sup> u slučaju Ni<sub>0,95</sub>Dy<sub>0,05</sub>, Ni<sub>0,90</sub>Dy<sub>0,10</sub>, Ni<sub>0,95</sub>Sm<sub>0,05</sub> i Ni<sub>0,90</sub>Sm<sub>0,10</sub> elektrode, redom.

### 3.3.2. Elektrohemijska merenja sa Ni–RZ legurama

Elektrohemijska merenja su rađena na Gamri potenciostatu/galvanostatu. Merenja su vršena u staklenoj ćeliji zapremine 25 cm<sup>3</sup> sa troelektrodnim sistemom. Radne elektrode su bile Ni–RZ (retke zemlje, RZ; *eng. Rare Earths, RE*) elektrode, sa Pt elektrodom kao kontra elektrodom i referentnom zasićenom kalomelskom elektrodom (Metrohm). Svi potencijali navedeni u ovom delu doktorske disertacije su dati u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (RVE, *eng. Reversible Hydrogen Electrode, RHE*). Oksidacija borhidrida je ispitana u 0,03 M ratvoru NaBH<sub>4</sub> (98%, Merck) u 2 M NaOH (99 %, AnalaR NORMAPUR) koji je opet pripremljen neposredno pre merenja kako bi se izbegao eventualni gubitak borhidrida usled hidrolize. Merenja su vršena metodom ciklične voltometrije, hronoamperometrije i hronopotencimetrije u temperaturskom opsegu od 25 do 65<sup>0</sup>C u vodenom kupatilu (Haaeke bath).

## 3.4. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Pd/C elektrokatalizatorima

### 3.4.1. Priprema i karakterizacija Pd/C elektrokatalizatora

Nanočestični Pd elektrokatalizatori su sintetisani putem dve različite procedure upotrebom dve različite ugljenične osnove, komercijalnog Vuklana XC72 (Cabot Corporation) i karbonizovanog polianilina. Karbonizovani polianilin je pripremljen oksidativnom polimerizacijom anilina sa amonijum peroksidisulfatom kao oksidansom u vodenom rastvoru 3,5–dinitrosalicilne kiseline (c–PANI–DNSA) [93, 94]. Prvi način sinteze je otpočet disperzijom 50 mg karbonske osnove (Vul ili PANI) u 30 ml destilovane vode uz mešanje u ultrazvučnom kupatilu. Nakon toga, je dodato 25 ml paladijum hlorida (PdCl<sub>2</sub>) i natrijum citrata (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>), pa je lagano dodato još 5 ml 0,01 M NaBH<sub>4</sub>. Nakon tročasovnog mešanja, talog je odvojen od rastvora i ispran tri

puta sa destilovanom vodom. Potom je talog sušen na temperaturi od 80°C na vakumu i tako su sintetisana dva elektrokatalizatora označeni kao Pd/Vul<sub>1</sub> i Pd/PANI<sub>1</sub> [95]. Drugi način sinteze je započet rastvaranjem 10 mg PdCl<sub>2</sub> u 25 ml koncentrovane hlorovodonične kiseline (1 M HCl), potom je dodato 10 ml etanola i 15 ml destilovane vode. Rastvor je pomešan na magnetnoj mešalici sa 50 mg ugljeničnog materijala (75 mg Vulkana) i 0,5 ml Nafiona® (5 wt.%, Aldrich), pa je potom homogenizovan u ultrazvučnom kupatilu tokom 30 min. Nakon homogenizacije dodat je kalijum hidroksid i rastvor je mešan narednih 5 min, pa ostavljen u toku noći da se istaloži. Suspenzija je filtrirana i sušena na sobnoj temperaturi pri čemu je završena sinteza Pd/Vul<sub>2</sub> i Pd/PANI<sub>2</sub> elektrokatalizatora [96].

Morfološke osobine pripremljenih elektrokatalizatora su određene TEM analizom pomoću HITACHI H-8100 transmisionog elektronskog mikroskopa. Sadržaj Pd u elektrokatalizatorima je određen TG analizom, sagorevanjem ugljenika na vazduhu u SDT 2960 termovagi (TA Instruments) pri brzini zagrevanja od 10°C/min.

### 3.4.2. Priprema radne elektrode sa Pd/C elektrokatalizatorima

Priprema katalitičkog mastila sa Pd/C elektrokatalizatorima je otpočeta disperzijom elektrokatalizatora (2 mg) u Nafionu (15 µl) na ultrazvučnom kupatilu tokom 30 s. Radna elektroda je pripremljena nanošenjem 20 µl katalitičkog mastila na ispoliranu elektrodu od staklastog ugljenika prečnika 5 mm, i potom je osušena na sobnoj temperaturi. Pre merenja radna elektroda je očišćena od eventualnih površinskih nečistoća uzastopnim cikliranjem u osnovnom elektrolitu u opsegu potencijala od -0,2 do 1,0 V pri brzini polarizacije od 100 mV/s tokom 50 ciklusa.

### 3.4.3. Elektrohemijska merenja sa Pd/C elektrokatalizatorima

CV, LSV RDE i HA merenja su vršena na Gamry potenciostatu/galvanostatu u jednodelnoj staklenoj ćeliji zapremine 50 cm<sup>3</sup> sa Pt (površine 1 cm<sup>2</sup>) kontra i zasićenom kalomelskom referentnom elektrodom. Svi potencijali navedeni u delu teze, koji se odnosi na ispitavanje oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Pd/C elektrokatalizatorima, dati su u odnosu na ZKE. Za sva LSV RDE merenja primenjena je brzina polarizacije od 0,01 V/s, dok su brzine rotacije podešavane pomoću Pine AFCPRB rotatora. RPDE merenja su vršena na ALS/DY 2325 bipotenciostatu sa RPDE - 3A rotatorom sa disk elektrodom od

staklastog ugljenika na koju je nanet ispitivani elektrokatalizator i sa Pt prsten elektrodom.

Za ispitivanje oksidacije borhidrida rastvor 0,03 M NaBH<sub>4</sub> u 2 M NaOH je pripremljen neposredno pre merenja kako bi se izbegao eventualni gubitak BH<sub>4</sub><sup>-</sup> usled hidrolize. Ciklovoltamogrami su snimljeni od POK do 0,9 V primenom različitih brzina polarizacije u opsegu od 0,01 V do 1 V/s. RPDE ciklovoltamogrami su snimani pri brzini polarizacije od 0,005 V/s i brzini rotacije od 1000 rpm. Efikasnost elektrodnog sistema N je bila 0,422.

Uticao je temperatura na oksidaciju borhidrida na Pd elektrokatalizatorima je ispitan pažljivim kontrolisanjem temperature (25–65°C) pomoću vodenog kupatila (Haaeke F3 bath).

### 3.5. Eksperimentalni deo ispitivanja oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Ag elektrokatalizatorima

#### 3.5.1. Priprema i karakterizacija Ag elektrokatalizatora

Način pripreme svih pet Ag materijala je detaljno opisan na drugom mestu [97]. Nanočestice Ag su sintetisane indukovanim  $\gamma$  zračenjem putem redukcione metode upotrebom PVA (polivinil alkohola) ili PVA/CS (hitozan) polimera kao stabilizatora. Prvo je pripremljeno 5 vodenih PVA ratvora, u dva je dodat hitozan u masenom odnosu PVA i CS 3:1. Nakon toga je dodat 0,4 M rastvor srebra nitrata (AgNO<sub>3</sub>) i 0,2 M rastvor 2-propanola ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH). U četiri od pet uzoraka je dodata različita količina Vulkana XC 72R, potom su dodate različite koncentracije samo PVA ili oba polimera (PVA i CS) u svih 5 uzoraka. Rastvori su zatim zasićeni argonom kako bi se otklonilo prisutvo kiseonika i izloženi  $\gamma$  zračenjem (<sup>60</sup>Co) u zatvorenoj ćeliji. Maseni odnos koloidnih rastvora je prikazan u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Prosečna količina čestica dobijenih koloidnih suspenzija Ag [97]

Katalizator	S1	S2	S3	S4	S5
Ag : C : polimer	1 : 0 : 1	1 : 0.3 : 1	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 1 : 0.5

Karakterizacija nanočestičnih Ag elektrokatalizatora je rađena rendgeno strukturnom analizom pomoću Bruker D8 Advance difraktometra (Cu K<sub>α1</sub> radiation,  $\lambda =$

0.1541 nm) i transmisijom elektronskom mikroskopijom upotrebom JEOL JEM-1400 plus elektronskog mikroskopa. Elektrohemijska karakterizacija je rađena metodom ciklične voltametrije pri brzini polarizacije od 20 mV/s u 0,1 M KaOH kao osnovnom elektrolitu, koji je prethodno zasićen azotom (N<sub>2</sub>).

### 3.5.2. Priprema radne elektrode sa Ag elektrokatalizatorima

Katalitičko mastilo sa Ag elektrokatalizatorima je pripremljeno neposredno pre merenja. Procedura sinteze mastila je otpočeta homogenizacijom Ag elektrokatalizatora na ultrazvučnom kupatilu tokom 30 min. Potom je u 400 µl destilovane vode (100 µl u slučaju S1) dodato 9,3 µl Ag elektrokatalizatora (15,2 µl u slučaju S2 i 8,4 µl u slučaju S3), 0,1 % glutaraldehyde (4,6 µl u slučaju S1 i u S2, 2,1 µl u slučaju S5, 4,4 µl u slučaju S3 i 6,6 µl u slučaju S4) i 486 µl destilovane vode. Homogenizacija u ultrazvučnom kupatilu je potom nastavljena narednih 5 min. U rastvor je dodato još 100 µl 1 M HCl i rastvor je homogenizovan još 2 min. Radna elektroda je pripremljena nanošenjem 10 µl katalitičkog mastila na ispoliranu elektrodu od staklastog ugljenika prečnika 5 mm, koja je potom osušena na sobnoj temperaturi. Pre merenja radna elektroda je očišćena od eventualnih površinskih nečistoća uzastopnim cikliranjem u osnovnom elektrolitu u opsegu potencijala od -1,3 do 0,5 V pri brzini polarizacije od 0,5 V/s tokom 3 ciklusa.

### 3.5.3. Elektrohemijska merenja sa Ag elektrokatalizatorima

Elektrohemijska merenja su rađena CV i LSV RDE metodom upotrebom Gamri potencioštata. Merenja su vršena u staklenoj ćeliji zapremine 80 cm<sup>3</sup> u 2 M NaOH kao osnovnom elektrolitu. RPDE merenja su vršena na ALS/DY 2325 biopotencioštatu sa RPDE-3A rotatorom sa radnom elektrodom od staklastog ugljenika na koju je nanet nanočestični Ag elektrokatalizator, dok su Pt folija površine 1 cm<sup>2</sup> i ZKE korišćene kao kontra i referentna elektroda, redom. Ciklovoltamogrami su snimani od POK ka pozitivnijim potencijalima pri brzini polarizacije od 0,05 V/s. LSV RDE merenja su vršena pri brzini polarizacije od 0,01 V/s sa različitim brzinama rotacije u intervalu od 400 do 2800 rpm. RPDE ciklovoltamogrami su snimani pri brzini polarizacije od 0,005 V/s i brzini rotacije od 1000 rpm. Efikasnost N elektrodnog sistema je bila 0,422. Uticaj temperature na oksidaciju borhidrida ispitan je LSV pažljivim kontrolisanjem temperature (25–65 °C) pomoću vodenog kupatila (Haaeke F3 bath).

## **4. REZULTATI I DISKUSIJA**

## 4.1. Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt–C i $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$ (M= Ni i Co) elektrokatalizatorima

### 4.1.1. Karakterizacija Pt–C i $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$ (M= Ni i Co) elektrokatalizatora

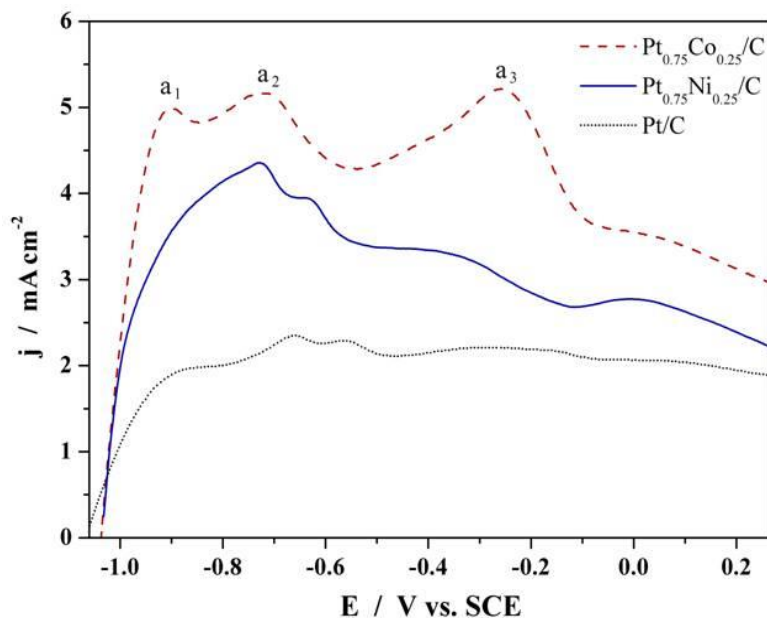
Elektrohemijska karakterizacija Pt/C,  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  elektrokatalizatora rađena je u 0,1 M  $\text{HClO}_4$  pri brzini polarizacije od 0,01 V/s. Dobijeni su ciklovoltamogrami tipični za Pt/C elektrokatalizatore u kiselj sredini [98], pr čemu su veće vrednosti gustine struje dobijene za Pt/C nego za  $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatore. Tri regiona karakteristična za Pt elektrode (adsorpcija/desorpcija vodonika, dvostruki električni sloj i region formiranja oksida) su se javila u istom opsegu potencijala za sva tri elektrokatalizatora. Elektroaktivna površina sva tri elektrokatalizatora je određena na osnovu količine naelektrisanja vezane sa adsorpcijom vodonika pretpostavljajući da  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  odgovara formiranju monosloja vodonika [99]. Naelektrisanje (površina ispod pika) je procenjeno na 206, 121 i 116  $\mu\text{C}$  za Pt/C,  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  elektrokatalizatore, redom, sa odgovarajućim aktivnim površinama od 0,98, 0,58 i 0,55  $\text{cm}^2$ . Određen je i faktor hrapavosti od 5,0, 3,0 i 2,8 za Pt/C,  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ , redom.

Pomenuto je da debljina aktivnog sloja na odgovarajućoj podlozi značajno utiče na celokupnu efikasnost oksidacije borhidrida [49] i da se veći broj razmenjenih elektrona,  $n$ , dobija kod debljih aktivnih slojeva. Ovo je objašnjeno povećanjem vremena zadržavanja intermedijera u debljim aktivnim slojevima u poređenju sa tanjim, čime je ostavljeno više vremena za njihovu dalju oksidaciju.

### 4.1.2. Oksidacija borhidridana Pt–C i $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$ (M= Ni i Co) elektrokatalizatorima

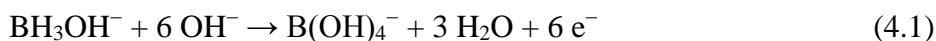
Ispitivanje oksidacije borhidrida cikličnom voltametrijom na Pt/C,  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  elektrokatalizatorima vršeno je u 0,01 M  $\text{NaBH}_4 + 2 \text{ M NaOH}$  rastvoru, pri brzini polarizacije od 0,1 V/s na temperaturi od 25  $^\circ\text{C}$ . Dobijeni ciklovoltamogrami su pokazali kompleksnost ispitivane reakcije oksidacije borhidrida uz pojavu nekoliko oksidacionih pikova (*slika 4.1.*). Na ciklovoltamogramima sva tri ispitivana

elektrokatalizatora (Pt/C i Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C) su zapažena tri anodna pika (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> i a<sub>3</sub>), koji ukazuju na slično ponašanje tri elektrokatalizatora tokom oksidacije borhidrida, pri čemu dolazi do hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup> uz oksidaciju produkata te reakcije na negativnijim potencijalima, i potom do direktne oksidacije na pozitivnijim potencijalima.

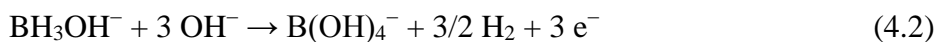


Slika 4.1. Anodni deo ciklovoltamograma Pt/C, Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub> i Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub> elektrokatalizatora u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru snimljeni brzinom polarizacije od 0,1 V/s na temperaturi od 25 °C.

Razmatranja porekla tri pomenuta anodna pika još uvek nisu usaglašena u potpunosti [15, 41, 88]. Pik a<sub>1</sub> koji se javlja na najnegativnijem potencijalu bi mogao poticati od oksidacije vodonika koji se oslobađa tokom hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. Za drugi pik, a<sub>2</sub>, se veruje da potiče od oksidacije BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> jona, takođe nastalih tokom hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. Pokazano je da BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> jon može biti potpuno oksidovan pri čemu se oslobađa 6 e<sup>-</sup> i ne dolazi do oslobađanja vodonika (jednačina 4.1):



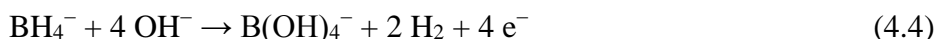
sa pikom koji se javlja za 0,5 V negativnijem potencijalu od pika direktne oksidacije borhidrida [86, 100]. Alternativno, BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> jon može biti podvrgnut postepenoj oksidaciji [45, 101] sa oslobodena samo 3 e<sup>-</sup> i oslobodjenim vodonikom:



Deo oslobođenog vodonika zaostalog na površini elektrode može biti oksidovan:



Stoga, indirektna oksidacija  $\text{BH}_4^-$  može biti opisana sumiranjem prethodnih jednačina:



Smatra se da treći pik,  $a_3$ , koji se pojavljuje na najpozitivnijem potencijalu, potiče od direktne elektrooksidacije borhidrida. Pojedini autori smatraju da direktna oksidacija  $\text{BH}_4^-$  počinje na potencijalima negativnijim od potencijala pika  $a_3$ , ali je maskirana usled elektrooksidacije produkata njegove hidrolize. Isti autori se slažu da pik  $a_3$  potiče od direktne oksidacije  $\text{BH}_4^-$ , dok pikovi na negativnijim potencijalima verovatno potiču od oksidacije  $\text{BH}_4^-$  i  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  formiranog tokom hidrolize  $\text{BH}_4^-$ . Takođe je dokazano da je anodna struja na nižim potencijalima uzrokovana oksidacijom  $\text{BH}_4^-$  koja zavisi od površinski formiranih hidrida, dok se pik  $a_3$  odnosi na direktnu oksidaciju borhidrida koja ne zavisi od površinski formiranih hidrida i oksida Pt, koji delimično prekrivaju površinu elektrode [15, 102].

Poređenjem ciklovoltamograma sve tri elektrode primećeno je da se veće vrednosti gustine struje dobijaju na  $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatorima u odnosu na Pt/C, u celom opsegu potencijala, uključujući i oblast nižih potencijala koji je karakterističan za DBFC. Vrednosti potencijala na kojima se javljaju pikovi se veoma malo razlikuju u zavisnosti od vrste elektrokatalizatora. Primećeno je da od tri dobijena anodna pika kod  $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatora, pik  $a_3$  (potiče od direktne oksidacije borhidrida ima najveću vrednost gustine struje), što ukazuje da je ovaj elektrokatalizator najaktivniji za oksidaciju borhidrida, čak i pri niskoj koncentraciji  $\text{NaBH}_4$  i niskoj temperaturi.

S obzirom da postoji saglasnost da pik  $a_3$  potiče od direktne oksidacije borhidrida, rađena su dalja istraživanja i određeni glavni kinetički parametri reakcije oksidacije borhidrida na tri elektrokatalizatora. Pri tome je bitno spomenuti da je prethodno utvrđeno da ugljenična osnova na kojoj su sintetisani pomenuti elektrokatalizatori nije aktivna za elektrooksidaciju borhidrida niti za njegovu hidrolizu [102].



Potencijali otvorenog kola za sva tri elektrokatalizatora u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru imaju slične vrednosti, naime -1,04 i -1,07 V za Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C i Pt/C elektrokatalizatore, redom. Dobijene vrednosti za potencijale otvorenog kola su pozitivnije od teorijske vrednosti standardnog potencijala za oksidaciju BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (-1,48 V u odnosu na ZKE). Dobijene vrednosti potencijala otvorenog kola najverovatnije potiču od prisustva intermedijera hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, tj. vodonika i njegove oksidacije [60, 103].

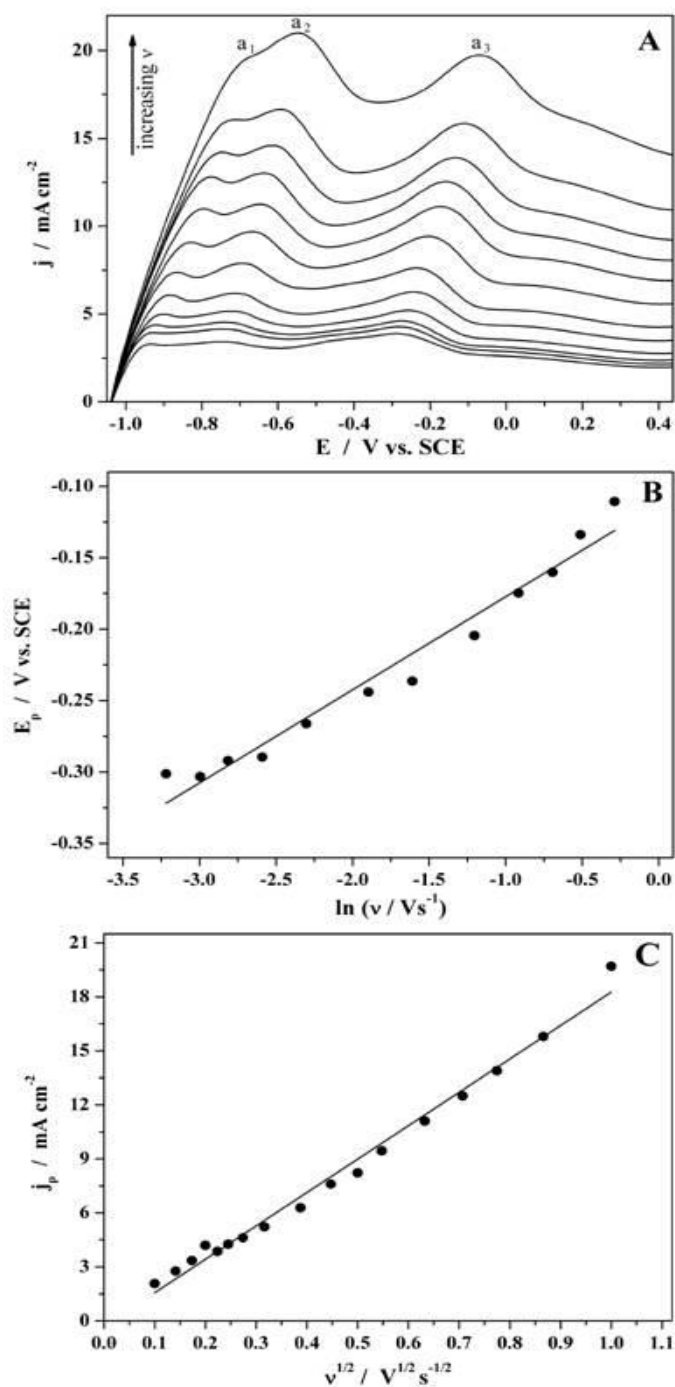
Ciklovoltamogrami sve tri ispitivan elektrode su snimani u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru, primenom različitih brzina polarizacije u intervalu od 0,01 do 1 V/s. U sva tri slučaja povećanje brzine polarizacije dovelo je do pomeranja potencijala pika a<sub>3</sub> ka pozitivnijim vrednostima, kao i do većih gustinama struje pika. Na slici 4.2.A su prikazani ciklovoltamogrami dobijeni za Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizator na 25<sup>0</sup>C.

Veza između vrednosti potencijala pika, E<sub>p</sub> (V), i brzine skeniranja, v (V/s), može se i opisati jednačinom 4.9 koja važi za jednostepeni ireverzibilni proces [104] i omogućava određivanje koeficijenta prenosa naelektrisanja, α.

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)n_a F} \left[ 0.78 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k_s} \right) + \ln \left( \frac{(1-\alpha)n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (4.5)$$

gde je E<sup>0</sup> formalni potencijal (V), R je univerzalna gasna konstanta (8.314 J/Kmol), T je temperatura (K), n<sub>a</sub> je broj elektrona razmenjen u sporom stupnju, F je Faradejeva konstanta (96485 C/mol), D je difuzioni koeficijent BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (cm<sup>2</sup>/s) i k<sub>s</sub> je standardna heterogena konstanta brzine (cm/s). Zavisnost E<sub>p</sub> od ln v za pik a<sub>3</sub> je prikazana na slici 4.2.B. Pod pretpostavkom da je n<sub>a</sub> jedan, α je izračunato iz nagiba pomenute prave. Na temperaturi od 25<sup>0</sup>C nađeno je da α ima vrednosti od 0,83 za oba Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatora. Vrednost α bliska 1 je karakteristična za ireverzibilne procese.

Ista merenja su ponovljena u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru na 35, 45, 55 i 65<sup>0</sup>C. Osim toga ciklovoltamogrami su snimani i u rastvorima drugih koncentracija NaBH<sub>4</sub>, naime, u 0,03 i 0,06 M rastvorima NaBH<sub>4</sub> u 2 M NaOH kao osnovnom elektrolitu na 25<sup>0</sup>C. Dokazano je da na oksidaciju borhidrida ne utiče samo sastav i priroda anodnih materijala, već i sastav i temperatura elektrolita [86, 105 – 107].



Slika 4.2. Anodni deo ciklovoltamograma  $Pt_{0.75}Co_{0.25}$  u  $0,01\text{ M NaBH}_4 + 2\text{ M NaOH}$  pri različitim brzinama polarizacije na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (A) sa pravama zavisnosti  $E_p$  od  $\ln v$  (B,) i  $j_p$  od  $v^{1/2}$  (C) za pik  $a_3$ .

Nađeno je da se POK neznatno menja sa povećanjem koncentracije  $BH_4^-$  i temperature, tj. POK se pomera za  $0,02\text{ V}$  ka negativnijim vrednostima. Pored toga, uočen je porast

gustine struje pika direktne oksidacije (na pozitivnijem potencijalu) i indirektna oksidacije  $BH_4^-$  (na negativnijim potencijalima) sa povećanjem koncentracije  $NaBH_4$ , jer je oksidacija  $BH_4^-$  donekle izraženija. Isto ponašanje elektrokatalizatora je uočeno i sa povećanjem temperature.

Pik koji potiče od direktne oksidacije borhidrida pomeren je ka pozitivnijim potencijalima sa povećanjem koncentracije  $NaBH_4$ , kao što je i ranije pokazano [108]. Smatra se da se ova pojava pomeranja pika oksidacije borhidrida ka pozitivnijim potencijalima sa povećanjem koncentracije  $NaBH_4$  javlja usled dužeg vremenskog perioda potrebnog za kompletnu potrošnju  $BH_4^-$ .

Vrednost  $\alpha$  se takođe menja sa porastom koncentracije  $NaBH_4$  i radne temperature. Na primer, određena je vrednost  $\alpha$  za oksidaciju borhidrida na  $Pt_{0.75}Co_{0.25}$  i iznosi 0,83, 0,91 i 0,77 za  $NaBH_4$  rastvor koncentracije 0,01, 0,03 i 0,06 M, redom. Sa povećanjem radne temperature vrednost  $\alpha$  se smanjuje od 0,96 do 0,81 za Pt/C elektrokatalizator, od 0,93 do 0,80 za  $Pt_{0.75}Ni_{0.25}$  i od 0,87 do 0,68 za  $Pt_{0.75}Co_{0.25}$  elektrokatalizator.

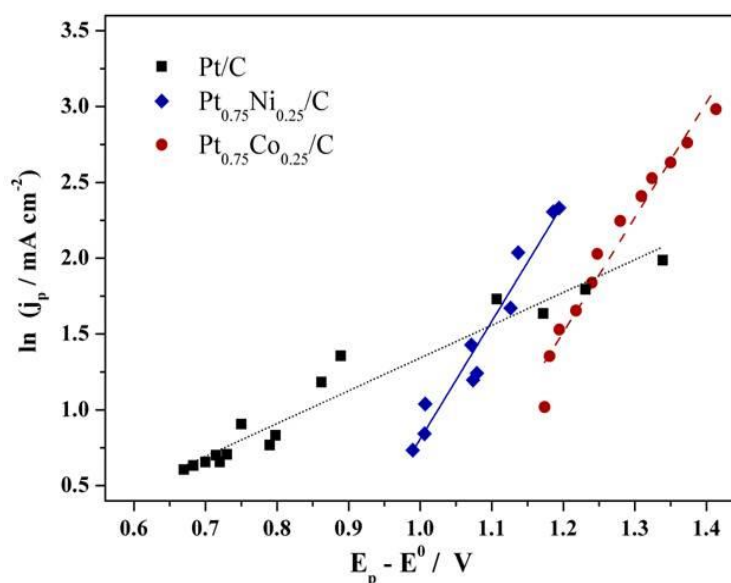
Uočeno povećanje gustine struje,  $j_p$ , a3 pika, sa povećanjem brzine skeniranja,  $v$  (*slika 4.2C*) može se opisati Randels–Sevcik–ovom jednačinom za ireverzibilne procese [104]:

$$j_p = 2.99 \times 10^5 [(1-\alpha)n_a]^{1/2} nCD^{1/2}v^{1/2} \quad (4.6)$$

gde je  $C$  koncentracija  $NaBH_4$  ( $mol/cm^3$ ), a  $D$  difuzioni koeficijent  $BH_4^-$  izračunat upotrebom sledeće jednačine:

$$D_{BH_4^-} = 5.57 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-15.2 \times 10^3}{RT}\right) \quad (4.7)$$

Vrednosti koeficijenta difuzije izračunate pomoću jednačine (4.7) su pomnožene sa dva, jer su tako dobijene vrednosti  $D_{BH_4^-}$  u boljoj saglasnosti sa vrednostima navedenim u literaturi.



Slika 4.3. Prave zavisnosti  $\ln j_p$  od  $(E_p - E^0)$  u  $0,01 \text{ M NaBH}_4 + 2 \text{ M NaOH}$  na  $25^\circ\text{C}$  za  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{C}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatore.

Primenom jednačine 4.6 je iz nagiba prave zavisnosti  $j_p$  od  $v^{1/2}$  izračunat broj elektrona,  $n$ , razmenjenih tokom oksidacije borhidrida na tri analizirana elektrokatalizatora. Na  $25^\circ\text{C}$  određena je vrednost za  $n$  u  $0,01 \text{ M NaBH}_4$  rastvoru i iznosi 3,5, 6,6 i 4,5 za  $\text{Pt}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{C}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatore, redom. Uočeno je da se  $n$  smanjuje sa povećanjem koncentracije borhidrida kao što je i već pokazano u literaturi [29], npr. dobijene vrednosti  $n$  za oksidaciju borhidrida na  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$  elektrokatalizatoru su 3,4 i 1,8 u  $0,03$  i  $0,06 \text{ M}$  rastvoru  $\text{NaBH}_4$ , redom. Određena je i vrednost  $n$  na različitim radnim temperaturama, i primećeno je da sa porastom temperature radnog rastvora u intervalu od  $25$  do  $60^\circ\text{C}$ ,  $n$  ima vrednosti od 3,5 do 1,4 za  $\text{Pt}/\text{C}$  elektrokatalizator, od 6,6 do 4,7 za  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{C}$ , i od 4,5 do 1,7 za  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizator. Dobijeno smanjenje broja razmenjenih elektrona najverovatnije potiče od hidrolize  $\text{BH}_4^-$ , koja je intezivnija u koncentrovanijim rastvorima i na većim temperaturama. Pretpostavlja se da dolazi do pojačanog izdvajanja gasovitog vodonika u rastvorima veće koncentracije i na većim radnim temperaturama.

Ciklovoltamogrami snimljeni različitim brzinama skeniranja su iskorišćeni za izračunavanje standardne heterogene konstante brzine,  $k_s$ , za oksidaciju borhidrida na Pt/C i Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatorima [104] primenom sledeće jednačine:

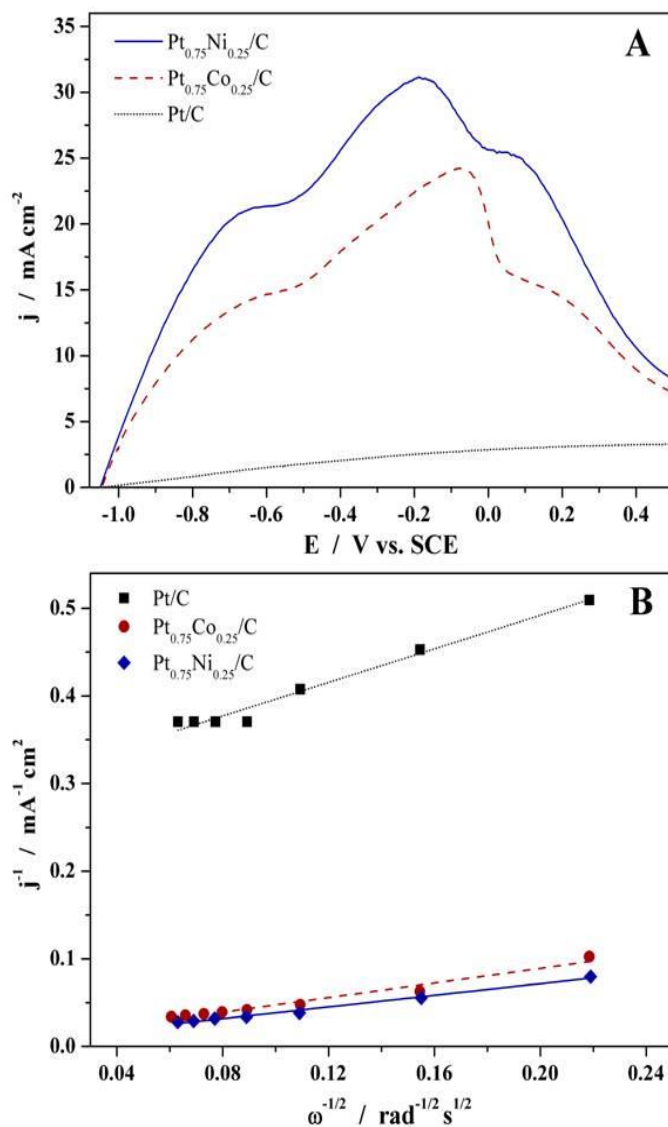
$$j_p = 0.227nFCk_s \exp \left\{ \left[ \frac{(1-\alpha)n_a F}{RT} \right] (E_p - E^0) \right\} \quad (4.8)$$

Konstanta brzine je izračunata iz odsečka prave zavisnosti  $\ln j_p$  od  $(E_p - E^0)$ , slika 4.3., i dobijene su vrednosti  $k_s$  od  $3,9 \cdot 10^{-4}$ ,  $9,1 \cdot 10^{-4}$  i  $5,2 \cdot 10^{-4}$  cm/s za oksidaciju borhidrida u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru na 25<sup>0</sup>C na Pt/C, Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C i Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatoru, redom. Standardna konstanta brzine oksidacije borhidrida na Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C je izračunata i za različite koncentracije NaBH<sub>4</sub> i imala vrednosti u intervalu od  $1,3 \cdot 10^{-4}$  do  $1,9 \cdot 10^{-4}$  cm/s. Kao što je i očekivano, povećanjem temperature za 10<sup>0</sup>C uočena je i brža kinetika oksidacije borhidrida za sva tri elektrokatalizatora.

Ekvivalentna analiza je urađena za pik a<sub>2</sub>, koji je dobijen na Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatoru, za različite koncentracije NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru. Izračunat je broj razmenjenih elektrona i iznosi 3,8, 3,0 i 1,7 za koncentracije redom od 0,01, 0,03 i 0,06 M NaBH<sub>4</sub> rastvora. Nekoliko autora [15, 88, 109] su dobili vrednosti za n veće od 6, za pomenuti region, sugerišući da direktna oksidacija borhidrida najverovatnije startuje na negativnijem potencijalu nego što je pik a<sub>3</sub>. Međutim, pik a<sub>2</sub> potiče od oksidacije BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> [86, 100, 101, 106] tokom koje broj razmenjenih elektrona može biti između 3 i 6 (u saglasnosti sa vrednostima dobijenim u eksperimentima u okviru ove teze).

Potom je oksidacija borhidrida ispitana LSV RDE metodom koja simulira uslove u samim gorivnim ćelijama gde alkalni rastvor NaBH<sub>4</sub> kao gorivo stiže na anodu putem konvekcije. Linearni voltamogrami sve tri elektrode snimljeni su u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru pri brzini poalrizacione od 0,01 V/s i pri različitim brzinama rotacije u intervalu od 200 do 2600 rpm. Pt/C elektrokatalizator je dao tipičan LSV RDE odgovor, sa dostizanjem granične struje, dok su oba Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatora dala LSV RDE odgovor zvonastog oblika. Linearni voltamogrami zvonastog oblika pokazuju da se, na potencijalima pozitivnijim od  $E_p$ , BH<sub>4</sub><sup>-</sup> utrošen

usled oksidacije na površini elektrode ne nadoknašuje dovoljno brzo konvekcijom. Slično kao i u slučaju CV merenja, i u LSV RDE merenjima su dobijene veće gustine struje na Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatorima nego na Pt/C (slika 4.1.).



Slika 4.4. RDE LSVs tri analizirana elektrokatalizatora u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru pri brzini skeniranja od 0,01 V/s i brzini rotacije od 1200 rpm (A) sa odgovarajućim Koutecky–Levish pravama (B).

Rezultati dobijeni LSV primenom različitih brzina rotacije su iskorišćeni za određivanje kinetičkih parametara reakcije oksidacije borhidrida na analiziranim elektrokatalizatorima. Broj razmenjenih elektrona,  $n$ , je izračunat primenom Koutecky–

Levich–ove jednačine, koja definiše zavisnost ukupne gustine struje od vrednosti kinetičke gustine struje ( $j_k$ ) i difuzione gustine struje ( $j_d$ ) i glasi:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_k} = \frac{1}{0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_{\text{Bulk}}\omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k} \quad (4.9)$$

gde je  $v$  kinetička viskoznost rastvora ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ). Broj razmenjenih elektrona je izračunat iz nagiba Koutecky–Levich prave, tj. iz nagiba prave zavisnosti  $1/j$  od  $1/\omega^{1/2}$ . Dobljene vrednosti su u dobroj saglasnosti sa vrednostima dobijenih metodom CV. Dobljena prosečna vrednost za  $n$  iznosi 2, 6,4 i 4,8 za Pt/C, Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C i Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizator, redom. Povećanje koncentracije NaBH<sub>4</sub> od 0,01 do 0,06 M dovelo je do smanjenja vrednosti  $n$  od 2,5 do 1,3 za Pt/C, od 6,7 do 6,1 za Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C i od 5,4 do 3,7 za Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizator. Promena temperature od 25 do 65<sup>0</sup>C je takođe dovela do smanjenja broja razmenjenih elektrona na Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatore, tj. nađeno je da se  $n$  menja od 6,7 do 4,6 za Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C i od 5,4 do 2,4 za Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C, dok na Pt/C elektrokatalizatoru nije došlo do značajne promene u vrednosti za  $n$ .

Određen je i red reakcije oksidacije borhidrida na sva tri testirana elektrokatalizatora iz rezultata dobijenih metodom rotirajućeg diska pri različitim koncentracijama NaBH<sub>4</sub> u intervalu od 0,01 do 0,09 M, upotrebom sledeće jednačine:

$$j = zC_{\text{BH}_4^-}^\beta \quad (4.10)$$

gde je  $z$  konstanta,  $\beta$  je red reakcije i  $C_{\text{BH}_4^-}$  koncentracija borhidrida. Nađeno je da je reakcija oksidacije borhidrida prvog reda na Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatoru ( $\beta$  je između 0,83 i 1,11). Na Pt/C elektrokatalizatoru red reakcije oksidacije borhidrida iznosi 1,85, a na Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatoru iznosi 0,40.

U cilju poređenja, red reakcije je određen i na osnovu CV merenja, s obzirom da je zapažen sličan trend povećanja gustine struje pika sa povećanjem koncentracije NaBH<sub>4</sub> [110]. Dobljene vrednosti reda reakcije oksidacije borhidrida na Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatoru su bile bliske 1 (0.85–0.91), tj. u saglasnosti sa vrednostima dobijenim RDE metodom.

LSV RDE rezultati su takođe upotrebljeni za izračunavanje energije aktivacije  $E_a^{app}$  reakcije oksidacije borhidrida na Pt/C i Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatorima u 0,01 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru. Dobijeni rezultati su mereni u temperaturskom intervalu od 25– 55<sup>0</sup>C i iskorišćeni su za izračunavanje  $E_a^{app}$  primenom Arrhenius–ove jednačine:

$$\frac{\partial \log |j|}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta E_{app}}{2.3R} \quad (4.11)$$

Određene su vrednosti za  $E_a^{app}$  i iznose 20,2, 25,3 i 34,3 kJ/mol za Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C, Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C i Pt/C elektrokatalizatore, redom. Dobijene vrednosti  $E_a^{app}$ , naročito za Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatore, su znatno niže od vrednosti  $E_a^{app}$  dobijenih za oksidaciju borhidrida na Au [108].

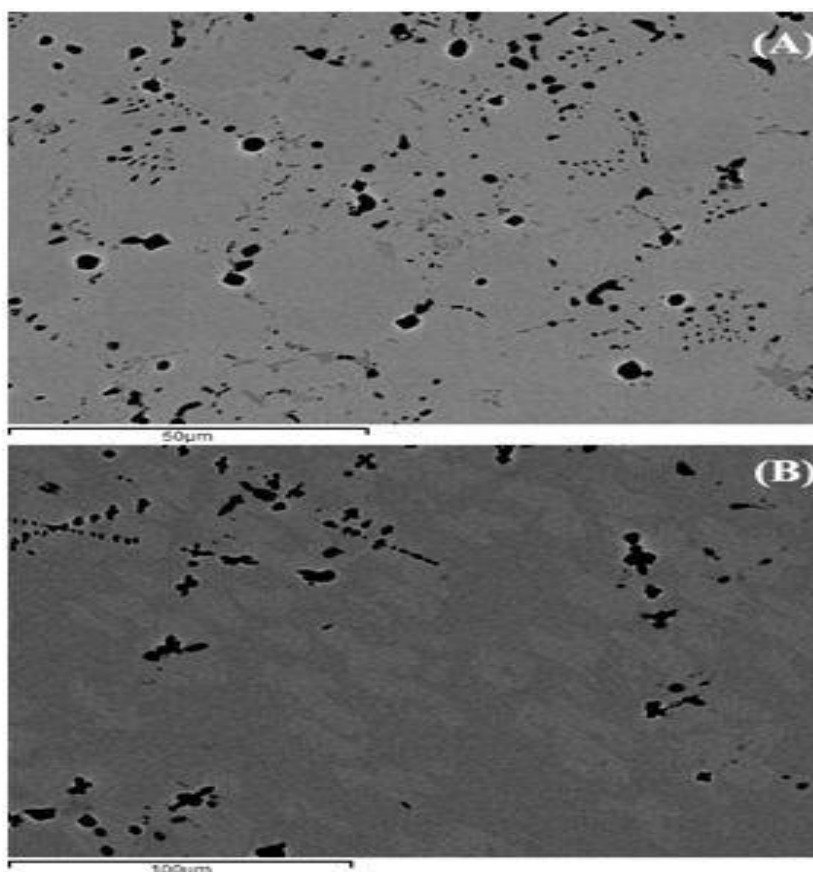
Prikazano elektrohemijsko ispitivanje reakcije oksidacije borhidrida na Pt/C i Pt<sub>0.75</sub>M<sub>0.25</sub>/C elektrokatalizatorima je otkrilo delotvoran uticaj prelaznih metala na ponašanje Pt legura za reakciju oksidacije borhidrida, tj. veće gustine struje, veći broj razmenjenih elektrona i nižu energiju aktivacije za bimetalne legure Pt u odnosu na čistu Pt. Razlike u ponašanju ova tri elektrokatalizatora verovatno potiču od nešto drugačijeg mehanizma oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, usled njihove različite katalitičke aktivnosti za elektrooksidaciju i hemijsku hidrolizu BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, kao i oksidaciju intermedijera hidrolize, BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> i vodonika [111]. Ove razlike potiču od promena elektronskih osobina Pt usled prisustva drugih metala gde dolazi do opadanja energije d nivoa opada. Niži energetski nivo dovodi do manjeg afiniteta metala ka adsorpciji. Prema tome, bimetalne Pt legure imaju nižu energiju od čiste Pt. Ispitivanja različitih reakcija, kao što su redukcija vodonik peroksida [112] ili redukcija kiseonika [113] na legurama Pt sa Ni i Co su ukazala na to da promene u Pt–Pt rastojanju zajedno sa formiranjem površinskih oksida mogu da favorizuju reakciju. Bimetalni Pt–Ni elektrokatalizatori su pokazali veću aktivnost od čiste Pt i Ni i za npr. hidrolizu amonijum borana [114,115], sa visokom efikasnošću proizvodnje vodonika sa niskim energijama aktivacije.



## 4.2 Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pt–Dy legurama

### 4.2.1. Karakterizacija Pt–Dy legura

SEM analiza Pt–Dy legure sa 50% Dy (*slika 4.5A*) je pokazala homogenost uzorka sa prisutnom jednom fazom (druga faza nisu pronađene). EDX rezultati pokazuju ukupan sadržaj Dy u uzorcima (koji iznosi 54,2% Dy). Dok su kod legure sa 60 % Dy pronađene dve faze  $\text{Pt}_4\text{Dy}_5$  i  $\text{Pt}_3\text{Dy}_5$ , gde faza  $\text{Pt}_4\text{Dy}_5$  nije odgovarala predviđenoj stehiometriji. Ukupna količina Dy u pomenutim uzorcima iznosi 61,7%. Pronađeno je i prisustvo disprozijum oksida što je prikazano na *slici 4.5B* u vidu crnih tačkica.

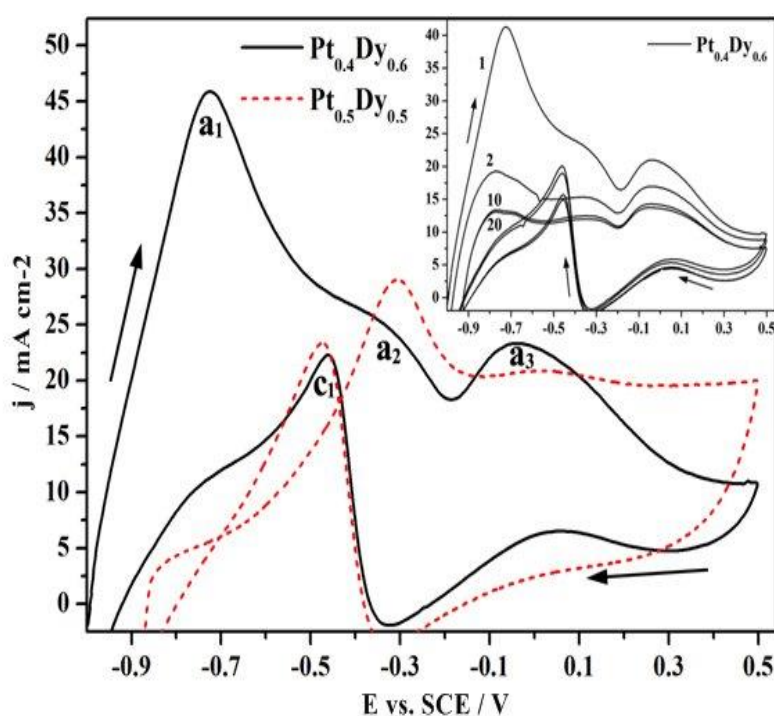


*Slika 4.5. SEM snimci dva analizirana Pt–Dy uzorka: Pt–Dy legura sa 50% Dy, sistem sa jednom fazom (A), i Pt–Dy legura sa 60% Dy, sa dve faze  $\text{Pt}_4\text{Dy}_5$  i  $\text{Pt}_3\text{Dy}_5$*

XRD analiza je potvrdila da je  $\text{Pt}_{0,5}\text{Dy}_{0,5}$  legura praktično jedna faza sa ortorombičnom oP8–FeB strukturom. Procenjeni su i parametri rešetke, koji su u

saglasnosti sa literaturnim vrednostima [92]. Naime, vrednosti parametara rešetke  $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$  legure su sedeće:  $a = 695,81$  pm,  $b = 448,73$  pm i  $c = 552,89$  pm. Za  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  je potvrđeno prisustvo dveju faza, koje sadrže  $\text{Dy}_5\text{Pt}_3$  (tip hP16– $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ,  $a = 833,6$  pm i  $c = 622,2$  pm) i fazu  $\text{Dy}_5\text{Pt}_4$  (tipa oP36– $\text{Ge}_4\text{Sm}_5$ ,  $a = 740,0$  pm,  $b = 1452,1$  pm i  $c = 750,6$  pm).

#### 4.2.2. Rezultati ciklične voltametrije



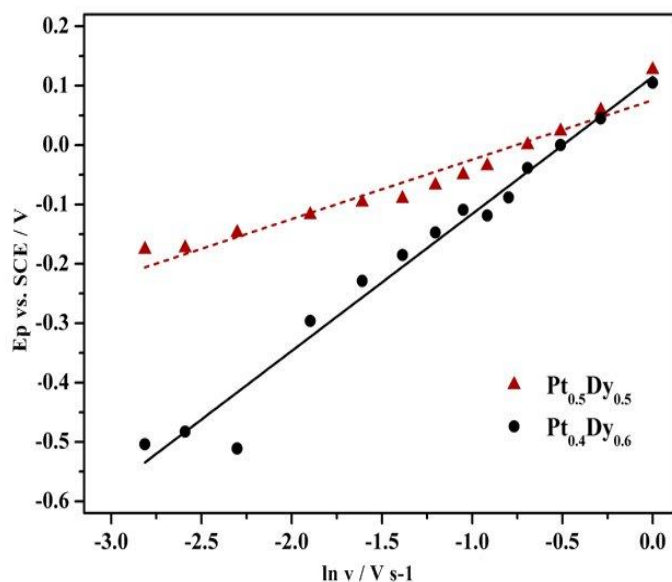
Slika 4.6. Ciklovoltamogrami  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  i  $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$  legura u  $0,03$  M  $\text{NaBH}_4 + 2$  M  $\text{NaOH}$  na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ , brzinom skeniranja od  $0,05$  V/s. Na umetnutom delu su prikazani prvi, drugi, deseti i dvadeseti uzastopni ciklovoltamogram  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  legure.

$\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$ ) pozitivniji od teorijske vrednosti standardnog potencijala oksidacije  $\text{BH}_4^-$  ( $-1,48$  V). Smatra se da se ovakve vrednosti potencijala otvorenog kola javljaju kao posledica oksidacije vodonika oslobođenog u hidrolizi  $\text{BH}_4^-$ .

Aktivnost Pt–Dy legura je najpre ispitana cikličnom voltametrijom u  $0,03$  M  $\text{NaBH}_4 + 2$  M  $\text{NaOH}$  na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$  pri brzinama polarizacije u opsegu od  $0,005$  do  $1$  V/s. Slika 4.6 pokazuje tipične ciklovoltamogramе Pt–Dy legura, snimljene pri brzini polarizacije od  $0,05$  V/s. Uočeno je da je potencijal otvorenog kola za obe elektrode ( $-0,98$  V za  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  i  $-0,86$  V za

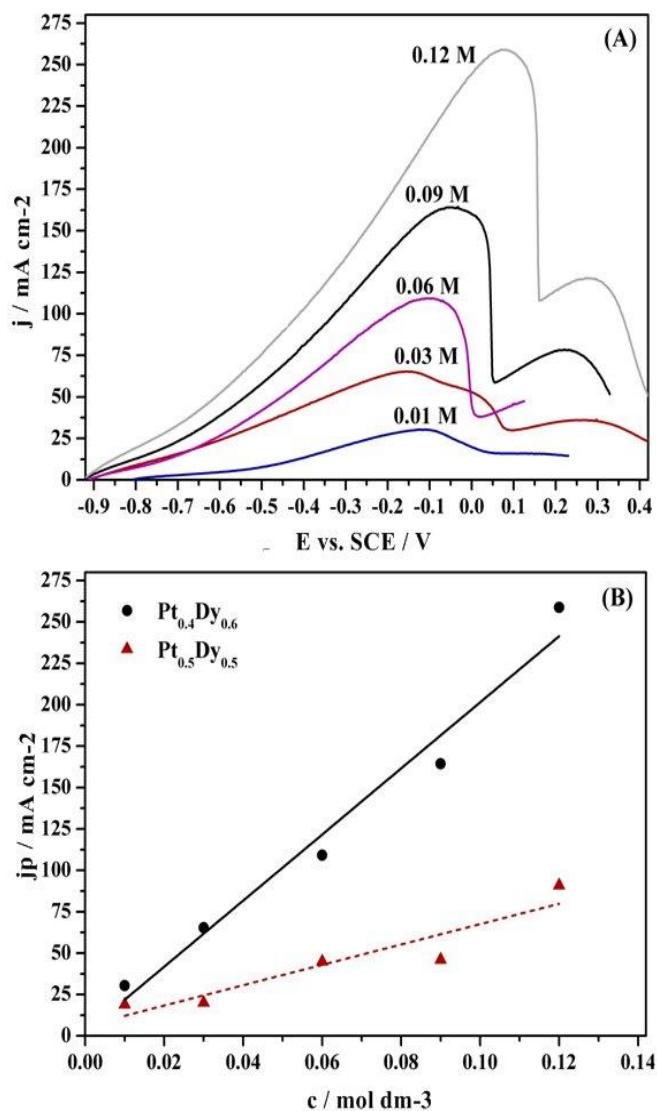
Veće gustine struje su dobijene za Pt<sub>0,4</sub>Dy<sub>0,6</sub> leguru nego za Pt<sub>0,5</sub>Dy<sub>0,5</sub> leguru, što je ukazalo na to da je da je Pt<sub>0,4</sub>Dy<sub>0,6</sub> legura aktivnija za oksidaciju BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. Na ciklovoltamogramu Pt<sub>0,4</sub>Dy<sub>0,6</sub> legure javljaju se tri jasno definisana pika u toku anodnog snimanja i dva pika u toku katodnog snimanja. Poreklo pikova se i dalje razmatra i nije još uvek tačno određeno [15, 109, 116, 117].

Pikovi a<sub>1</sub> i a<sub>2</sub> se javljaju na -0,70 V i -0,35 V, kao posledica oksidacije gasovitog vodonika i BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>, koji se oslobađaju tokom hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, a pik a<sub>3</sub> na -0,03 V najverovatnije potiče od direktne elektrooksidacije. Pojedini autori [15, 109, 117], smatraju da se pik direktne elektrooksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, javlja na negativnijem potencijalu od pika a<sub>3</sub>, ali da je verovatno maskiran anodnom strujom koja potiče od oksidacije intermedijera hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub> i BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>. Šta više, predlagano [15, 102] je da se anodna struja na nižim potencijalima (a<sub>1</sub>) javlja kao posledica oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, koja zavisi od formiranih hidrida, dok pik a<sub>3</sub> potiče od oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, koji takođe zavisi od hidrida kao i od parcijalnog formiranja površinskih Pt oksida. Jasno definisan pik na -0,44 V (c<sub>1</sub>) potiče od oksidacije BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> ili od oksidacije produkata BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> koji su površinski adsorbovani [15].



Slika 4.7. Zavisnost potencijala pika od logaritma brzine polarizacije za Pt–Dy legure u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH na temperaturi od 25<sup>0</sup>C

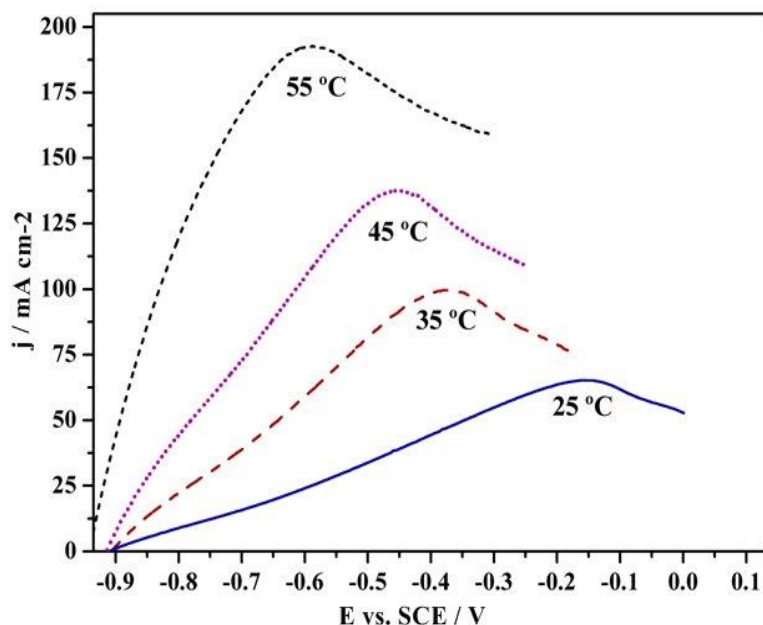
Na umetnutom delu slike 4.6 su prikazani prvi, drugi, deseti i dvadeseti uzastopni ciklovoltamogram Pt<sub>0,4</sub>Dy<sub>0,6</sub> legure u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH, na kojima je primećeno naglo smanjenje gustine stuje posle prvog ciklusa, koje se vrlo brzo stabilizovalo daljim cikliranjem. Smanjenje struje je najviše izraženo za pik a<sub>1</sub>. U slučaju Pt<sub>0,5</sub>Dy<sub>0,5</sub> legure je primećen pik a<sub>3</sub> tek nakon uzastopnog cikliranja.



Slika 4.8. Ciklovoltamogrami Pt<sub>0,4</sub>Dy<sub>0,6</sub> elektrode u 2 M NaOH rastvoru snimljeni pri brzini polarizacije od 0,25 V/s za različite koncentracije NaBH<sub>4</sub> (A) i odgovarajuća zavisnosti  $j_p$  od  $c_{\text{BH}_4^-}$  za obe elektrode (B)

Pri povećanju brzine polarizacije primećeno je pomeranje oksidacionog pika ka pozitivnijim vrednostima potencijala, kao i povećanje gustina struje pika. Kao što je spomenuto, zapaženo pomeranja anodnog pika  $a_1$  sa povećanjem brzine polarizacije je karakteristika ireverzibilnih procesa [104]. Na slici 4.7 je prikazana linearna zavisnost potencijala pika od logaritma brzine snimanja za obe elektrode, što potvrđuje da je maksimalna vrednost gustine struje koja potiče od oksidacije vrsta u rastvoru, najverovatnije potiče od oksidacije  $BH_4^-$ . Izračunat je koeficijent prenosa naelektrisanja,  $\alpha$ , koji iznosi 0,94 i 0,87 za  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  i  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  leguru, redom. Zapaženo je da ovde izračunato  $\alpha$  ima veće vrednosti od vrednosti izračunatih za oksidaciju  $BH_4^-$  na čistoj Pt ili na njenim legurama sa drugim Retkim Zemljama (RZ = Ho, Sm i Ce) [111], koje su u opsegu od 0,75 do 0,81.

Kako bi ispitao uticaj sastava elektrolita na reakciju oksidacije borhidrida, snimani su ciklovoltamogrami u 2 M NaOH kao osnovnom elektrolitu pri promeni koncentracija  $NaBH_4$  od 0,01 do 0,12 M na 25°C, brzinama polarizacije u opsegu od 0,005 do 1 V/s (slika 4.8). Na osnovu literaturnih podataka [55, 84, 85, 118] zaključeno je da sastav elektrolita utiče kako na oksidaciju  $BH_4^-$ , tako i na stabilnost i performanse same ćelije. Istraživanja su pokazala da je sa povećanjem koncentracije  $BH_4^-$  poboljšan transfer  $BH_4^-$  do elektrode, što znači da je poboljšana i kinetika elektrooksidacije, što dovodi do povećanja gustine struje, samim tim i gustine snage [119]. Međutim, povećana je i hidroliza  $BH_4^-$  što za posledicu ima gubitak goriva u gorivnoj ćeliji, smanjenje napona ćelije i negativan uticaj na katodno ponašanje. Takođe, dokazano je i da povećanje koncentracije NaOH povećava gustinu struje, gustinu snage, provodljivost elektrolita i suzbija hidrolizu  $BH_4^-$  [85, 118,]. Stoga, koncentracije  $BH_4^-$  i NaOH moraju biti optimizovane tako da postoji maksimalno iskorišćenje goriva, kao i poboljšanje performansi DBFC [13]. Već je spomenuto da broj elektrona razmenjenih tokom oksidacije borhidrida na živinoj elektrodi, kao i na Au/C i Ag/C elektrodama u mnogome zavisi od odnosa koncentracija  $OH^-$  i  $BH_4^-$  jona i to tako da se veći broj elektrona razmenjuje pri većim vrednostima ovog odnosa [86, 87].



Slika 4.9. Ciklovoltamogrami  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  legure u  $0,03 \text{ M NaBH}_4 + 2 \text{ M NaOH}$  pri brzini skeniranja od  $25 \text{ V/s}$  i temperaturnom opsegu od  $25$  do  $55 \text{ }^\circ\text{C}$

Potencijal otvorenog kola se neznatno pomera ka negativnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije  $BH_4^-$ , što je i uobičajena pojava [120]. Na slici 4.8A je očigledan porast gustine struje anodnog pika sa porastom koncentracije  $BH_4^-$ . Linearna zavisnost gustine struje anodnog pika od koncentracije  $BH_4^-$  za obe elektrode je prikazana na slici 4.8B. Uočeno je i pomeranje istog pika ka pozitivnijim vrednostima potencijala usled povećanja koncentracije  $BH_4^-$ , što je karakteristika ireverzibilnih procesa jer je pri većim koncentracijama potrebno više vremena da se  $BH_4^-$  na površini elektrode potroši [108].

Zatim su snimljeni ciklovoltamogrami u  $0,03 \text{ M NaBH}_4 + 2 \text{ M NaOH}$  pri različitim brzinama polarizacije ( $0,005 - 1 \text{ V/s}$ ) u temperaturnom opsegu od  $25$  do  $55^\circ\text{C}$ . Opšte poznato je da prednost DBFC jeste u tome što mogu da rade na nižim temperaturama i pritom obezbede dovoljnu količinu energije. Ipak, povećanje temperature je dovelo do povećanja gustine snage DBFC usled povećanja difuzionog koeficijenta koji za posledicu ima povećanje transfera mase reaktanata i proizvoda reakcije, poboljšanje kinetike anodne i katodne reakcije kao i povećanje jonske provodljivosti elektrolita [18, 58, 121]. Gustina snage DBFC se 4 puta povećala pri povećanju temperature za  $60^\circ\text{C}$  [73]. Nasuprot tome, povećanje temperature može

negativno uticati na performanse DBFC jer pospešuje hidrolizu borhidrida i povećava brzinu prelazka  $BH_4^-$  koji snižavaju iskorišćenje goriva i katodnu elektrokatalitičku aktivnost što za rezultat ima niži napon ćelije. Svakako, negativni efekti na DBFC izazvani povećanjem temperature su zanemarljivi u odnosu na pozitivne.

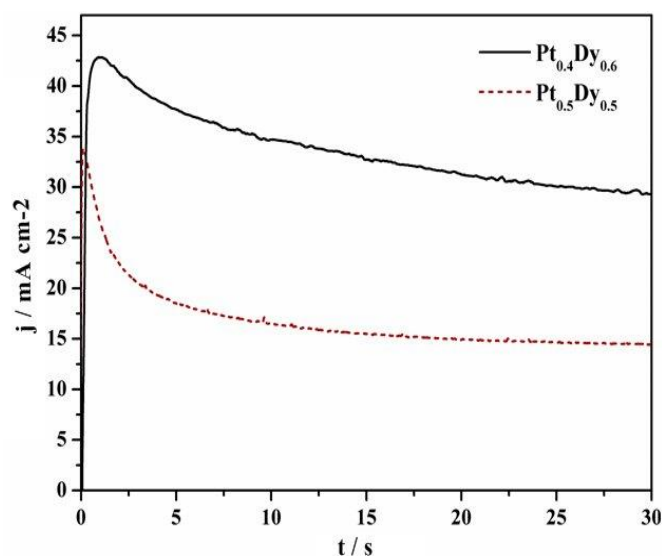
Ovde je pokazano da se napon otvorenog kola veoma malo menja sa povećanjem temperature, čak za samo 0,04 V za  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  leguru u već navedenom temperaturskom opsegu. Na slici 4.9 je primećeno da sa anodni pik, koji potiče od oksidacije  $BH_4^-$ , pomera ka negativnijim vrednostima potencijala, dok se taj isti pik javlja na većim gustinama struje pri povećanju temperature elektrolita, što znači da su pomenute elektrode aktivnije za oksidaciju  $BH_4^-$  na višim temperaturama.

### 4.2.3. Rezultati hronoamperometrije

Nakon kompletne analize aktivnosti Pt–Dy legura za oksidaciju borhidrida cikličnom voltametrijom rađena je hronoamperometrijska analiza. Merenja su vršena pri promeni potencijala od  $-0,6$  do  $-0,1$  V, gde je  $-0,1$  V najpozitivnija vrednost potencijala DBFC. Nakon naglog skoka, vrednost gustine struje brzo opada i dostiže konstantnu vrednost u prvih 10 s koja vremenom blago opada. Gustine struje za  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  elektrodu su veće od izmerenih vrednosti za  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$ , što potvrđuju i rezultati ciklične voltametrije. Hronoamperogram (slika 4.10.) snimljen u  $0,03$  M  $NaBH_4$  +  $2$  M  $NaOH$  na  $25$  °C, pokazuje vrednosti gustine struje za  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  elektrodu  $32$  mA/cm<sup>2</sup> a za  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  elektrodu  $15$  mA/cm<sup>2</sup> napotencijalu od  $-0,4$  V.

Povećanjem koncentracije  $BH_4^-$  povećava se i gustina struje za obe elektrode, dok sa povećanjem temperature vrednosti gustine struje su približne. To povećanje se objašnjava jednačinom za određivanje reda reakcije (jednačina 4.10) elektrooksidacije  $BH_4^-$  na Pt–Dy elektrodama [73]. Iz nagiba prave  $j$  u funkciji od  $\ln c_{BH_4^-}$  određena je vrednost za  $\beta$  i iznosi 1,1, što znači da je oksidacija borhidrida na Pt–Dy elektrodama reakcija prvog reda.





Slika 4.10. Hronoamperometrijske krive  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  i  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  elektroda u  $0,03\text{ M NaBH}_4 + 2\text{ M NaOH}$  snimljene primenom potencijala od  $-0,4\text{ V}$  na  $25^0\text{C}$

Pomenuto je da su na osnovu rezultata ciklične voltametrije izračunate vrednost  $\beta$  u opsegu od 0,85–0,93, tj. da je reakcija oksidacije borhidrida na Pt–Dy reakcija prvog reda. U literaturi je navedeno da je reakcija oksidacije  $BH_4^-$  na drugim materijalima kao što je npr. Au takođe reakcija prvog reda [108].

Energija aktivacije reakciju oksidacije  $BH_4^-$  na Pt–Dy legurama u  $0,03\text{ M NaBH}_4 + 2\text{ M NaOH}$  je određena u temperaturskom opsegu od 25 do  $65^0\text{C}$ , upotrebom Arenijusove jednačine (4.11). Vrednosti  $E_{app}$  za  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  elektrodu je  $29,5\text{ kJ/mol}$ , a za  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  je  $29,3\text{ kJ/mol}$ .

Broj razmenjenih elektrona,  $n$ , tokom oksidacije borhidrida na pomenutim elektrodama je određen na osnovu rezultata hronoamperometrijskih merenja, upotrebom Cottrell–ove jednačine:

$$j = \frac{nFC_{BH_4^-} D_{BH_4^-}^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (4.12)$$

Broj elektrona razmenjenih tokom oksidaciju borhidrida u  $0,03\text{ M NaBH}_4$  na  $25^0\text{C}$  iznosi 2,4 za  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  i 2,5 za  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$ , što je manje od očekivanih  $8\text{ e}^-$ , i ukazuje na delimičnu oksidaciju  $BH_4^-$  pri čemu je određeni broj elektrona „izgubljen“ usled



hidrolize  $BH_4^-$ . Mehanizam reakcije oksidacije  $BH_4^-$  na Pt elektrodama još uvek nije detaljno ispitan. Gene [116] je predložio da se prvo odigrava hidroliza između  $-0,945$  i  $-0,745$  V, dok se direktna oksidacije borhidrida odigrava na pozitivnijim vrednostima potencijala između  $-0,195$  i  $0,095$  V. Takođe, postoje i neslaganja u broju razmenjenih elektrona, u toku oksidacije borhidrida na Pt i njenim legurama, pa se vrednosti za  $n$  kreću od 2,5 [111], preko 2 do 4 [40], 4 [116], od 4 do 6 [109, 117], 5,6 [111], pa sve do vrednosti od 8 razmenjenih elektrona [102, 60] što odgovara kompletnoj oksidaciji borhidrida. Ispitivanje reakcije oksidacije borhidrid na različitim Pt legurama, pronađeno je da se oksidacija borhidrida na Pt–Au odigrava kao  $8e^-$  proces [45], kao  $3e^-$  proces na Pt–Ag [49], kao 3 do  $8e^-$  proces na dve različite legure Pt–Ag/C [111], kao  $4e^-$  proces na Pt–Ni i Pt–Co [23], i kao 3 i  $6e^-$  proces na  $Pt_{0,75}Ni_{0,25}/C$  i  $Pt_{0,75}Co_{0,25}$  [122]. Vrednosti  $n$  za oksidaciju borhidrida na Pt–RZ (RE = Ce, Sm i Ho) legurama su između 1,4 i 1,9 [122]. Ove vrednosti su nešto niže od izračunatih vrednosti za  $n$  u ovom radu na dve Pt–Dy legure.

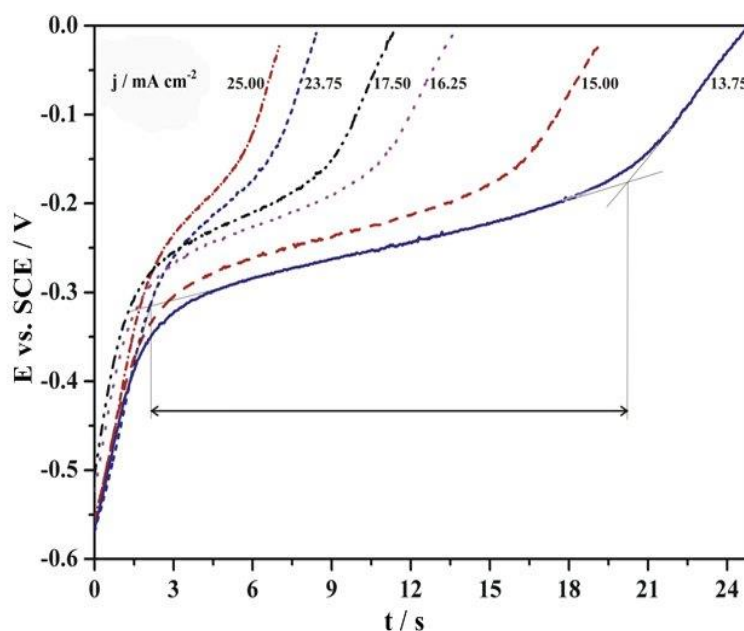
Koeficijent difuzije,  $D_{BH_4}$ , na različitim temperaturama je računat primenom jednačine (4.7), koju su predložili Wang i saradnici [123], i prema kojoj  $D_{BH_4}$  zavisi samo od temperature rastvora, ali ne i od njegove koncentracije.

Povećanjem temperature za samo  $10^0C$  tj. na  $35^0C$  broj razmenjenih elektrona se poveća na 3,8 za  $Pt_{0,4}Dy_{0,6}$  elektrodu. Napomenuto je da je ova izračunata vrednost za  $n$  veća od vrednosti dobijene na čistoj Pt (2,6) u istim radnim uslovima [122]. Dalje povećanje temperature na  $45$  i  $55^0C$  ne dovodi do značajne promene u broju razmenjenih elektrona, verovatno zbog pojačane hidrolize  $BH_4^-$  na višim temperaturama.

#### 4.2.4. Rezultati hronopotencijometrije

Performanse Pt–Dy elektroda za oksidaciju  $BH_4^-$  su ispitane primenom hronopotencijometrije, gde je pri određenoj vrednosti struje koja je konstantna merena promena potencijala. Na slici 4.11 su prikazane odgovarajuće hronopotencijometrijske krive  $Pt_{0,5}Dy_{0,5}$  elektrode u  $0,03$  M  $NaBH_4$  +  $2$  M  $NaOH$  rastvoru. Pomoću ovih krivih moguće je odrediti vreme prelaza,  $\tau$ , tj. vreme potrebno da koncentracija  $BH_4^-$  na

površini elektrode dostigne nultu vrednost. Zapravo, primenom određene vrednosti gustine struje, potencijal brzo raste pri čemu počinje oksidacija borhidrida, i nakon potpune potrošnje  $BH_4^-$  potencijal počinje ponovo da raste, jer se odigrava sledeći elektrodni proces tj. u ovom slučaju evolucija kiseonika.



Slika 4.11. Hronopotenciogrami  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  elektrode u  $0,03\text{ M NaBH}_4 + 2\text{ M NaOH}$  rastvoru na  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Vreme prelaza može biti određeno kao razlika između dve vrednosti potencijala, naime, one vrednosti potencijala gde on prelazi u konstantnu fazu i vrednosti gde opet počinje da raste. Za interval gustine struje od  $1,4$  do  $25\text{ mA/cm}^2$ , određeno je  $\tau$  i ima vrednosti u opsegu od  $18,6$  do  $3,3\text{ s}$ . Štaviše CP krive dveju analiziranih elektroda u  $0,03\text{ M NaBH}_4 + 2\text{ M NaOH}$  rastvoru pri gustini struje od  $25\text{ mA/cm}^2$  pokazuju da su nadnaponi za oksidaciju borhidrida na  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  elektrodi manji od vrednosti zabeleženih na  $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$  elektrodi, što ukazuje na to da je  $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$  elektroda aktivnija za oksidaciju borhidrida.

CV, HA i HP rezultati oksidacije borhidrida na Pt–Dy elektrodama su pokazali da prisustvo Dy u pomenutim legurama dovodi do promene katalitičke aktivnosti legura u odnosu na čistu Pt [122], što se ogleda i u većem broju elektrona razmenjenih tokom oksidacije borhidrida na legurama. Međusobnim poređenjem dve legure, pokazano je da legura sa  $60\%$  Dy daje veće gustine struje oksidacije borhidrida. Povoljnije vrednosti

kinetičkih parametara za oksidaciju borhidrida na  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  u odnosu na  $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$  elektrodu se mogu objasniti pomoću Jakšićevog modela [47, 124, 125] i činjenicom da u slučaju  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  legure postoje dve faze što takođe povećava u katalitičku aktivnost ove legure za ispitivanu reakciju.

Dakle, Jakšićev model se zasniva na Brewer–Engel teoriji valence, koja povezuje položaj elektrona u najvišim elektronskim nivoima, odgovarajuće elektronske konfiguracije atoma, što zapravo odgovara položaju elektrona na energetski najnižim nivoima, sa odgovarajućom faznom strukturom samog metala ili strukturom višekomponentnih metalnih sistema. Stoga, na osnovu Brewer–Engel teorije je zaključeno da je energetski znatno povoljnije sparivati prelazne metale, koji poseduju prazne ili neznatno popunjene d orbitale, sa prelaznim metalima čije su d orbitale popunjene, pri čemu dolazi do pojave singerizma među orbitalama prelaznih metala, tj. međusobnog sparivanja elektrona sa istih orbitala. Posledica ovakvog ponašanja prelaznih metala, prilikom njihovog međusobnog sparivanja, jesu znatno poboljšane elektrohemijske karakteristike, kao što i u našem slučaju pokazuje ponašanje  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  i  $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$  legura [47, 124, 125].

Međutim, još uvek je neophodno detaljno ispitati vezu između elektrohemijskog ponašanja određene legure i njenog sastava, npr. uticaj količine Dy u legurama na njihovo elektrohemijsko ponašanje. Optimalan sadržaj Dy može biti određen sprovođenjem studija sa legurama sa različitim sadržajem Dy.

Treba spomenuti da je ICP–AES analiza rastvora elektrolita vršena posle ispitivanja oksidacije  $\text{BH}_4^-$  potvrdila stabilnost legura u pomenutim eksperimentalnim uslovima. Naime, u ispitivanom elektrolitu nisu pronađeni tragovi ni Dy ni Pt (detekcioni limit za Dy i Pt pomenute metode 7 i 10 ppb), što ukazuje na dobru stabilnost elektroda.

#### 4.2.5. Test gorivne ćelije

Test gorivne ćelije je rađen u laboratorijskoj direktnoj borhidridnoj peroksidnoj gorivnoj ćeliji sa Pt–Dy leguroma kao anodom, sa tipičnim polarizacionim krivama dobijenim na različitim temperaturama prikazanim na *slici 4.12*.

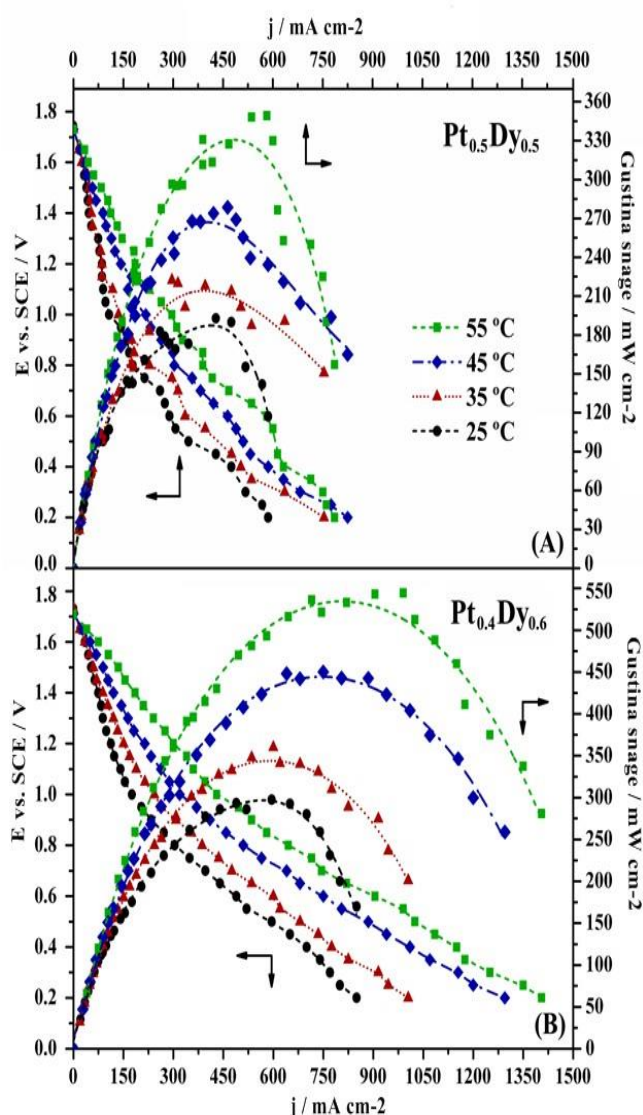
Određena vrednost za napon otvorenog kola je relativno visoka i iznosi 1,73 V, što je nešto niže od teorijske vrednosti usled mešovitog nadnapona i membranskog potencijala uspostavljenog na baza/membrana/kiselina granici [119]. Odgovarajuće krive gustine snage su takođe prikazane na *slici 4.12*, sa nekoliko oscilacija primećenih kod Pt<sub>0.5</sub>Dy<sub>0.5</sub> anode, što je najverovatnije posledica izdvajanja vodonika. Ispitivanje uticaja radne temperature na performanse gorivne ćelije je rađeno u temperaturskom opsegu od 25 do 55<sup>0</sup>C. U *tabeli 4.1* su prikazani izračunate vrednosti maksimuma gustine snage, P<sub>p</sub>, za obe anode, na odgovarajućim vrednostima napona ćelije, ΔE, i odgovarajućim gustinama struje, j.

Uočeno povećanje gustine struje i gustine snage sa povećanjem radne temperature u pomenutom opsegu je potvrdilo poboljšanje performansi gorivne ćelije sa povećanjem temperature. Ovo poboljšanje je bilo veoma izraženo kada je radna temperatura povećana na 45 i 55<sup>0</sup>C, tako da je maksimalna gustina snage na 55<sup>0</sup>C (533 mW/cm<sup>2</sup>) blizu dva puta veća od vrednosti dobijene na 25<sup>0</sup>C (298 mW/cm<sup>2</sup>).

*Tabela 4.1. Uticaj temperature na Pt–Dy/NaBH<sub>4</sub>, NaOH/HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Pt gorivnu ćelije*

T (°C)	25 °C		35 °C		45 °C		55 °C	
	Pt <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub>	Pt <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub>	Pt <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub>	Pt <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub>	Pt <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub>	Pt <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub>	Pt <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub>	Pt <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub>
P <sub>p</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	298	186	346	216	450	268	533	334
ΔE (V)	0.50	0.44	0.57	0.55	0.60	0.66	0.65	0.69
j <sub>p</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	595	423	607	392	750	406	820	484

Performanse DBPFC sa Pt–Dy anodama su uporedive sa performansama DBPFC sa čistom Pt kao anodom u sličnim radnim uslovima [119]. Poboljšanje performansi sa povećanjem temperature za DBPFC sa čistom Pt kao anodom je takođe zapaženo. Međutim, poređenjem tri DBPFC primećeno je da DBPFC sa Pt–Dy anodama pokazuju bolje performanse u odnosu na DBPFC sa čistom Pt anodom. Tako vrednost



Slika 4.12. Uticaj radne temperature na polarizacione krive i krive gustine snage DBPFC sa Pt<sub>0.5</sub>Dy<sub>0.5</sub> (A) i sa Pt<sub>0.4</sub>Dy<sub>0.6</sub> anodom (B).

maksimuma gustine snage iznosi 95 mW/cm<sup>2</sup> na ćelijskom naponu od 0,6 V i gustini struje od 200 mA/cm<sup>2</sup> na 25°C u slučaju DBPFC sa čistom Pt kao anodom. Na istoj temperaturi, vrednost maksimalne gustine snage za DBPFC sa Pt<sub>0.4</sub>Dy<sub>0.6</sub> anodom iznosi 298 mW/cm<sup>2</sup> na 0,5 V i 595 mA/cm<sup>2</sup>.

Stoga, postignuti rezultati pokazuju da su bolje performanse DBPFC postignute upotrebom jeftinijih Pt–Dy legura u poređenju sa čistom Pt kao anodnim materijalom.

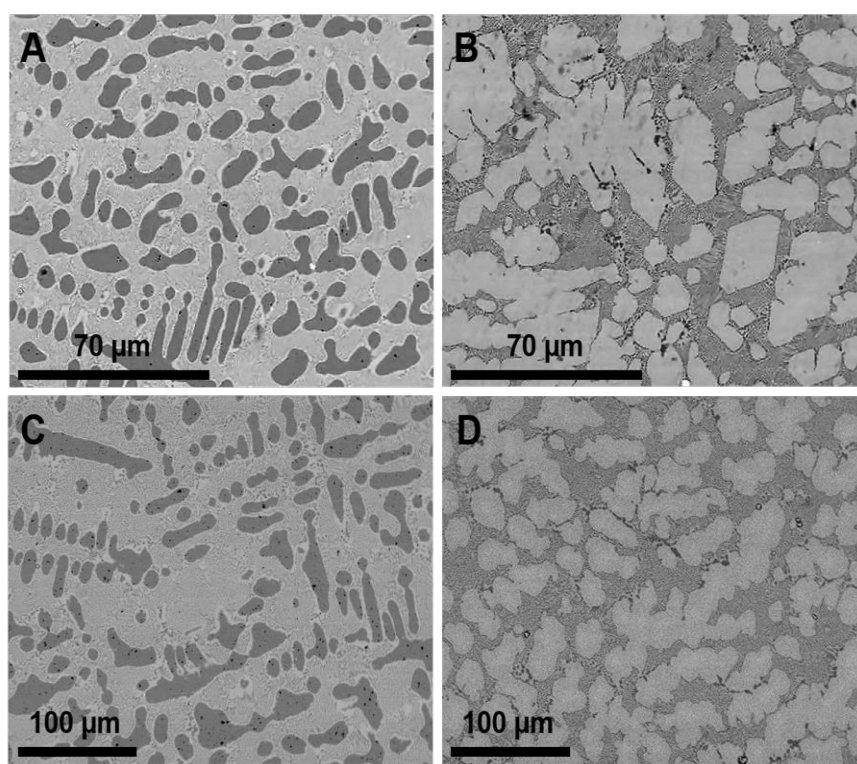
### 4.3. Rezultati i diskusija oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Ni–RE legurama

#### 4.3.1. Karakterizacija Ni–RE legura

Na slici 4.13 su prikazani SEM mikrofotografije četiri pripremljena uzorka Ni–RE legura. SEM analizom je određena struktura Ni<sub>0,95</sub>Dy<sub>0,05</sub> uzorka (slika 4.13A) gde su

uočene dve faze (Ni and  $\text{Ni}_{17}\text{Dy}_2$ ), naime crne, dendritske, krsitalne forme Ni i masivne forme od Ni i  $\text{Ni}_{17}\text{Dy}_2$ . uzoraka.  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$  (slika 4.13B) se satoji od  $\text{Ni}_{17}\text{Dy}_2$  i masivnog (Ni +  $\text{Ni}_{17}\text{Dy}_2$ ). Prosečan sastav masivnih kompozita je 93 % Ni. male količine  $\text{Ni}_5\text{Dy}$  faze su oučene u središtu nekoliko kristala.

Ni–Sm legure su takođe okarakterisane na sledeći način, tj. na slici 4.13C je prikazana struktura  $\text{Ni}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}$  uzorka koji se sastoji od crnih kristala Ni dendritskog oblika i niklom bogatijeg (93 % Ni) dela (Ni +  $\text{Ni}_{17}\text{Sm}_2$ ). Takođe, na slici 4.13D je prikazana mikrostruktura presotale  $\text{Ni}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}$  legure, gde su uočeni beli kristali  $\text{Ni}_5\text{Sm}$  okruženi  $\text{Ni}_{17}\text{Sm}_2$  fazom i Ni bogatiji deo (Ni +  $\text{Ni}_{17}\text{Sm}_2$ ).



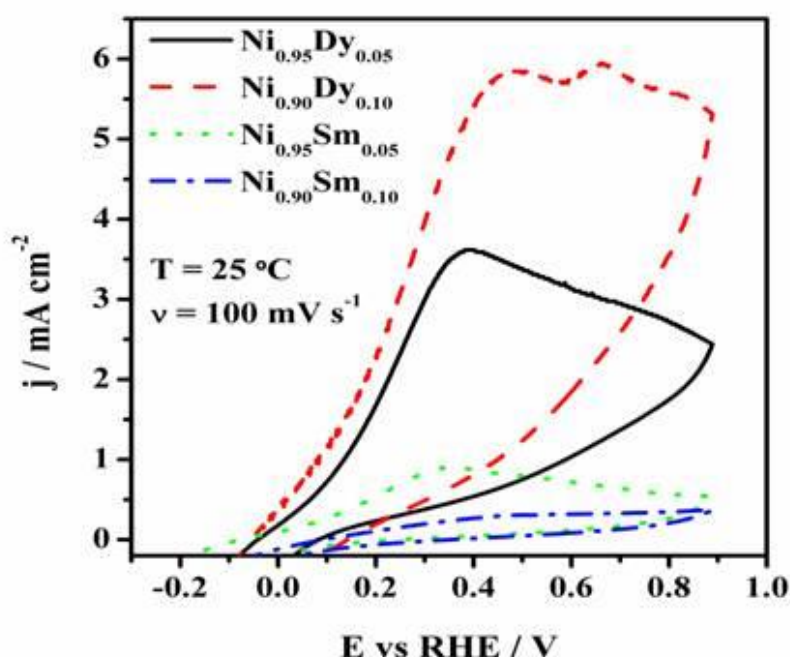
Slika 4.13. SEM mikrografi A)  $\text{Ni}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}$ , B)  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$ , C)  $\text{Ni}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}$  i D)  $\text{Ni}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}$ .

Kristalna struktura i parametri rešetke detektovanih faza uzoraka su, takođe, analizirane XRPD, koja je potvrdila rezultate dobijene SEM/EDXS analizom. Rezultati SEM/EDXS i XRPD analize se slažu sa literaturnim podacima za pomenute legure [126 – 128].



### 4.3.2. Oksidacija borhidrida

Analiza oksidacije borhidrida je vršena cikličnom voltametrijom u 0,03 M  $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$  na  $25^\circ\text{C}$ , u opsegu potencijala od NOK do 0,9 V. Potencijalski opseg je ograničen do vrednosti od 0,9 V iz razloga što na pozitivnijim potencijalima dolazi do oksidacije Ni elektroda što može otežati oksidaciju borhidrida[60]. Na slici 4.14. su prikazani voltamogrami pomenutih elektroda Ni-RE, koji su snimani brzinom od 100 mV/s.



Slika 4.14. Ciklični voltamogrami Ni-RZ elektrokatalizatora u 0,03 M  $\text{NaBH}_4 + 2 \text{ M NaOH}$  rastvoru, snimani brzinom od 100 mV/s.

POK ima sličnu vrednost za pomenute legure Ni i iznosi oko  $-0,1 \text{ V}$ . Pokazano je da POK ima negativniju vrednost od vrednosti koju pokazuju elektrode Pt i Pd [129] koje se najčešće koriste kao katalizatori u gorivnim ćelijama.

Ciklovoltamogrami na slici 4.14 jasno pokazuju da legure Ni-Dy daju veće gustine struje od Ni-Sm legura. Najveća vrednost gustine struje pika je uočena kod uzorka koji ima veći sadržaj Dy, tj. kod  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$ , pa potom na  $\text{Ni}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}$ . Međutim, kod Ni-Sm legura, veću gustinu struje pokazuje legura koja ima manje Sm a to je

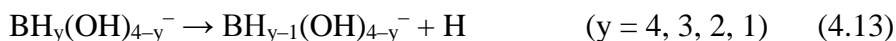
$\text{Ni}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}$ , zatim legura  $\text{Ni}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}$ . Gustine struje dobijene na Ni–Dy i Ni–Sm legurama su istog reda veičine kao i vrednosti gustine struje dobijene na Ni i Ni–Ce pri sličnim eksperimentalnim uslovima[130]. Na dobijenim ciklovoltamogramima pik koji se pripisuje oksidaciji  $\text{BH}_4^-$  se javlja oko 0,4 V na legurama koje sadrže 5 % RE. Sa druge strane kod legura koje sadrže 10 % RE oksidacioni pik je pomeren ka pozitivnijim potencijalima, tj. između 0,4 i 0,7 V. Dodatno, na ciklovoltamogramu  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$  elektrode su učena dva pika, od kojih se jedan javlja na 0,5 V i on se pripisuje formiranju hidratisanog disprozijum oksida ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ), dok pik koji se javlja na 0,65 V pripisuje oksidaciji borhidrida. Jasno je da je dobijeni potencijal oksidacije  $\text{BH}_4^-$  pomeren usled formiranja disprozijum hidroksida koji prekriva površinu elektrode, i nezatno smanjuje oksidaciju borhidrida.

Mehanizam oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na Ni elektrodama još uvek nije detaljno poznat, stoga, sama asignacija pikova predstavlja jedan veoma složen zadatak. Tsionskii sa saradnicima [129] je pretpostavio da je  $\text{BH}_4^-$  elektrohemijski neaktivan na Ni elektrodi u intervalu potencijala između 0 i 0,6 V, tako da anodna struja koja se javlja u ovom intervalu potencijala potiče od oksidacije adsorbovanog vodonika koji je generisan na površini elektrode tokom hidrolize  $\text{BH}_4^-$ . Sa druge strane, Dong sa saradnicima je pretpostavio da se hidroliza  $\text{BH}_4^-$  ne javlja na potencijalima nižim od 0 V, što znači da pikovi koji se javljaju u pomenutom intervalu potencijala potiču od oksidacije vodonika nastalog usled elektrooksidacije  $\text{BH}_4^-$  a ne tokom njegove hidrolize [131]. Ranije rađena istraživanja su pokazala da se na površini elektroda odigravaju dva paralelna procesa, npr. oksidacija  $\text{BH}_4^-$  i odgovarajuće  $\text{H}_2$ -reakcije [132].  $\text{H}_2$ -reakcije obuhvataju oksidaciju  $\text{H}_2$ , i/ili evoluciju  $\text{H}_2$ , i ove reakcije zavise od koncentracije  $\text{BH}_4^-$  kao i od elektrodnog potencijala.

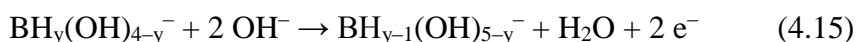
Takođe, predloženi su različiti mehanizami oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na Ni i Ni legiranim elektrodama, i to mehanizam višestepene oksidacije  $\text{BH}_4^-$  ili mehanizam paralelne oksidacije/hidrolize  $\text{BH}_4^-$  [133, 134]. Mehanizam višestepene oksidacije uključuje oksidaciju  $\text{BH}_4^-$ , kao i adsorpciju vodonika, što opravdava vrednost od 4 razmenjena elektrona tokom oksidacije  $\text{BH}_4^-$ . Uključujući predložen mehanizam,  $\text{BH}_4^-$  disosuje kroz četiri koraka (*jed. 4.13*). Oslobođeni joni su dobijeni kombinovanjem  $\text{OH}^-$  sve do



formiranja  $\text{BH}_{y-1}(\text{OH})_{5-y}^-$  pri oslobađanju 1 elektrona u svakom koraku (*jednačina 4.14*).



Takođe, prateći sledeći predložen mehanizam parcijalne oksidacije  $\text{BH}_4^-$  (*jed. 4.15*) pri kojem se oksidacija i hidroliza  $\text{BH}_4^-$  istovremeno odigravaju, zaključeno je da stepen odigravanja ovakvog načina oksidacije zavisi od primenjenog potencijala i hemijskog stanja površine elektrode.

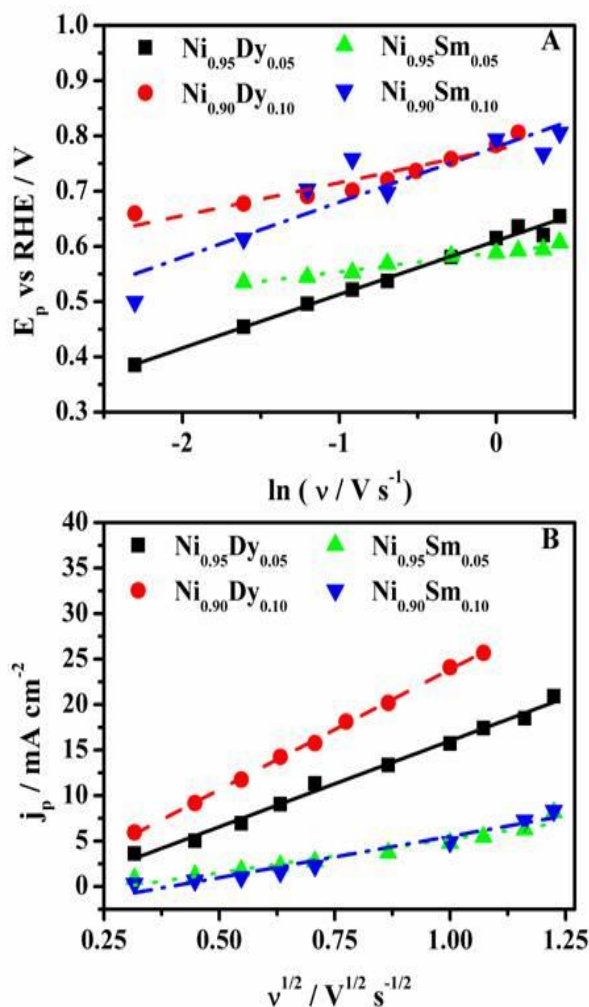


Potom su snimljeni CVs Ni-RE legiranih elektroda u 0,03 M  $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$  na 25 °C, primenom različitih brzina snimanja, v, od 0,1 do 1,5  $\text{Vs}^{-1}$  (*slika 4.15*). Primećeno je povećanje gustine struje pika,  $j_p$ , sa povećanjem brzine skeniranja elektrode, kao i pomeranje potencijalskog pika,  $E_p$ , ka pozitivnijim vrednostima, što je tipično za irreverzibilne procese. Osim toga, povećanje brzine skeniranja dovelo je do pojave drugog oksidacionog pika  $\text{BH}_4^-$  na potencijalu oko 0,5 V, što je u skladu sa literaturnim podacima [60, 130].

Pretpostavljajući da je oksidacija  $\text{BH}_4^-$  jednostepeni irreverzibilan proces, može se predstaviti *jednačinom 4.5*. Primenom pomenute jednačine može biti određena vrednost za koeficijent prenosa naboja,  $\alpha$ , iz vrednosti nagiba prave zavisnosti  $E_p$  u funkciji od  $\ln v$  (*slika 4.15.A*).

Određene su  $\alpha$  vrednosti oksidacije  $\text{BH}_4^-$ , tj. 0,87 i 0,78 na redom  $\text{Ni}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}$  i  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$  elektrodama. Uslučaju Ni-Sm legura,  $\alpha$  vrednosti iznose 0,63 i 0,87 za redom testirane  $\text{Ni}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}$  i  $\text{Ni}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}$  elektrode. Dobijena vrednost za  $\alpha$  na  $\text{Ni}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}$  elektrodi (0,63) je približna prethodno određenim vrednostima 0,69, 0,65 i 0,53 na redom Ni,  $\text{Ni}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}$  i  $\text{Ni}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}$  tokom oksidacije  $\text{BH}_4^-$  i pri istim eksperimentalnim uslovima. Sa druge strane, dobijene vrednosti  $\alpha$  zapomenute

kompozite su slične dobijenoj vrednosti (0,50) na prethodno analiziranoj Pt<sub>50</sub>Ce<sub>50</sub> elektrodi [111].



Slika 4.15. Zavisnost (A) potencijala pika,  $E_p$ , od logaritma brzine snimanja,  $\ln v$ , i zavisnost (B) gustine struje pika,  $j_p$ , od kvadratnog korena brzine snimanja,  $v^{1/2}$ , za testirane elektrode u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + NaOH na 25 °C.

Koeficijent prenosa naboja predstavlja frakciju dodatne energije koja potiče od anodne reakcije oksidacije i zavisi od uključujućih reakcija oksidacije i prirode elektrodno materijala. Potom,  $\alpha$  dobijene vrednosti sugerišu da je polarizacija za anodnu reakciju oksidacije za datu vrednost gustine struje na Ni<sub>0,90</sub>Sm<sub>0,10</sub> i na obe

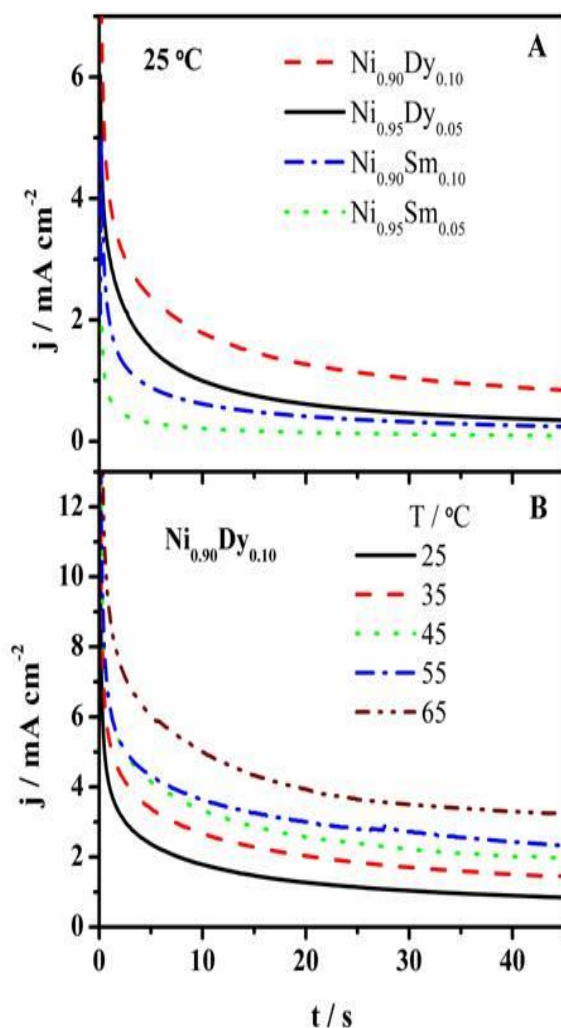
Ni–Dy elektrode, niža u slučaju prethodno testiranih Ni–Ce legura. Ovo znači da je oksidacija  $\text{BH}_4^-$  nešto izraženija na Ni–Dy i Ni–Sm legurama od oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na Ni–Ce legurama, i da je u istom opsegu na analiziranoj  $\text{Pt}_{50}\text{Ce}_{50}$  elektrodi [111, 130].

Takođe, može se primetiti povećanje gustine struje pika sa povećanjem brzine snimanja,  $v$ , (slika 4.15. B) na sve četiri legirane elektrode. ovo povećanje je više izraženo u slučaju Ni–Dy legura, zapravo u slučaju  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$  elektrode. Promena  $j_p$  sa  $v$  može biti opisana modifikovanom Randles–Sevcik jednačinom (jed. 4.6) za irreverzibilne procese, gde je difuzioni koeficijent ( $D$ ) određen jednačinom 4.7.

Iz nagiba prave zavisnosti  $j_p$  od  $v^{1/2}$  (slika 4.15. B) može biti određen broj razmenjenih elektrona,  $n$ , za sve analizirane elektrode (jed. 4.6). Izračunata je srednja vrednost  $n$  i iznosi 1,7 za Ni–Dy legure i 0,3 u slučaju Ni–Sm legura, što je manje od vrednosti dobijenih za oksidaciju borhidrida na Ni i niklom legiranih elektroda (do 4) [135, 136]. Vrednosti dobijene na Ni–Dy legurama su slične vrednostima dobijenih na prethodno testiranim legurama Ni–Ce (do 1) i  $\text{Pt}_{50}\text{Ce}_{50}$  elektrodi (1,4) [111, 130].

Vrednosti za  $n \leq 4$  na Ni elektrodama su prethodno određene od strane Dong i saradnika [131]. Oni su predložili da je moguće da elektrode Ni imaju veću sklonost ka formiranju površinskog sloja oksida na manje negativnim potencijalima što dovodi do delimične blokade oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na oksidovanoj površini Ni elektrode. Isti autori su potom predložili da razlog male vrednosti broja razmenjenih elektrona može biti usled jake katalitičke aktivnosti Ni elektroda pri hemijskoj rekombinaciji adsorbovanih H atoma, što za posledicu ima smanjenje dalje oksidacije H.

Standardna heterogena konstanta,  $k_s$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ), oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na Ni–RE elektrodama može biti određena iz nagiba prave zavisnosti  $j_p$  od  $(E_p - E^0)$  (jed. 4.8). Dobijene vrednosti za  $k_s$  su  $2,3 \times 10^{-4}$ ,  $1,3 \times 10^{-5}$ , i  $5,5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$  za redom navedene  $\text{Ni}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}$ ,  $\text{Ni}_{0,90}\text{Dy}_{0,10}$  i  $\text{Ni}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}$  elektrode, dok su znatno veće vrednosti dobijene za  $\text{Ni}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}$  elektrodu. Dobijene vrednosti su slične literaturnim podacima dobijenih na čistom Ni (reda veličine  $10^{-3}$ ), i na Ni–Ce legurama sa istim masenim udelom RE elementa (reda veličine od  $10^{-6}$  do  $10^{-3}$ , zavisno od temperature) [130].



Slika 4.16. Hronoamperogrami snimljeni u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + NaOH rastvoru na 0,6V vs RHE, (A) sve četiri analizirane Ni-RE legure na 25 °C i (B) Ni<sub>0,90</sub>Dy<sub>0,10</sub> na različitim temperaturama.

legurama, koje imaju slične vrednosti. Konačno, Ni<sub>0,95</sub>Sm<sub>0,05</sub> legura pokazuje najnižu gustinu struje.

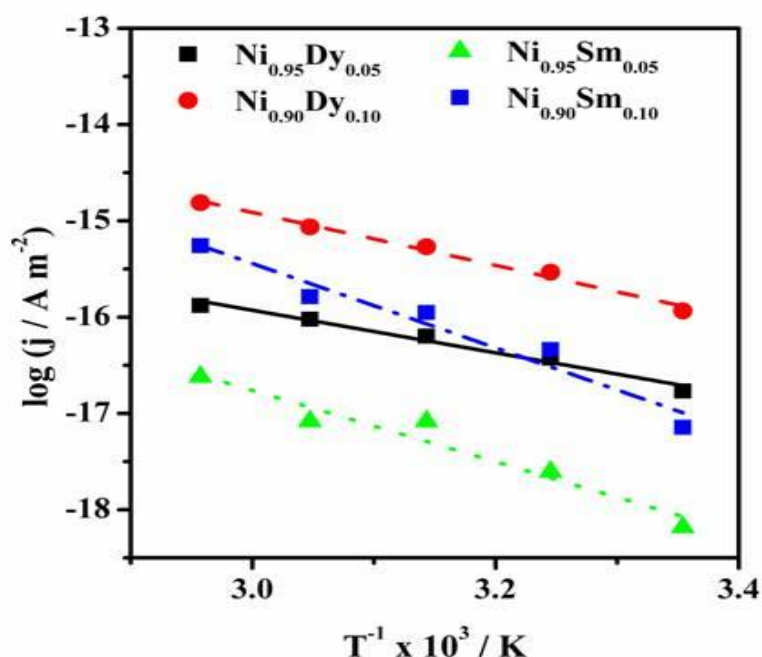
Uticaj temperature na gustinu struje Ni<sub>0,90</sub>Dy<sub>0,10</sub> legure prikazan je na slici 4.12. (B). Može se primetiti da gustine struje postepeno rastu sa povećanjem temperature. Primenom Kotrelove (eng. Cottrell) jednačine (jed. 4.3) moguće je izračunati broj

Sa odstupanjem dobijene vrednosti  $k_s$  za već pomenutu Ni<sub>0,95</sub>Sm<sub>0,05</sub> elektrodu, koja je veća od testirane Pt<sub>50</sub>Ce<sub>50</sub> elektrode (reda veličine 10<sup>-7</sup>)[111].

Elektrode su potom okarakterisane i CA. Analize su vršene u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + NaOH rastvoru, primenom potencijala od 0,4, 0,5 i 0,6 V, na različitim temperaturama u opsegu od 25 do 65 °C, što je prikazano na slici 4.16. Dobijene su relativno slične vrednosti gustine struje za sve četiri testirane legure na potencijalu od 0,6 V i temperaturi od 25 °C (slika 4.16A), gde u prvih 20 –30 sekundi vrednost struje postaje konstantna. Kao i rezultati CV, tako i rezultati CA pokazuju da obe Ni-Dy legre daju veće gustine struje od dobijenih vrednosti na Ni-Sm elektrodama. Najveća gustina struje dobijena je na Ni<sub>0,90</sub>Dy<sub>0,10</sub> elektrodi, potom na Ni<sub>0,95</sub>Dy<sub>0,05</sub> i Ni<sub>0,90</sub>Sm<sub>0,10</sub>

razmenjenih elektrona u toku oksidacije  $\text{BH}_4^-$ , tj.  $n$  se može izračunati uz pomoć vrednosti nagiba prave zavisnosti  $j$  od  $t^{-1/2}$ . Dobijene vrednosti za  $n$  su do 1,8 za legure koje sadrže 10 % RE elementa i do 1 za legure koje sadrže 5 % RE elementa, pomenute vrednosti rastu sa povećanjem temperature.

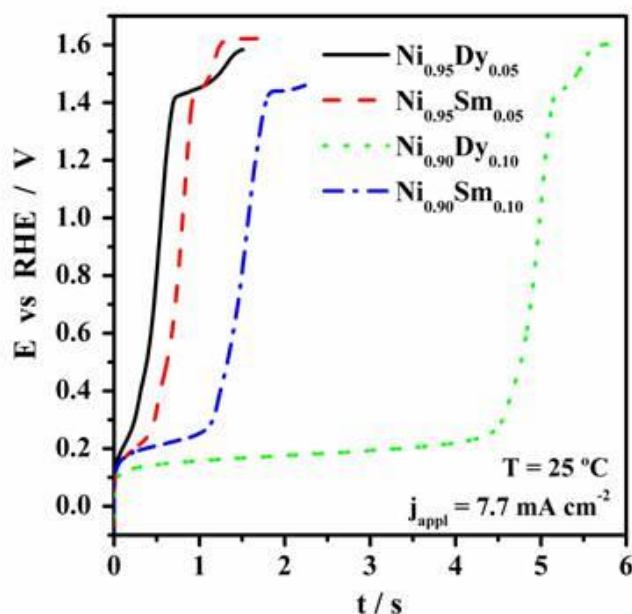
Dalja testiranja pomenutih Ni-RE elektroda podrazumevaju računanje  $E_a^{\text{app}}$  dobijene primenom *Arrhenius jednačine* (jed. 4.11), tj. crtanjem zavisnosti gustine struje,  $j$ , na 0,6 V u funkciji od recipročne vrednosti temperature,  $1/T$  (slika 4.17.).



Slika 4.17. Arrhenius prave za Ni-Dy i Ni-Sm elektrode.

Iz nagiba dobijenih pravih prikazanih na slici 4.17. izračunate su sledeće vrednosti  $E_a^{\text{app}}$  za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$ . 18 i 23  $\text{kJ mol}^{-1}$  za redom navadene Ni<sub>0,95</sub>Dy<sub>0,05</sub> i Ni<sub>0,90</sub>Sm<sub>0,10</sub> legure, dok su za Ni-Sm legure dobijene nešto veće vrednosti  $E_a^{\text{app}}$ , tj. 31 i 36  $\text{kJ mol}^{-1}$  za redom navadene Ni<sub>0,95</sub>Sm<sub>0,05</sub> i Ni<sub>0,90</sub>Sm<sub>0,10</sub> legure. Primećeno je da u oba slučaja Ni-RE legura, povećanje masenog udela RE elementa dovodi do povećanja i vrednost  $E_a^{\text{app}}$ . Prethodna istraživanja pokazuju da su dobijene vrednosti  $E_a^{\text{app}}$  manje ili slične vrednostima dobijenih za Pt-Dy legure (npr. 29  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) kao i legura Pt i prelaznih metala sintetisanih na ugljeniku (20,2, 25,3 i 34,3  $\text{kJ mol}^{-1}$  za redom

navedene Pt<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>/C, Pt<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>/C and Pt/C elektrode) [23, 24].



Slika 4.18. Hronopotenciometrijske krive Ni–RE legura snimljene u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + NaOH rastvoru pri gustini struje od 7,7 mA cm<sup>-2</sup> i na 25 °C.

Testiranje Ni–RE elektroda za oksidaciju borhidrida je završeno CP analizom, pri simuliranju stalnih radnih uslova DBFC. CP krive za sve četiri elektrode snimljene su u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + NaOH rastvoru i prikazane na slici 4.18. Na osnovu pomenutih rezultata moguće je izračunati vreme prelaza,  $\tau$ , tj. vreme potrebno da koncentracija BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na površini elektrode dostigne nultu vrednost. Za primenjenu vrednost gustine struje, može se primetiti da najnižu vrednost  $\tau$  pokazuje Ni<sub>0,95</sub>Dy<sub>0,05</sub> legura, što znači da je pomenuta elektroda najaktivnija za oksidaciju BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, zatim, nešto veća vrednost  $\tau$  je uočena kod Ni<sub>0,95</sub>Sm<sub>0,05</sub> i Ni<sub>0,90</sub>Dy<sub>0,10</sub> legura. Najduže vreme prelaza uočeno je na Ni<sub>0,90</sub>Sm<sub>0,10</sub> leguri, što znači da je ova elektroda od sve četiri analizirane Ni–RE elektrode najmanje aktivna za oksidaciju BH<sub>4</sub><sup>-</sup>.

CV, CA i CP analize oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Ni–Dy i Ni–Sm legurama pokazuju da veću katalitičku aktivnost za oksidaciju BH<sub>4</sub><sup>-</sup> daju legure sa manjim masenim udelom RE elementa (po 5 %), zapravo, kao što je već pomenuto, pokazuju veće vrednosti gustine struje, niže vrednosti energije aktivacije, i kraće vreme prelaza. Takođe, legure Ni–Dy imaju veću katalitičku aktivnost za oksidaciju BH<sub>4</sub><sup>-</sup> od legura Ni–Sm. Jakšićev model

jasno teorijski objašnjava pojavu veće katalitičke aktivnosti Ni-RElegura za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$  od čistog Ni, što znači da aktivnost Ni-RE elektroda zavisi od prirode same legure [47, 124, 125].

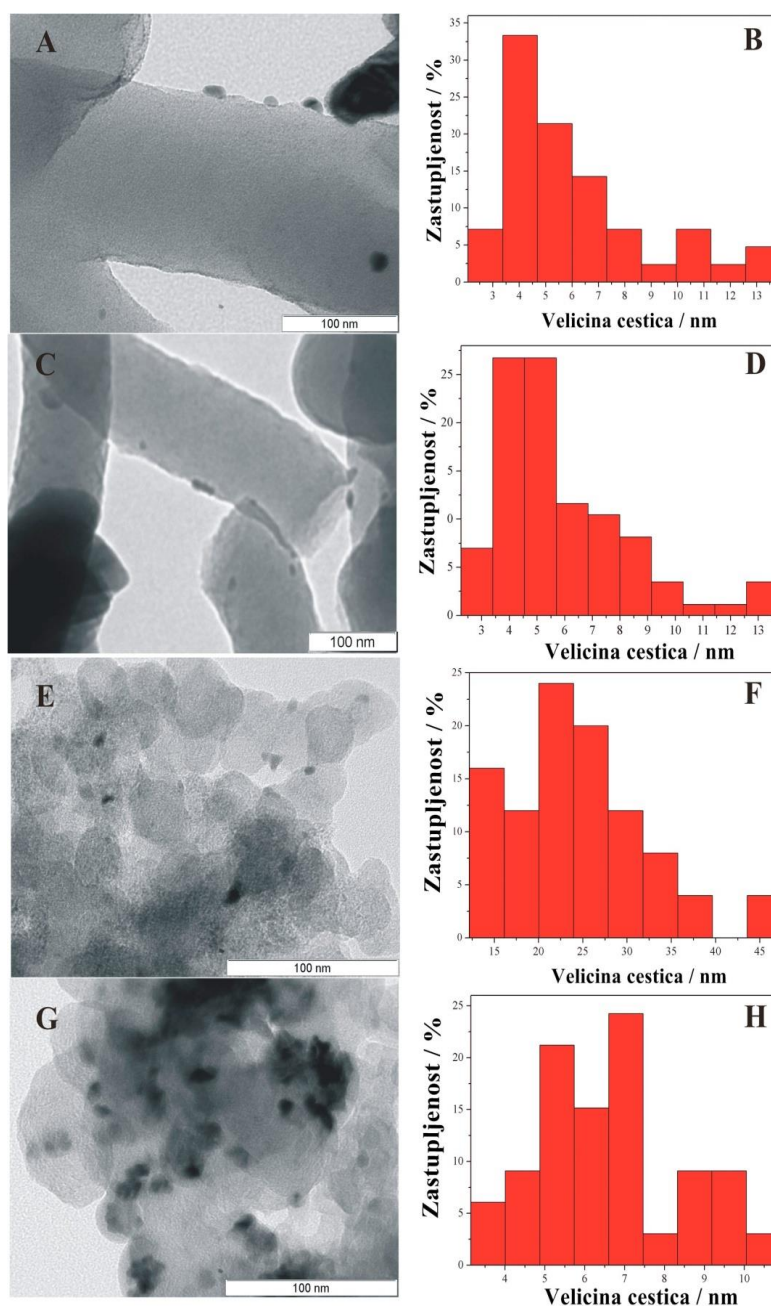
## 4.4. Rezultati i diskusija oksidacije $\text{BH}_4^-$ na Pd/Celektrokatalizatorima

### 4.4.1. Karakterizacija Pd/C elektrokatalizatora

TEM analizom sintetisanih elektrokatalizatora je određeno prisustvo nano- i submikroštapića i granula c-PANI-DNSA podloge sa deponovanim Pd nanočesticama u slučaju Pd/c-PANI<sub>1</sub> (slika 4.19.A) i sa parcijalnom aglomeracijom Pd nanočestica u slučaju Pd/c-PANI<sub>2</sub> (slika 4.19.C). Za oba uzorka gde je podloga Vulkan, može se videti da su nanočestice Pd deponovane na granulama ugljenične osnove (slika 4.19.E,G) sa izraženom aglomeracijom u slučaju Pd/Vul<sub>2</sub> (slika 4.19.G). Raspodela Pd čestica u četiri elektrokatalizatora prikazana je na slici 4.19. B, D, F, H, pokazuje da su u slučaju elektrokatalizatora sa c-PANI podlogom najzastupljenije Pd čestice veličine od 4 do 5 nm. Prosečna veličina čestica iznosi 6,1 i 5,9 nm za Pd/c-PANI<sub>1</sub> i Pd/c-PANI<sub>2</sub>, redom. Takođe, sličan rezultat je dobijen za Pd/Vul<sub>2</sub> gde su najzastupljenije čestice veličine od 5 do 7 nm, dok su kod Pd/Vul<sub>1</sub> uočene drastično veće čestice u opsegu od 20 do 25 nm. Srednja vrednost prečnika uočenih čestica iznosi 24,7 za Pd/Vul<sub>1</sub> i 6,6 nm za Pd/Vul<sub>2</sub>. TGA analizom je određen procenat Pd u sva četiri uzorka i nađeno da iznosi oko 40 % od ukupne mase uzorka.

Elektrohemijska karakterizacija je rađena snimanjem ciklovoltamograma u 0,1 M HClO<sub>4</sub> u opsegu potencijala od -0,25 do 1,0 V brzinom polarizacije od 25 mV/s (slika 4.20.). Ciklovoltamogram pokazuje tipične karakteristike polikristalnog Pd [137]. Par anodni/katodni pikova koji odgovara oksidaciji/redukciji vodonika se javlja u interval potencijala od -0,3 do 0 V. Oksidacija površine Pd se javlja na potencijalu pozitivnijem od 0,5 V, što rezultuje u formiranu površinskih oksida Pd. Redukcioni pik je uočen na 0,35 V i potiče od redukcije PdO koji je formiran u toku anodnog snimanja.



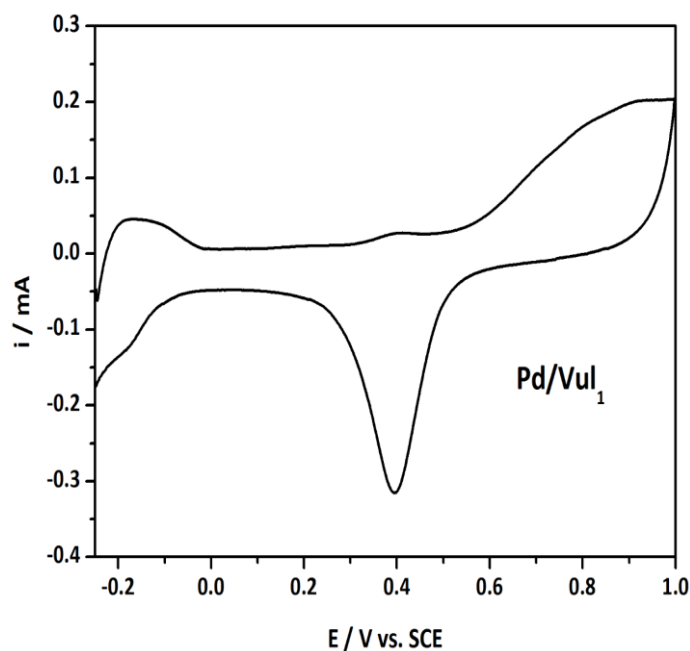


Slika 4.19. TEM slike sa odgovarajućom distribucijom čestica od (A,B) Pd/c-PANI<sub>1</sub>, (C,D)Pd/c-PANI<sub>2</sub>, (E,F) Pd/Vul<sub>1</sub>i (G,H) Pd/Vul<sub>2</sub>.

Za računanje elektroaktivne površine Pd elektrokatalizatora korišćena je površina pomenutog redukcionog pika. Pretpostavljajući da je u pitanju monosloj PdO i da je vrednost specifičnog naelektrisanja od  $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  za redukciju monosloja PdO [138], dobijena je specifična površina znatno veća od geometrijske površine elektrode



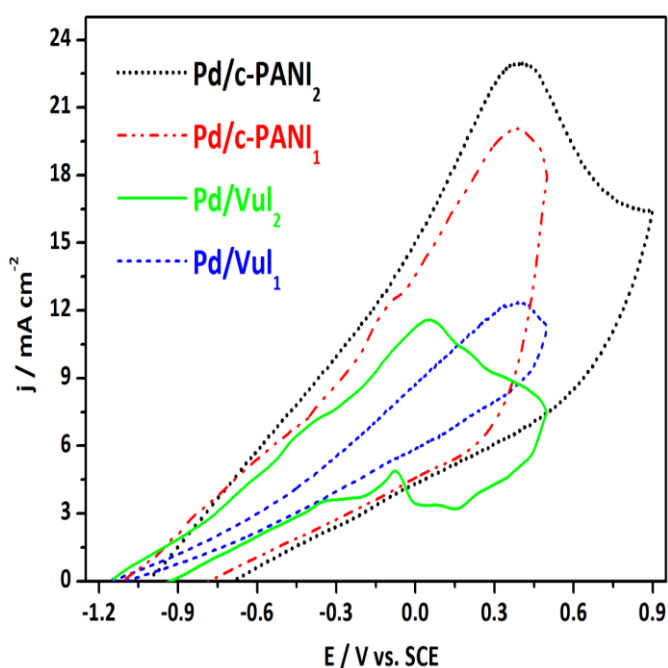
od staklastog ugljenika koja je korišćena kao nosač ispitivanih elektrokatalizatora. Prosečna veličina prečnika čestica Pd je određena primenom formule  $d = 6/\rho \cdot S$ , gde je  $S$  specifična površina i  $\rho$  je gustina Pd i iznosi  $11,9 \text{ g/cm}^3$ . Ako pretpostavimo da su Pd čestice sfere, vrednost  $d$  se kreće u opsegu od 6 – 54 nm, što su veće vrednosti od vrednosti dobijenih TEM analizom.



Slika 4.20. Ciklovoltamogrami od Pd/Vul<sub>1</sub> u 0,1 M HClO<sub>4</sub>, brzinom skeniranja od 25 mV/s.

#### 4.4.2. Oksidacija borhidrida

Ispitivanje cikličnom voltametrijom je rađeno u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru brzinom polarizacije od 0,05 V/s na temperaturi od 25°C. Snimljeni ciklovoltamogrami pokazuju nešto drugačije ponašanje elektrokatalizatora sintetisanih na c-PANI-DNSA u odnosu na elektrokatalizatore sintetisane na Vulkanu (slika 4.21.).



Slika 4.21. Ciklovoltamogrami četiri analizirana elektrokatalizatora u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru, brzinom snimanja od 0,05 V/s.

za Pd/Vul<sub>1</sub> i 11 mA/cm<sup>2</sup> za Pd/Vul<sub>2</sub>. Veće gustine struje dobijene na elektrokatalizatorima sintetisanih na c-PANI-DNSA podlozi u odnosu na gustine struje snimljene na elektrokatalizatorima sintetisanim na Vulkanu mogu biti posledica veće specifične površine pomenutog materijala S<sub>BET</sub> (441 m<sup>2</sup>/g) [94, 139] u odnosu na S<sub>BET</sub> od Vulkanu XC-72R (222 m<sup>2</sup>/g)[140].

Cena elektrokatalizatora je jedan od glavnih ograničenja za komercijalizaciju gorivnih ćelija, pri čemu cena elektrokatalizatora prvenstveno zavisi od cene metala. Kao što je već pomenuto, sadržaj Pd je sličan u sva četiri analizirana elektrokatalizatora, te vrednost specifične gustine struje prate isti trend kao i vrednosti gustina struje, tj. specifična gustina struje raste u nizu Pd/c-PANI<sub>2</sub>>Pd/c-PANI<sub>1</sub>>Pd/Vul<sub>1</sub>>Pd/Vul<sub>2</sub>.

Oksidacija borhidrida na pomenuta četiri elektrokatalizatora je dalje analizirana CV na različitim temperaturama u opegu od 25 do 65 °C. Uočeno je povećanje gustine struje pika oksidacije borhidrida za sva četiri elektrokatalizatora, sa izrazitim povećanjem kada je temperatura povećana sa 25 do 35 °C. Dalje povećanje je dovelo do manje značajnog povećanja gustine struje pika. Veruje se da je ovakvo ponašanje

Naime, pik koji potiče od oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na c-PANI-DNSA podlozi se javlja na višem potencijalu (0,4 V i 0,3 V) u odnosu na potencijal pika oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na uzorcima sintetisanim na Vulkanu (0 V i 0,3 V). Dva uzorka sintetisana na c-PANI-DNSA podlozi daju veće gustine struje od uzoraka sintetisanih na Vulkanu. Vrednost gustine struje pika iznosi 23 mA/cm<sup>2</sup> za Pd/c-PANI<sub>2</sub>, 20 mA/cm<sup>2</sup> za Pd/c-PANI<sub>1</sub>, 12 mA/cm<sup>2</sup>

elektrokatalizatora posledica hidrolize  $\text{BH}_4^-$  (jednačina 1.9) koja je intezivnija na većim temperaturama, i odigrava se paralelno sa oksidacijom  $\text{BH}_4^-$ . Takođe, odigrava se i oksidacija produkata hidrolize  $\text{BH}_4^-$ , tj  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  i  $\text{H}_2$ , na analiziranim elektrodama. Kompletna oksidacija  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  oslobađa 6  $e^-$  bez oslobađanja vodonika i to je prikazano jednačinom (4.1) [86, 100]. Hidroksiboratni jon, takođe, može biti postepeno oksidovan sa oslobodena 3  $e^-$  i  $\text{H}_2$ , jednačina (4.2), [45, 101]. Oksidacija oslobođenog  $\text{H}_2$  se odigrava putem jednačine (4.3).

Pošto je vrednost potencijala oksidacije  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  negativnija od potencijala oksidacije  $\text{BH}_4^-$  [86, 101], moguće je detektovati prisustvo  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  primenom RPDE metode. Potencijal diska je menjan u intervalu od  $-1,0$  do  $0,5$  V brzinom polarizacije od  $0,005$  V/s, dok je potencijal prstena držan na konstantnoj vrednosti ( $-0,9$ ,  $-0,8$  i  $-0,7$  V). Neznatan deo oslobođenog hidroksiboratnog jona je oksidovan na disku, dok se veći deo oksiduje na prstenu, pri čemu se oslobađa po jedan elektron i nastaje  $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$  (jednačina 4.18). Strujni odgovori disk i prsten elektroda na različitim potencijalima sue prikazani na slici 4.22. Čak i ako je gustina struje usled oksidacije  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  na prstenu manja od gustine struje used oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na disku, izdvajanje  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  smanjuje efikasnost DBFC usled smanjenja koncentracije  $\text{BH}_4^-$  [86, 101]. Prethodne analize oksidacije borhidrida na Pd/C elektrokatalizatorima diferencijalnom elektrohemijском masenom spektrometrijskom pokazale značajnu evoluciju  $\text{H}_2$  na elektrodnom potencijalu manjem od  $-1$  V [141]. Predloženo je da se vodonik prvenstveno formira putem rekombinacije adsorbovanih atoma vodonika,  $\text{H}_{\text{ads}}$ , i sekundarnodirektnom hidrolizom pošto nijedetektovan  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  na niskim potencijalima.

Naime, očekivana vrednost struje prstena  $I_{\text{ring, peak}}$  može biti izračunata upotrebom sledeće jednačine:

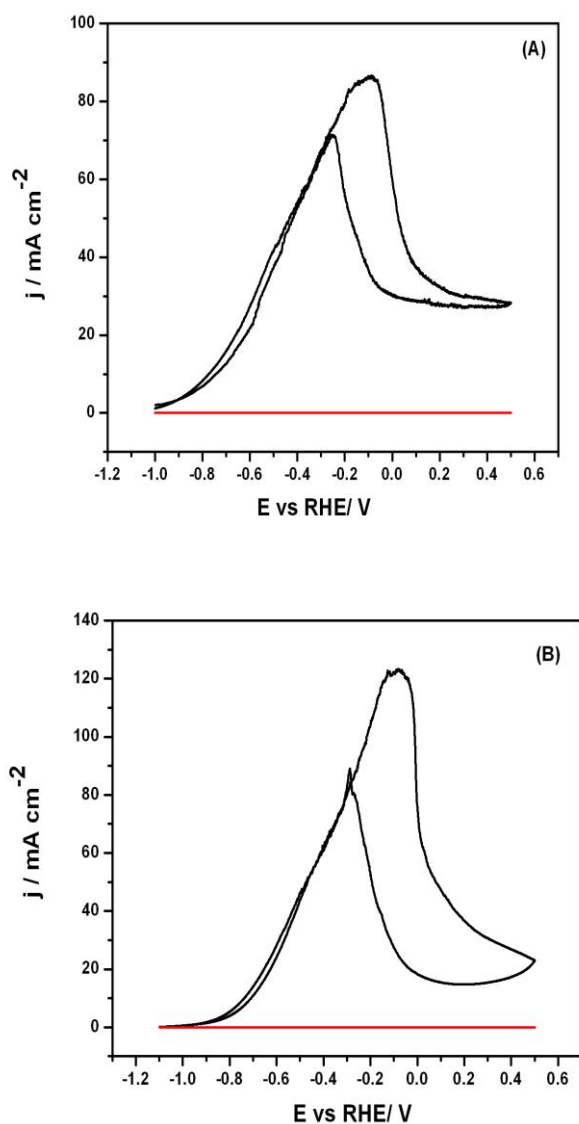
$$I_{\text{ring, peak}} = I_{\text{disc, peak}} \cdot \left( \frac{n_{\text{BH}_3\text{OH}^-, \text{max}}}{n_{\text{BH}_4^-, \text{max}}} \right) \cdot \left( \frac{n_{\text{BH}_3\text{OH}^-}}{n_{\text{BH}_3\text{OH}^-, \text{max}}} \right) \cdot N \quad (4.17)$$

gde je  $I_{\text{disc, peak}}$  vrednost struje pika na disku,  $n_{\text{BH}_3\text{OH}^-, \text{max}} = 6$  (elektrona maksimalno po  $\text{BH}_3\text{OH}^-$ );  $n_{\text{BH}_4^-, \text{max}} = 8$  (elektrona maksimalno po  $\text{BH}_3\text{OH}^-$ ); i  $n_{\text{BH}_3\text{OH}^-} = 3$  (elektrona po  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  na potencijalu na kojem je struja oksidacije  $\text{BH}_4^-$  zanemraljiva za analizirane

elektrokatalizatore. Izračunata vrednost  $I_{ring, peak}$  je manja za 8% od očekivane struje prstena na c-PANI-DNSA elektrokatalizatorima, i čak još manje % na elektrokatalizatorima Vulkana, što zapravo znači da je količina detektovanog

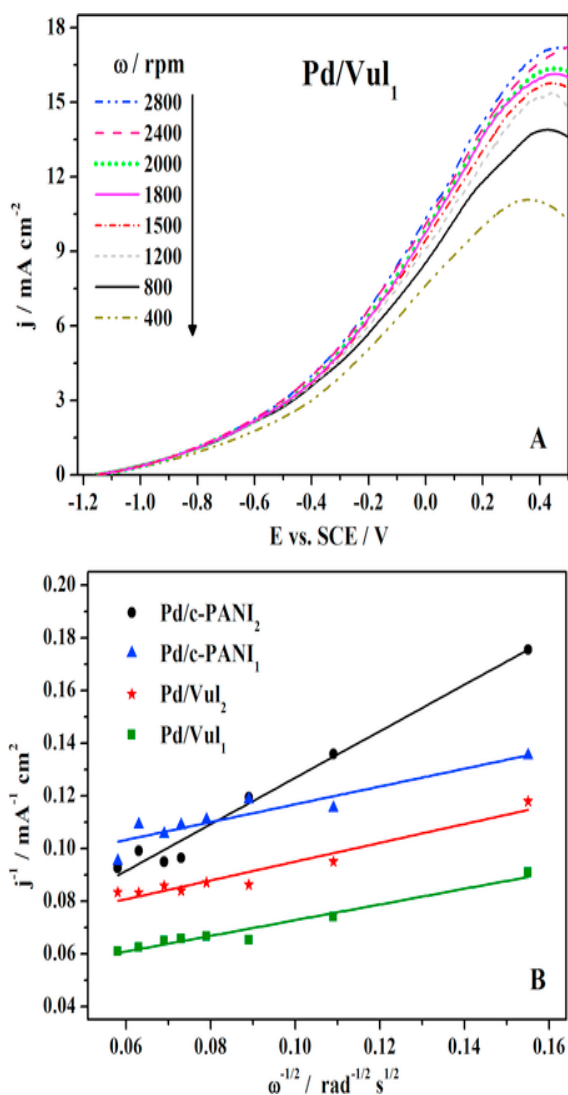
hidroksiboratnog jona na prstenu neznatna i značajno ne utiče na smanjenje efikasnosti DBFC. Stoga, smanjenje efikasnosti oksidacije borhidrida na analiziranim elektrokatalizatorima potiče, zapravo u većoj meriod evolucije  $H_2$  a neznatno usled oksidacije  $BH_3OH^-$  na prstenu [141].

Mehanizam oksidacije borhidrida još uvek nije u potpunosti poznat ali podrezumeva postepeno raskidanje B-H veze, praćen dopunom  $O_2$  za oksidaciju  $H_{ads}$ . DFT račun [42] ukazuje na to da su  $BH_4^-$  veze aktivne na elektrokatalizatorima, i da je njihova aktivacija relativno brza na Pd elektrokatalizatorima. Takođe, veruje se da aktivnost za disocijaciju B-H veze igra glavnu ulogu za aktivnost jednog elektrokatalizatora. Pd/C, slično Pt/C, ima veće centre d-veze u poređenju sa Au/C i Ag/C, i kao posledicu ima veću reaktivnost.



Slika 4. 22. RRDE voltamogrami za Pd/c-PANI<sub>1</sub> (A) i Pd/Vul<sub>1</sub>(B) u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru sa brzinom snimanja diska od 5 mV/s i brzinom rotacije od 1000 rpm, pri čemu je potencijal prstena konstantan na temperaturi od 25 °C.

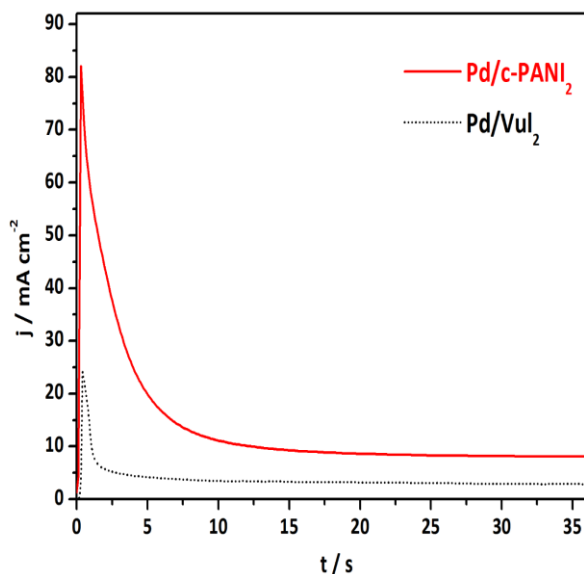
Elektrostatičko odbijanje na niskim potencijalima može biti lako prevaziđeno, i  $\text{BH}_4^-$  može da se adsorbuje na Pd/C elektrokatalizatorima i zatim bude podvrgnut raskidanju B–H veze.



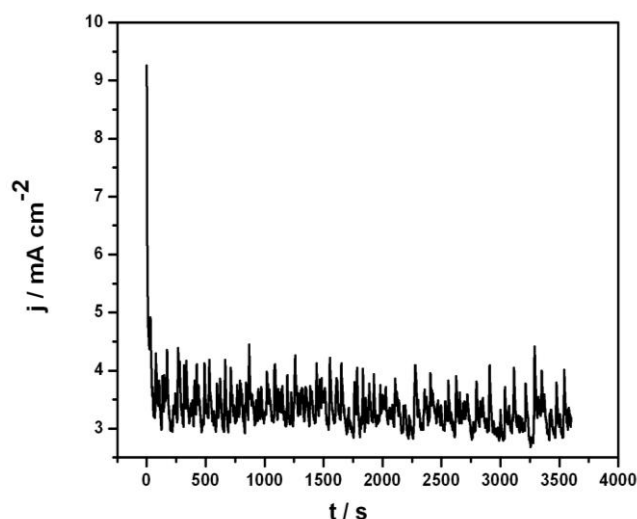
Slika 4.23 RDE merenja u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M NaOH rastvoru, brzinom snimanja od 0,01 V/s i različitim brzinama rotacije u opsegu od 400 do 2800 rpm na temperaturi od 25 °C (A) sa odgovarajućim Koutecky–Levich pravama (B)

Oksidacija  $\text{BH}_4^-$  je potom analizirana LSV RDE metodom. Analiza je rađena za sva četiri elektrokatalizatora u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M NaOH rastvoru, brzinom snimanja od 10 mV/s i različitim brzinama rotacije u intervalu od 400 do 2800 rpm. Ovaj metod je upotrebljen da se ispita Kulonova efikasnost oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na analiziranim elektrokatalizatorima. Broj razmenjenih elektrona,  $n$ , je računat upotrebom Koutecky–Levich jednačine (4.9). Izračunata je vrednost za  $n$  iz nagiba prave zavisnosti  $j^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (slika 4.23.) i iznosi 3,6 za Pd/c–PANI<sub>1</sub> elektrokatalizator, 2,4 za Pd/c–PANI<sub>2</sub>, 4,8 za Pd/Vul<sub>1</sub> i 4,5 za Pd/Vul<sub>2</sub>. Elektrokatalizatori sintetisani na Vulkanu pokazuju veću Kulonovu efikasnost od elektrokatalizatora sintetisanih na c–PANI–DNSA, što može biti posledica izraženije hidrolize na

elektrokatalizatorima sintetisanih na c-PANI-DNSA. Pored toga, pomenuto ponašanje elektrokatalizatora može biti posledica značajno veće električne provodljivosti Vulkana (4,0 S/cm) u odnosu na električnu provodljivost c-PANI-DNSA (0,35 S/cm) [93]. Dobijene vrednosti za  $n$  su slične sa literaturnim podacima za druge Pd elektrokatalizatore. [50] i veće u poređenju sa elektrokatalizatorima na bazi Pt [23, 24].



Slika 4.24. Hronoamperometrijske krive Pd/c-PANI<sub>2</sub> i Pd/Vul<sub>2</sub> u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru.



Slika 4.25. Hronoamperogram Pd/Vul<sub>1</sub> tokom 1h, na temperaturi 25 °C.

Rezultati ciklične voltametrije, rađeni u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru, brzinom snimanja od 0,05 mV/s i u temperaturskom intervalu od 25 do 65 °C, su takođe iskorišćeni za procenu energije aktivacije ( $E_a^{app}$ ) na osnovu Arenijusove jednačine (4.11). Izračunate vrednosti za energiju aktivacije su određene za redom navedene elektrokatalizatore Pd/Vul<sub>1</sub>, Pd/c-PANI<sub>2</sub>, Pd/c-PANI<sub>1</sub> i Pd/Vul<sub>2</sub> i glase 10,3, 16,7, 23,7 i 26,2 kJ/mol. Nađeno je da se navedene vrednosti za  $E_a^{app}$  slažu sa ostalim elektrokatalizatorima na bazi Pt i Pd [23, 24].

Hronoamperometrijska merenja su rađena u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru, u opsegu od -0,1 do 0,3 V (slika 4.24.) na temperaturama od 25 do 55 °C, pri čemu su vršene analize oksidacije

borhidrida na sva četiri Pd elektrokatalizatora. Nakon brzog skoka, gustine struje postaju konstantne u toku 5s. Gustine struje dobijene za elektrokatalizatore na bazi c-PANI-DNSA su veće od elektrokatalizatora sintetisanih na Vulkanu, kao što je i slučaj kod rezultata CV.

Osim toga, ispitana je stabilnost i katalitička aktivnost za oksidaciju borhidrida tokom 1h, pri čemu je pokazana veoma dobra stabilnost (*slika 4.25.*). Takođe, uočeno je da se gustina struje povećava sa povećanjem temperature, što je jako izraženo u intervalu od 45 do 55 °C na npr. Pd/Vul<sub>1</sub>.

## **4.5. Rezultati i diskusija oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na Ag elektrokatalizatorima**

### **4.5.1. Karakterizacija Ag elektrokatalizatora**

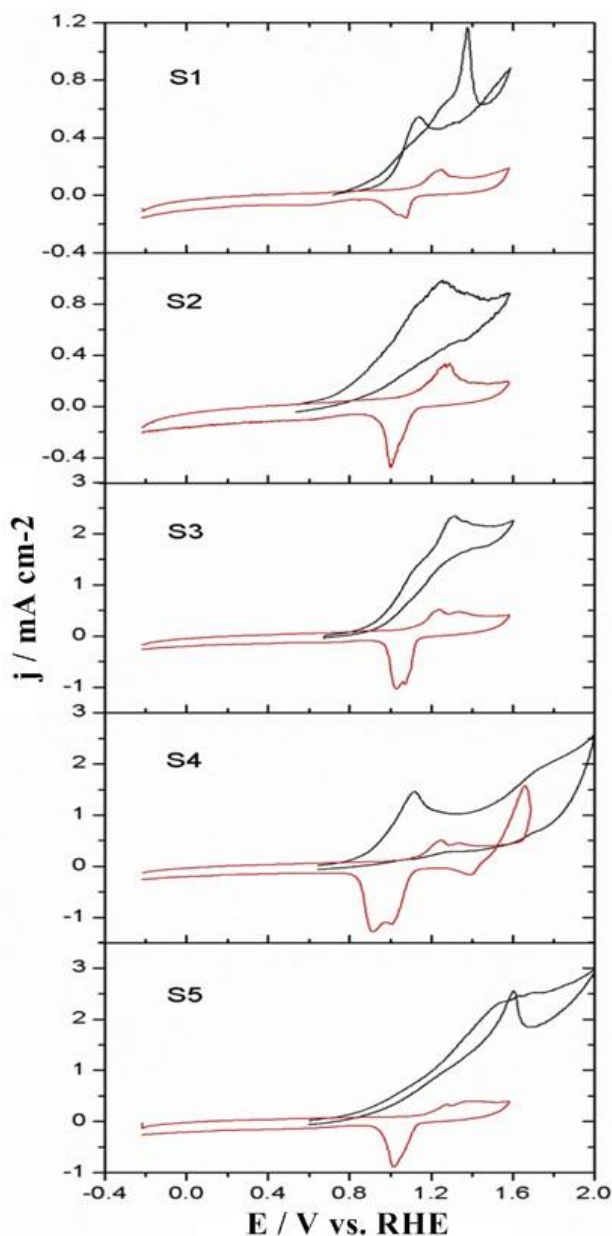
Sinteza i karakterizacija Ag katalizatora nisu bili predmet ovog rada te rezultati nisu detaljno prikazani. XRD metodom je potvrđeno da Ag elektrokatalizatori imaju centralno kubičnu kristalnu strukturu (JCPDS File No. 89-3722), koja je karakteristična za čisto srebro [97]. Istom metodom je određena veličina kristalita testiranih elektrokatalizatora u opsegu od 3,7 nm u slučaju S1 elektrokatalizatora do 8,2 nm u slučaju S3 elektrokatalizatora. Ove veličine su potvrđene i TEM analizom. TEM analizom je određeno da su najzastupljenije sitnije čestice dok nešto krupnijih ima znatno manje, npr. S1 elektrokatalizator ima približno 50 % prisutnih čestica veličine do 5 nm i 70 % prisutnih čestica veličine do 20 nm. Vrlo sličnu raspodelu veličina čestica imaju i ostali Ag elektrokatalizatori [97].

### **4.5.2. Oksidacija borhidrida**

Elektrohemijsko ponašanje nanočestica srebra u baznoj sredini je do sada detaljno ispitano. Na osnovu literaturnih podataka poznato je da se Ag prvo oksiduje do Ag<sub>2</sub>O, a potom do AgO na nešto pozitivnijem potencijalu. Anodni pikovi usled formiranja Ag oksida se javljaju na 1,3 V vs. RHE (formiranje Ag<sub>2</sub>O) i 1,7 V vs.



RHE(formiranje AgO) [142]. Obično se na ciklovoltamogramima javlja i tzv. anodni pred-pik (na oko 1,11 V) za koji se smatra da potiče od fazne transformacije adsorpcije  $\text{OH}^-$  u Ag-OH $^-$  sloj, dok se preostala dva pika između 1,21 i 1,41 V vs RHE javljaju usled formiranja kompaktnog i poroznog  $\text{Ag}_2\text{O}$  sloja [143].



Slika 4.26. Ciklovoltamogrami pet analiziranih elektrokatalizatora u 2 M NaOH bez i sa 0,03 M  $\text{NaBH}_4$ , brzinom snimanja od 0,05 V/s i na temperaturi od 25 °C

obično javlja na 1,21 i 1,41 V vs RHE [142]. Anodni i odgovarajući katodni pikovi koji se odnose na adsorpciju/desorpciju  $\text{OH}^-$  se javljaju u opsegu potencijala od 0,2 do 0,5 V vs RHE [144].

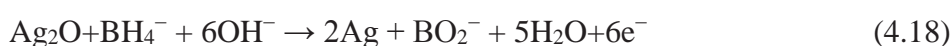
Istraživanja oksidacije borhidrida cikličnom voltametrijom su rađena u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M NaOH rastvoru brzinom polarizacije od 0,05 V/s na temperaturi od 25 °C (slika 4.26.). Generalno, oksidacija borhidrida na nanočesticama Ag elektrokatalizatora zavisi od predtretmana radne elektrode, oksidacijepovršine, veličine čestica i sastava elektrolita (koncentracije NaOH i  $\text{NaBH}_4$ ) [53]. Može se primetiti da su svih pet analiziranih elektrokatalizatora aktivni za



oksidaciju borhidrida, tj. zabeleženo je povećanje gustine struje i pojava anodnog pika u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru, za razliku od CVs snimanih u osnovnom elektrolitu (NaOH) gde nema pojave anodnog pika. Gustine struje dobijene na S5 i S3 elektrokatalizatorima u su veće odnosu na gustine struje dobijene na S1, S4 i S2 elektrokatalizatorima, što ukazuje na to da su prva dva elektrokatalizatora aktivnija za oksidaciju borhidrida.

Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola izmerena je na S2 (0,4 V vs RHE), potom na S3, S4, S5 i konačno na S1. Može se primetiti da je vrednost POK pozitivnija od teorijske vrednosti ravnotežnog potencijala (-1,24 V vs NHE). Kao [to je spomenuto, ovakve vrednosti POK su najverovatnije posledica oslobađanje vodonikapri hidrolizi BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na površini Ag elektrokatalizatora i/ili redukcije površinskog Ag oksida.

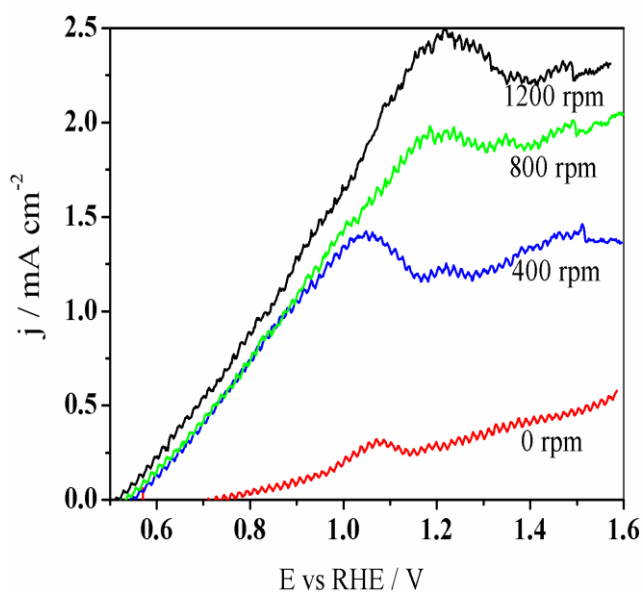
U slučaju S3 (*slika 4.26*) primećen je anodni pik na 1,31 V. Kao što je već pomenuto površina Ag se oksiduje u baznoj sredini što rezultuje u formiranja Ag<sub>2</sub>O i AgO. Osim toga adsorpcija OH<sup>-</sup> se dešava na potencijalu pozitivnijem od 0,4 V vs RHE, što je praćeno formiranjem kompaktnog Ag-OH sloja. Veruje se da formirani oksidi srebra katalizuju oksidaciju borhidrida[145]. Anodni pik S3 elektrokatalizatora u BH<sub>4</sub><sup>-</sup> rastvoru mogao bi se i pripisati formiranju adsorbovanog OH<sup>-</sup> sloju na nanočesticama srebra[146]. Adsorbovani OH<sup>-</sup> sloj je takođe uočen i na Ag kristalnoj površini sa oksidacijom BH<sub>4</sub><sup>-</sup> na istom potencijalu na kom dolazi do oksidacije Ag<sub>2</sub>O koja je data sledećom jednačinom [147].



S5 elektrokatalizator je pokazao slične gustine struje usled oksidacije borhidrida kao i S3, ali se u ovom slučaju mogla primetiti pojava jasno definisanog katodnog pika u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru. Ovaj katodni pik je pripisan oksidaciji površinski adsorbovanog BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup> nastalog tokom hidrolize BH<sub>4</sub><sup>-</sup> [24]. Ciklovotamogram S1 elektrokatalizatora (*slika 4.25*) u 0,03 M NaBH<sub>4</sub> + 2 M NaOH rastvoru, pokazuje dva manja anodna pika na 1,05 i 1,25 V i jedan jasno definisan pik na 1,40 V, za koji se smatra da potiče od direktne oksidacije BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. Takođe, na 1,15 V je uočen još jedan jasno definisan oksidacioni pik pri katodnoj polarizaciji. U slučaju S4 i S2 elektrokatalizatora (*slika 4.26*), oksidacioni pik BH<sub>4</sub><sup>-</sup> se javlja redom na

1,1 i 1,25 V. Dobijene prilično pozitivne vrednosti potencijala oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na analiziranim elektrokatalizatorima su posledica nepovoljne kinetike oksidacije  $\text{BH}_4^-$ , koja ograničava primenu ovih elektrokatalizatora u DBFC.

RDE eksperimenti su rađeni u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M  $\text{NaOH}$  rastvoru pri brzinama rotacije u opsegu od 400 do 2800 rpm. Ovi eksperimenti simuliraju uslove u gorivnoj ćeliji kao što je konstantan dotok goriva, usled rotacije radne elektrode, koji se



Slika 4.27. LSV RDE Ag elektrokatalizatora (S1) snimljeni u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M  $\text{NaOH}$  pri brzini polarizacije od 0,01 V/s i različitim brzinama rotacije

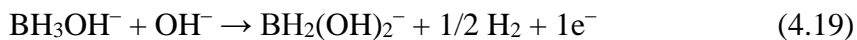
može poistovetiti sa pumpanjem goriva u anodni deo realne gorivne ćelije. može poistovetiti sa pumpanjem goriva u anodni deo realne gorivne ćelije.

Primećeno je povećanje gustine struje sa povećanjem brzine rotacije do 1200 rpm. Uticaj primene nižih brzina rotacije radne elektrode je primećen kod svih pet analiziranih elektrokatalizatora, dok se kod većih brzina rotacije javljaju kinetička ograničenja kao što je i prethodno opisao Atwan sa saradnicima [50]. Na većim potencijalima  $\text{BH}_4^-$  koji se

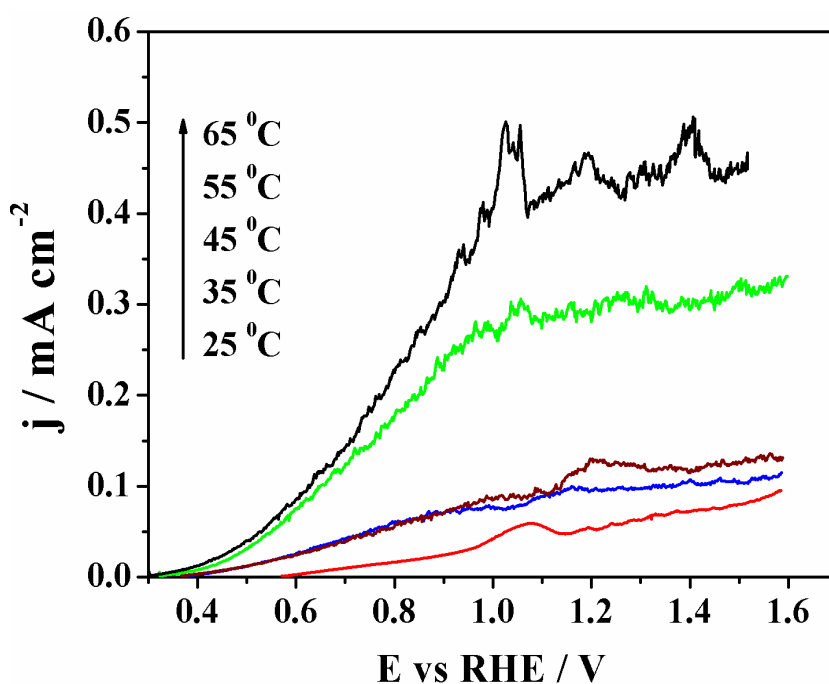
troši usled oksidacije na analiziranom elektrokatalizatoru se ne nadoknađuje dotokom mase usled rotacije što dovodi do pojave pikova na prikazanim linearnim voltamogramima sa rotirajućom disk elektrodom (slika 4.27).

Ag elektrokatalizatori su testirani i RPDE metodom. Produkti hidrolize  $\text{BH}_4^-$ , tačnije  $\text{BH}_3\text{OH}^-$ , mogu biti detektovani ovom metodom jer se hidroliza  $\text{BH}_4^-$  odvija na potencijalu negativnijem od potencijala direktne oksidacije  $\text{BH}_4^-$  [148]. Iako manji deo nastalog  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  može biti oksidovan na samom disku, veći deo  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  odlazi na

prsten gde se oksiduje do  $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ , što je prikazano sledećom jednačinom [148, 149]:



Potencijal diska je menjan od POK do 1,6 V brzinom polarizacije od 0,005 V/s, dok je potencijal prstena držan na konstantnoj vrednosti (vrednosti od 0,3 do 0,6 V). Struja prstena  $I_{\text{ring}}$  je bila merljiva odmah po početku polarizacije diska. Osim toga, nađeno je da se struja prstena povećava na pozitivnijim potencijalima, najverovatnije usled povećane oksidacije  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  [148].



Slika 4.28. Linearni voltamogrami Ag elektrokatalizatora u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M  $\text{NaOH}$  snimljeni pri brzini polarizacije od 0,01 V/s u temperaturskom opsegu od 25 – 55°C.

Očekivana vrednost jačine struje na prstenu  $I_{\text{ring, peak}}$  može biti izračunata upotrebom jednačine 4.22, pretpostavljajući da se formira po jedan  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  za svaki  $\text{BH}_4^-$ . Poređenjem  $I_{\text{ring, peak}}$ , dobijene na nekoliko različitih potencijala, sa očekivanom  $I_{\text{ring, peak}}$  na Ag elektrokatalizatorima, nađeno je da dobijena vrednost za  $I_{\text{ring, peak}}$  dostiže i do 70% očekivane  $I_{\text{ring, peak}}$ , što je posledica izražene hidrolize i formiranja  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  na disku,

paralelno sa oksidacijom  $\text{BH}_4^-$ . *Chatenet i ostali* [31] su zapazili da Ag pokazuje malu aktivnost za direktnu oksidaciju  $\text{BH}_4^-$ , ali veliku aktivnost za hidrolizu  $\text{BH}_4^-$ , što podrazumeva da su nanočestice Ag efikasne za oksidaciju produkata hidrolize  $\text{BH}_4^-$ .

Oksidacija borhidrida na Ag elektrokatalizatorima je potom analizirana u temperaturskom intervalu od 25 do 55 °C, primenom LSV u 0,03 M  $\text{NaBH}_4$  + 2 M NaOH rastvoru brzinom polarizacije od 0,01 V/s. Može se primetiti da povećanje temperature dovodi do povećanja gustine struje usled poboljšane kinetike oksidacije borhidrida, što je jasno izraženo na temperaturama višim od 45 °C (*slika 4.28*). Povećanje temperature preko 65 °C dovodi do pojačane hidrolize što je vidljivo kroz izdvajanje velike količine  $\text{H}_2$  mehura. Energija aktivacije reakcije oksidacije  $\text{BH}_4^-$  je izračunata primenom *Arenijusove jednačine* (4.11).  $E_a^{app}$  na čistom srebru je određena i iznosi 35 kJ/mol. Ova vrednost za  $E_a^{app}$  je uporediva sa vrednošću dobijenom za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$  na Pt/C elektrokatalizatoru [23].

## **5. ZAKLJUČAK**

Na osnovu predstavljenih rezultata za sve elektrokatalitičke materijale doneti su sledeći pojedinačni zaključci:

### **5.1. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Pt/C i PtM/C (M = Ni ili Co) elektrokatalizatorima**

Oksidacija  $\text{NaBH}_4$  je sistematski analizirana na Pt sintetisanoj na ugljeniku (Pt/C) i bimetalnim Pt legura, takođe, sintetisanim na C, naime, na  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{C}$  i  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{C}$ . Sva tri elektrokatalizatora pokazuju dobru aktivnost za reakciju direktne oksidacije borhidrida kao i za njegovu hidrolizu, što je i pokazano ciklovoltamogramima koji su snimljeni u baznom rastvoru, gde se pojavljuju tri andona pika. Bimetalne legure Pt, tj.  $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatori pokazuju veću aktivnost za oksidaciju borhidrida od čiste Pt sintetisane na ugljeniku, tj. bimetalne legure Pt su pokazale veće gustine struje, veći broj razmenjenih elektrona tokom oksidacije borhidrida i nižu energiju aktivacije. Od pomenuta dva  $\text{Pt}_{0.75}\text{M}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizatora, pokazano je da  $\text{Pt}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}/\text{C}$  elektrokatalizator aktivniji za oksidaciju borhidrida od  $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{C}$ .

### **5.2. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Pt–Dy legurama**

Pt–Dy legure sa različitim masenim udelom Dy su testirane za elektrooksidaciju  $\text{BH}_4^-$  i za potencijalnu primenu kao anodnih materijala u DBFC. Ciklovoltamogrami pokazuju veće anodne gustine struje  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  od  $\text{Pt}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}$  elektrode za ceo temperaturski interval (25– 55 °C). CA analizom je određen red reakcije oksidacije borhidrida, energija aktivacije za obe elektrode, takođe, dobijena je i veoma dobra vrednost za broj razmenjenih elektrona. Pt–Dy legure imaju uporedivo elektrohemijsko ponašanje sa čistom Pt na sobnoj temperaturi, ali veću Kulonovu efikasnost na višim radnim temperaturama. Zahvaljujući hronopotencijometriji je određeno vreme prelaza za  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$ , koje pokazuje bolju kinetiku oksidacije borhidrida na negativnijim potencijalima (niži nadnapon). Test gorivne ćelije je potvrdio pozitivan uticaj Pt–Dy legura kao anodnih materijala na performanse DBPFC, gde maksimalna gustine snage na 25 °C iznosi 298  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , na ćelijskom naponu od 0,5 V i gustini struje od 595  $\text{mA}/\text{cm}^2$  za  $\text{Pt}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}$  anodu, što je npr. veća vrednost gustine snage odveć pokazane vrednosti za čistu Pt kao anodu (95  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) u sličnim radnim uslovima.

### 5.3. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Ni/RE legurama

Binarne Ni/RE legure (RE = Dy i Sm), su uspešno sintetisane i metodama SEM/EDXS i XRPD okarakterisane, pri čemu je određena morfologija i struktura pomenutih elektrokatalizatora. Potom su napravljene elektrode od pomenutih legura i testirane za oksidaciju borhidrida u baznoj sredini metodama CV, CA i CP. Najveću aktivnost za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$  tj. naniži početni potencijal, najveću gustinu struje, najkraće vreme prelaza i najnižu energiju aktivacije pokazala je  $\text{Ni}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}$  elektroda. Po istom kriterijumu, najnižu aktivnost je pokazala  $\text{Ni}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}$  elektroda. Dodatna testiranja su potrebna da bi se jasno odredio mehanizam oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na Ni-RE legiranim elektrodama, kako bi se potom optimizovao sastav elektroda i tako povećala njihova elektrokatalitička aktivnost.

### 5.4. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Pd/C elektrokatalizatorima

Četiri različita anodna Pd/C elektrokatalizatora su pripremljena i testirana u baznoj sredini za oksidaciju borhidrida. Rezultati CV i CA pokazuju veće anodne gustine struje za dva elektrokatalizatora sintetisana na c-PANI-DNSA od dva elektrokatalizatora sintetisana na Vulkanu XC-72R. Broj razmenjenih elektrona tokom oksidacije borhidrida je u intervalu od 2,4 do 4,8 zavisno od vrste elektrokatalizatora. Broj razmenjenih elektrona je manji od 8 što može biti posledica hidrolize  $\text{BH}_4^-$  koja se odigrava paralelno sa oksidacijom borhidrida. Energija aktivacije za oksidaciju borhidrida iznosi 10,3 kJ/mol za Pd/Vul<sub>1</sub>.

### 5.5. Zaključak o oksidaciji borhidrida na Ag elektrokatalizatorima

Svih pet analiziranih Ag elektrokatalizatora su pokazala aktivnost za oksidaciju borhidrida, pri čemu su S3 i S5 dali najveće gustine struje, pa zatim S1, S4 i S2 elektrokatalizatori. Veruje se da oksidaciju borhidrida katalizuju površinski formirani oksidi srebra. Međutim, na osnovu RPDE metode utvrđeno je da su Ag materijali aktivni, takođe, i za hidrolizu borhidrida, što potvrđuje prisutvo  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  na disku i potom njegova oksidacija na prstenu. Energija aktivacije za S1 iznosi 35 kJ/mol.

## 5.6. Zbirni zaključak o oksidaciji borhidrida na testiranim elektrokatalizatorima

Zbirni zaključak o oksidaciji borhidrida na testiranim elektrokatalizatorima je prikazan u sledećoj tabeli:

Tabela 5.1. Vrednosti parametara oksidacije  $\text{BH}_4^-$  na PtDy, PtM/C, Pd/C, Ag/C i Ni-RE (Ni-Dy) elektrokatalizatorima. \* Koncentracija  $\text{BH}_4^-$  rastvora je 0,01 M, dok je za ostale vrednosti koncentracija  $\text{BH}_4^-$  0,03 M.

Elektrokatalizatori	Vrednost gustine struje oksidacionog pika $\text{BH}_4^-$ , $j_p$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Vrednost energije aktivacije, $E_{app}$ (kJ/mol)	Broj razmenjenih elektrona tokom oksidacije $\text{BH}_4^-$ , $n$
PtM/C	5,4*	20,2	6,4
PtDy	23	29,3	2,5
Ni-RE (Ni-Dy)	5,8	18	1,7
Pd/C	23	16,7	4,8
Ag/C	2,5	35	/

Na osnovu vrednosti elektrohemijskih i kinetičkih parametara analiziranih elektrokatalizatora, prikazanih u tabeli 5.1., može se zaključiti da PtM/C i Pd/C elektrokatalizatori pokazuju najveću aktivnost za oksidaciju borhidrida, tj. daju najveće vrednosti gustine struje, najnižu energiju aktivacije i najveći broj razmenjenih elektrona. PtM/C elektrokatalizatori imaju visoke vrednosti gustine struje usled oksidacije  $\text{BH}_4^-$  što doprinosi poboljšanju performansi DBFC. Vrednost energije aktivacije je zadovoljavajuća i potvrđuje da reakcija oksidacije borhidrida ima povoljnu kinetiku na ovim elektrokatalizatorima. Broj razmenjenih elektrona je 6,4 što je približno teorijskoj vrednosti od 8 razmenjenih elektrona, i ukazuje na to daje postignuto skoro maksimalno iskorišćenje goriva. Takođe, veoma je bitno i napomenuti i cenu PtM/C elektrokatalizatora koja je svakako niža od Pt/C. Slično ponašanje su pokazali i testirani Pd/C elektrokatalizatori, takođe, i ovi elektrokatalizatori imaju nižu cenu od Pt/C. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 5.1. zaključeno je da Pd/C elektrokatalizatori daju najveće vrednosti gustine struje, i najmanju energiju aktivacije, što znači da pokazuju najveću aktivnost za oksidaciju  $\text{BH}_4^-$ . Nešto manju efikasnost za oksidaciju borhidrida pokazale su Ni-RE i PtDy legure, dok su najmanje aktivni Ag/C elektrokatalizatori.



## **6. L I T E R A T U R A**

1. D. S. Veselinović, I. A. Gražetić, Š. A. Ćarmati, D. Marković, Stanja i procesi u životnoj sredini, Beograd, 1995.
2. S. T. Bakrač, M. M. Vuruna, M. M. Milanović, Vojno delo, jesen/2010.
3. J. Nerney, M. Cheek, Clean energy nation, New York, 2012.
4. Adaptirano iz  
<http://www.opengreenspace.com/opportunities-and-challenges/climate-change/>,  
pristupljeno u avgustu 2016
5. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Renew. Sust. Energy Rev.***15** (2011) 3980.
6. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, *US Pat.* (1950) 2534533.
7. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, B. Abraham, A. C. Bond, N. Davidson, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath, H. Hoekstra, L. Horvitz, E. K. Hyde, J. J. Katz, J. Knight, R. A. Lad, D. L. Mayfield, L. Rapp, D. M. Ritter, A. M. Schwartz, I. Sheft, L. D. Tuck, A. O. Walker, *J. Am. Chem. Soc.***75**(1953) 186.
8. M. E. Indig, R. N. Snyder, *J. Electrochem. Soc.***109** (1965) 1104.
9. R. Jasinski, *Electrochem. Technol.***3** (1965) 40.
10. B. Šljukić, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, C. E. Banks, *Anal. Methods* **5** (2013) 829.
11. W. Buchner, H. Niederprum, *Pure Appl. Chem.***49** (1977) 733.
12. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 9851.
13. C. P. Leon, F. C. Walsh, D. Pletcher, D. J. Browning, J. B. Lakeman, *J. Power Sources* **155** (2006) 172.
14. W.H. Stockmayer, D.W. Rice, C.C. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.***77** (1955) 1980.
15. D. A. Finkelstein, N. D. Mota, J. L. Cohen, H. D. Abruna, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 19700.
16. U. B. Demirci, *J. Power Sources* **172** (2007) 676.
17. W. D. Davis, L. S. Mason, G. Stegeman, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2775.
18. C. J. H. Schutte, *Spectrochim. Acta* **16** (1960) 1054.
19. H. Igarashi, T. Fujino, M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.***391** (1995) 119.
20. A. K. Shukla, R. K. Raman, N. A. Choudhury, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, S. Emura, R. Kumashiro, *J. Electroanal. Chem.***563** (2004) 181.
21. A. K. Shukla, C. L. Jackson, K. Scott, *Bull. Mater. Sci.***26** (2003) 207.

22. G. H. Miley, N. Luo, J. Mather, R. Burton, G. Hawkins, L. Gu, E. Byrd, R. Gimlin, P. J. Shrestha, G. Benavides, J. Laystrom, D. Carroll, *J. Power Sources* **165** (2007) 509.
23. B. Šljukić, J. Milikić, D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, *Electrochim. Acta* **107** (2013) 577.
24. B. Šljukić, J. Milikić, D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, D. Macciò, A. Saccone, *J. Power Sources* **272** (2014) 335.
25. R. X. Feng, H. Dong, Y. D. Wang, *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 449.
26. S. C. Amendola, P. Onnerud, M. T. Kelly, P. J. Petillo, S. L. Sharp–Goldman, M. Binder, *J. Power Sources* **84** (1999) 130.
27. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) 872.
28. Z. P. Li, B. H. Liu, K. Arai, K. Asaba, S. Suda, *J. Power Sources* **126** (2004) 28.
29. J. Ma, N. A. Choudhury, Y. Sahai, *Renew. Sust. Energy Rev.* **14** (2010) 183.
30. B. H. Liu, S. Suda, *J. Power Sources* **164** (2007) 100.
31. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5452.
32. H. Celikkan, M. Sahin, M. L. Aksu, T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 588.
33. D. Cao, D. Chen, J. Lan, G. Wang, *J. Power Sources* **190** (2009) 346.
34. L. Yi, Y. Song, X. Liu, X. Wang, G. Zou, P. He, W. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 15775.
35. M. H. Atwan, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *Int. J. Hydrogen Energy* **30** (2005) 1323.
36. M.V. Mirkin, H. Yang, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2212.
37. D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6775.
38. M. Chatenet, F. H. B. Lima, E. A. Ticianelli, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) B697.
39. P.–Y. Olu, N. Job, M. Chatenet, *J. Power Sources* **327** (2016) 235.
40. J.P. Elder, A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.* **58**(1962) 1852.
41. E. Gyenge, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 965.
42. G. Rostamikia, M. J. Janik, *Energy Environ. Sci.* **3** (2010) 1262.
43. R. Jamard, A. Latour, J. Salomon, P. Capron, A. Martinent–Beaumont, *J. Power Sources* **176** (2008) 287.
44. X. Geng, H. Zhang, W. Ye, Y. Ma, H. Zhong, *J. Power Sources* **185** (2008) 627.

45. E. Gyenge, M. Atwan, D. Northwood, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) A150.
46. B. M. Concha, M. Chatenet, E. A. Ticianelli, F. H. Lima, R. D. Lima, *ECS Meeting Abstracts*, **902** (2009) 368.
47. M. M. Jakšić, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1539.
48. D. M. F. Santos, P. G. Saturnino, D. Maccio, A. Saccone, C. A. C. Sequeira, *Catal. Today* **170** (2011) 134.
49. B. Molina Concha, M. Chatenet, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 6130.
50. M. H. Atwan, D. O. Northwood, E. L. Gyenge, *Int.J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 3116.
51. E. Sanli, H. Celikkan, B.Z. Uysal, M.L. Aksu, *ECS Trans.***5** (2007) 137.
52. E. Sanli, H. Çelikkan, B. Zühtü Uysal, M.L. Aksu, *Int. J. Hydrogen Energy* **31**(2006) 1920.
53. E. Sanli, B. Z. Uysal, M. L. Aksu, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 2097.
54. R. X. Feng, H. Dong, Y.L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 4544.
55. N. A. Choudhury, R. K. Raman, S. Sampath, A. K. Shukla, *J. Power Sources* **143** (2005) 1.
56. B. H. Liu, Z. P. Li, S.Suda, *J. Power Source* **175** (2008) 226.
57. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *J. Power Sources* **185** (2008) 1257.
58. B.H. Liu, Z.P. Li, S. Suda, *J. Electrochem. Soc.***150** (2003) A398.
59. N. A. Choudhury, J. Ma, Y. Sahai, *J. Power Sources* **210** (2012) 358.
60. B. H. Liu, Z. P. Li, S. Suda, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3097.
61. G. Behmenyar, A.N. Akin, *J Power Sources* **249** (2014) 239.
62. M. G. Hosseini, M. Abdolmaleki, *Int.J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 5449.
63. D.M. Santos, C.A.C. Sequeira, *ECS Trans.* **16** (2009) 123.
64. H. Qin, Z. Liu, S. Lao, J. Zhu, Z. Li, *J. Power Sources***195** (2010) 3124.
65. H. Cheng, K. Scott, K. Lovell, *Fuel Cells* **6** (2006) 367.
66. Y. G. Wang, Y. Y.Xia,*Electrochem. Commun.***8** (2006) 1775.
67. H. Cheng, K. Scott, *J. Electroanal. Chem.* **596** (2006) 117.
68. J. Ma, Y. Liu, P. Zhang, J. Wang, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 100.J. Ma, J. Wang, Y. Liu, *J. Power Sources***172** (2007) 220.
69. J. Ma, Y. Liu, P. Zhang, J. Wang, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 100.

- 
70. H. Y. Qin, Z. X. Liu, W.X. Yin, J. K. Zhu, Z. P. Li, *J. Power Sources* **185** (2008) 909.
71. J. Ma, Y. Liu, Y. Liu, Y. Yan, P. Zhang, *Fuel Cells* **8** (2008) 394.
72. R. K. Raman, A. K. Shukla, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 1157.
73. H. Cheng, K. Scott, *J. Power Sources* **160** (2006) 407.
74. B. H. Liu, Z. P. Li, K. Arai, S. Suda, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3719.
75. C. Ponce de León, F. C. Walsh, A. Rose, J. B. Lakeman, D. J. Browning, R. W. Reeve, *J. Power Sources* **164** (2007) 441.
76. K. T. Park, U. H. Jung, S. U. Jeong, S. H. Kim, *J. Power Sources* **162** (2006) 192.
77. A. Verma, A. K. Jha, S. Basu, *J. Power Sources* **141** (2005) 30.
78. J. Ma, N.A. Choudhury, Y. Sahai, R.G. Buchheit, *Fuel Cells* **11** (2011) 603.
79. H. Cheng, K. Scott, K. V. Lovell, J. A. Horsfall, S. C. Waring, *J. Membr. Sci.* **288** (2007) 168.
80. N. Luo, G. H. Miley, R. Gimlin, R. Burton, *J. Propulsion Power* **24** (2008) 583.
81. R. K. Raman, N. A. Choudhury A. K. Shukla, *Electrochem. Solid–State Lett.* **7** (2004) A488.
82. L. Gu, N. Luo, G. H. Miley, *J. Power Sources* **173** (2007) 77.
83. N. Luo, G. H. Miley, K. J. Kim, R. Burton, X. Huang, *J. Power Sources* **185** (2008) 685.
84. J. H. Kim, H. S. Kim, Y. M. Kang, M. S. Song, S. Rajendran, S. C. Han, D. H. Jung, J. Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A1039.
85. N. Duteanu, G. Vlachogiannopoulos, M. R. Shivhare, E. H. Yu, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.* **37** (2007) 1085.
86. J. A. Gardiner, J. W. Collat, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1692.
87. B. H. Liu, J. Q. Yang, Z. P. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 9436.
88. J. I. Martins, M. C. Nunes, R. Koch, L. Martins, M. Bazzaoui, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 6443.
89. C. A. C. Sequeira, T. C. Pardal, D. M. F. Santos, J. A. Condeço, M. W. Franco, M. C. Gonçalves, *ECS Trans.* **3** (2007) 37.
90. E. Antolini, J. R. C. Salgado, E. R. Gonzales, *J. Electroanal. Chem.* **580** (2005) 145.
91. D. M. F. Santos, B. Šljukić, C. A. C. Sequeira, D. Macciò, A. Saccone, J. L. Figueiredo, *Energy* **50** (2013) 486.
-

- 
92. D. Macciò, F. Rosalbino, A. Saccone, S. Delfino, *J. Alloys Compd.* **391** (2005) 60.
  93. N. Gavrilov, I. A. Pašti, M. Vujković, J. Travas–Sejdić, G. Ćirić–Marjanović, S. V. Mentus, *Carbon* **50** (2012) 3915.
  94. A. Janosević, I. Pašti, N. Gavrilov, S. Mentus, J. Krstić, M. Mitrić, J. Travas–Sejdić, G. Ćirić–Marjanović, *Micropor. Mesopor. Mater.* **152** (2012) 50.
  95. J. Q. Yang, B. H. Liu and S. Wu, *J. Power Source* **194**(2009)824.
  96. K. Jukk, N. Alexeyeva, C. Johans, K. Kontturi, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **666** (2012)67.
  97. I. Stoševski , J. Krstić, J. Milikić. B. Šljukić, Z. Kačarević–Popović, S. Mentus, Š. Miljani, *Energy* **101** (2016) 79.
  98. S. Papadimitriou, A. Tegou, E. Pavlidou, E. Valova, S. Armyanov, G. Kokkinidis, S. Sotiroopoulos, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 6559.
  99. K. Shimazu, D. Weisshaar, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **223** (1987) 223.
  100. Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* **120** (1973) 739.
  101. O. A. Sadik, H. Xu, A. Sargent, *J. Electroanal. Chem.* **583** (2005) 167.
  102. H. Dong, E. Feng, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, C. Cha, *J. Phys. Chem. B* **109** (2009) 10896.
  103. B. H. Liu, S. Suda, *J. Alloys Compds.* **454** (2008) 280.
  104. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
  105. W. Haijun, W. Cheng, L. Zhixiang, M. Zongqiang, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 2648.
  106. J. A. Gardiner, J. W. Collat, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1208.
  107. B. H. Liu, J. Q. Yang, Z. P. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 9436.
  108. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6775.
  109. J. I. Martins, M. C. Nunes, *J. Power Sources* **175** (2008) 244.
  110. H. Cheng, K. Scott, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3429.
  111. A. Tegou, S. Papadimitriou, I. Mintsouli, S. Armyanov, E. Valova, G. Kokkinidis, S. Sotiroopoulos, *Catal. Today* **170** (2011) 126.
  112. A. L. Morais, J. R. C. Salgado, B. Šljukić, D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 14143.
-

113. A. Tegou, S. Papadimitriou, G. Kokkinidis, S. Sotiropoulos, *J. Solid State Electrochem.* **14** (2010) 175.
114. R. Yi, R. Shi, G. Gao, N. Zhang, X. Cui, Y. He, X. Liu, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1222.
115. X. Yang, F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* **36** (2011) 1984.
116. E. L. Gyenge, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 965.
117. J. I. Martins, M. C. Nunes, R. Koch, L. Martins, M. Bazzouai, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 6443.
118. H. Cheng, K. Scott, *J. Power Sources* **160** (2006) 407.
119. D. M. F. Santos, P. G. Saturnino, R. F. M. Lobo, C. A. C. Sequeira, *J. Power Sources* **208** (2012) 131.
120. D. M. F. Santos, C. A. C. Sequeira, *J. Electroanal. Chem.* **627** (2009) 1.
121. U. B. Demirci, *J. Power Sources* **169** (2007) 239.
122. D. M. F. Santos, P.G. Saturnino, D. Maccio, A. Saccone, C.A.C. Sequeira, *Catal. Today* **170** (2011) 134.
123. K. Wang, J. Lu, L. Zhuang, *J. Electroanal. Chem.* **585** (2005) 191.
124. M. M. Jakšić, *Int. J. Hydrogen Energy* **12** (1987) 727.
125. M. M. Jakšić, *Int. J. Hydrogen Energy* **11** (1986) 519.
126. D. S. P. Cardoso, L. Amaral, D. M. F. Santos, B. Šljukić, C. A. C. Sequeira, D. Macciò, and A. Saccone, *Int. J. Hydrogen Energy* **40** (2015) 4295.
127. H. Okamoto, *Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International: Materials Park, Ohio, 2000.
128. B. P. Villars and K. Cenzual, Pearson's Crystal Data. Crystal Structure Database for Inorganic Compounds 2013/2014, ASM International: Materials Park, Ohio, 2013.
129. M. V. Tsionskii and M. V. Ivanov, *Russ. J. Electrochem.* **257** (1989) 64.
130. D. M. F. Santos, B. Šljukić, L. Amaral, D. Macciò, A. Saccone and C. A. C. Sequeira, *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) F594.
131. H. Dong, R. Feng, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, and C. Cha, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 10896.

- 
132. S.-M. Lee, J.-H. Kim, H.-H Lee, P. S. Lee, and J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **149(5)** (2002) A603.
133. K. Wang, J. Lu, and L. Zhuang, *J. Phys. Chem. C.* **111** (2007) 7456.
134. M. G. Hosseini, M. Abdolmaleki, and S. Ashrafpoor, *Chin. J. Catal.* **33** (2012) 1817.
135. I. Merino-Jimenez, C. Ponce-de-León, A. A. Shah, and F. C. Walsh, *J. Power Sources* **219** (2012)339.
136. J. Ma, N. A. Choudhury, and Y. Sahai, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **14** (2010) 183.
137. F. Yang, K. Cheng, Y. Mo, L. Yu, J. Yin, G. Wang and D. Cao, *J. Power Sources* **217**(2012) 562.
138. S. Mentus, A. Abu Rabi and D. Jašin, *Electrochim Acta* **60**(2012) 174.
139. N. Gavrilov, I. A. Pašti, M. Vujković, J. Travas-Sejdic, G. Ćirić-Marjanović, S. V. Mentus, *Carbon* **5**(2012) 3915.
140. S. M. Senthil Kumar, J. S. Herrero, S. Irusta, K. Scott, *J. Electroanal. Chem.***647** (2010) 211.
141. M. Pasqualetti, P.-Y. Olu, M. Chatenet, F. H. B. Lima, *ACS Catalysis* **5** (2015) 2778.
142. G. I. Lacconi, S. Gioda, V. Macagno, *Electrochim. Acta* **30** (1985) 211.
143. E. R. Savinova, D. Zemlyanov, B. Pettinger, A.Scheybal, R. Schlögl, K. Doblhofer, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 175.
144. B. M. Jovic, V. D. Jovic, G. R. Stafford, *Electrochem. Commun.***1** (1999) 247.
145. E. Sanli, H. Çelikkan, B. Zühtü Uysal, M. L. Aksu, *Int. J. Hydrogen Energy.* **31** (2006) 1920.
146. B. M. Jovic, V. M. Chatenet, F. Micoud, I. Roche, E. Chainet, *Electrochim. Acta.* **51** (2006) 5459.
147. N. M. Blizanac, B B; Ross, Philip N; Marković, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 4735.
148. P. Krishnan, T. H. Yang, S. G. Advani, A. K. Prasad, *J. Power Sources.***182** (2008) 106.
149. A. M. Pasqualetti, P.-Y. Olu, M. Chatenet, F. H. B. Lima, *ACS Catal.* **5 (5)** (2015) 2778.
-



## **7. PRILOZI**

## 7.1. Biografija autora

Jadranka Milikić je rođena u 09.10.1987. godine u Prijepolju.

### Obrazovanje:

**Doktorske studije**, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu 2012 –

**Master studije**, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu 2011 – 2012

Tema Master rada: *Primena katalizatora na bazi mangan dioksida u direktnim borhidridnim gorivnim ćelijama*

**Osnovne studije**, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu 2006 – 2011

Tema Završnog rada : *Redukcija kiseonika na elektrodama na bazi oksida metala*

**Srednja** Medicinska škola “Beograd”, Beograd 2002 – 2006

### Istraživačko iskustvo:

- Učesnik na projektu bilateralne saradnje Srbija – Portugal »Oksidi prelaznih metala kao elektrodni materijali za litijum jonske baterije«, jan. 2012 – dec. 2014
- Volonter na projektu br. III45014 »Litijum–jon baterije i gorivne ćelije: istraživanje i razvoj«, Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, sept. 2012 –
- Volonter na projektu br. III45004 Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, nov. 2013 – april 2014

### Bibliografija

#### *Radovi u međunarodnim časopisima izuzetne vrednosti (M<sub>21A</sub>):*

1. Biljana Šljukić, **Jadranka Milikić**, Diogo M.F. Santos, César A.C. Sequeira, Daniele Macciò, Adriana Saccone, *Electrocatalytic Performance of Pt–Dy Alloys for Direct Borohydride Fuel Cells*, Journal of Power Sources 272 (2014) 335 – 343.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.080>

IF(2014) 6.227

**Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M<sub>21</sub>):**

2. **Jadranka Milikić**, Gordana Ćirić–Marjanović, Slavko Mentus, Diogo M. F. Santos, César A. C. Sequeira, Biljana Šljukić, *Pd/c–PANI electrocatalysts for direct borohydride fuel cells*, *Electrochimica Acta* 213 (2016) 298–306.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.109> IF(2015) 4.803
3. Ivan Stosevski, Jelena Krstić, **Jadranka Milikić**, Biljana Šljukić, Zorica Kacarević Popović, Slavko Mentus, ZKEpanMiljanić, *Radiolitically synthesized nano Ag/C catalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation reactions in alkaline media, for potential applications in fuel cells*, *Energy* 101 (2016) 79–90.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.02.003> IF(2015) 4.292
4. Diogo M. F. Santos, Biljana Šljukić, Luis Amaral, **Jadranka Milikić**, César A. C. Sequeira, Daniel Macciò, Adriana Saccone, *Nickel–rare earth electrodes for sodium borohydride electrooxidation*, *Electrochimica Acta* 190 (2016) 1050–1056.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.218> IF(2015) 4.803
5. Biljana Šljukić, **Jadranka Milikić**, Diogo F. M. Santos, Cesar A. C. Sequeira, *Carbon–Supported Pt<sub>x</sub>M<sub>y</sub> Electrocatalysts for Borohydride Oxidation*, *Electrochimica Acta* 107 (2013) 577–583.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.040> IF(2013) 4.086

**Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M<sub>22</sub>):**

1. **Jadranka Milikić**, Nevena Markičević, Aleksandar Jović, Radmila Hercigonja, Biljana Šljukić, *Glass–like carbon, pyrolytic graphite or nanostructured carbon for electrochemical sensing of bismuth ion*, *Processing and Application of Ceramics* 10(2) (2016) 87–95.  
<http://dx.doi.org/10.2298/PAC1602087M> IF(2015) 0.994

**Zbornici sa međunarodnih naučnih skupova****Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M<sub>33</sub>)**

1. Biljana Šljukić, **Jadranka Milikić**, Diogo M. F. Santos, César A. C. Sequeira, *Alternative, non–Pt electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction* *Physical Chemistry* 2012, September 24–28, 2012. Belgrade, Serbia, The Book of Abstracts, proceeding Volume I p. 327–329.

**Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M<sub>34</sub>)**

1. Biljana Šljukić, **Jadranka Milikić**, Diogo M. F. Santos and César A. C. Sequeira, *Palladium–based electrocatalysts for direct borohydride fuel cells*, EHEC 2014 – European Hydrogen Energy Conference, P–184, Seville, Spain, March 12–14, 2014.

2. Biljana Šljukić, **Jadranka Milikić**, Diogo M.F. Santos and César A. C. Sequeira, *Rotating disc electrode study of the borohydride oxidation at Pt electrocatalysts*, HYCELTEC 2013: IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Estoril, Portugal, June 26–28 2013.

**Прилог 1.**

**Изјава о ауторству**

Потписана Јадранка Миликић

број индекса 2012/0315

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

**Електрокаталитички материјали за оксидацију борхидрида**

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 12.09.2016.

\_\_\_\_\_

**Прилог 2.**

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Јадранка Миликић

Број индекса 2012/0315

Студијски програм Докторске студије

Наслов рада **Електрокаталитички материјали за оксидацију борхидрида**

Ментор доцент др Биљана Шљукић Паунковић, Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду

Потписана Јадранка Миликић

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 12.09.2016.

**Прилог 3.****Изјава о коришћењу**

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

**Електрокаталигички материјали за оксидацију борхидрида,** која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала 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 одлучила.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
- 6. Ауторство – делити под истим условима**

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

**Потпис докторанда**

У Београду, 12.09.2016.