

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Sladana Lj. Maslovara

**Uticaj trokomponentnih jonskih aktivatora na
povećanje energetske efikasnosti alkalnog
elektrolizera**

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Sladana Lj. Maslovara

**Influence of ternary ionic activators in the
improvement of energy efficiency of alkaline
electrolyzer**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Mentor:

Prof. Dr Mirjana Kijevčanin,

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Dr Milica Marčeta Kaninski,

viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

Članovi komisije:

Dr Vladimir Nikolić,

viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

Dr Gvozden Tasić,

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

Prof. Dr Ivona Radović,

vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Doktorska disertacija pod nazivom " Uticaj trokomponentnih jonskih aktivatora na povećanje energetske efikasnosti alkalnog elektrolizera" urađena je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za Nuklearne nauke "Vinča", Univerziteta u Beogradu. Ova doktorska disertacija je uspešno završena pod rukovodstvom dr Milice Marčete Kaninski u okviru projekta "Vodonična energija-razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije", broj projekta 172045, i profesorke dr Mirjane Kijevčanin sa katedre Hemijskog-procesnog inženjerstva, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Veliki zahvalnost dugujem mentorki dr Milici Marčeti Kaninski na podršci i korisnim savetima u osmišljavanju i realizaciji rada na doktorskoj disertaciji. Pre svega bih htela da napomenem da me je upravo dr Milica Marčeta Kaninski i njena nepresušna energija uvela u svet nauke i da sam zahvaljujući njoj puno postigla u svom profesionalnom razvoju.

Zahvaljujem se mentorki profesorki dr Mirjani Kijevčanin na usmeravanju i pomoći tokom zajedničke saradnje dugi niz godina kao i na veoma korisnim savetima tokom pisanja doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Vladimiru Nikoliću na nesebičnom razumevanju i usmeravanju kroz rad kako bi doktorska disertacija bila što kvalitetnija. Tumačenje rezultata i diskusija je bila od velike pomoći u svakom trenutku.

Dr Gvozdeni Tasiću se zahvaljujem na formulisanju teme i osmišljavanju koncepta doktorske disertacije.

Zahvaljujem se profesorki dr Ivoni Radović na dragocnim savetima i uspešnoj divnoj saradnji koju imamo još od mojih prvih studenskih dana.

Veliku podršku i razumevanje sam imala od divnog kolektiva grupe za Vodoničnu energiju kao i od svih kolega iz Laboratorije za fizičku hemiju. Htela bih da izdvojim nesebično zalaganje kolege Petra Lauševića na pomoći u laboratoriji.

Najveći zahvalnost dugujem mojoj porodici na ljubavi i razumevanju koju su mi pružali sve vreme tokom rada na doktorskoj disertaciji. Bez vaše podrške ništa ne bi bilo lako tako da sam srećna što ste bili uz mene da ostvarim svoj san.

Uticaj trokomponentnih jonskih aktivatora na povećanje energetske efikasnosti alkalnog elektrolizera

Rezime

Koncept koji se uobičajeno naziva *vodonična energija*, svodi se na primenu vodonika kao medijuma za manipulaciju energijom (proizvodnja, skladištenje, transport, primena). Najintenzivnije izučavana elektrodna reakcija, kako sa teorijskog, danas sve više i sa praktičnog aspekta, je reakcija dobijanja vodonika. Najperspektivniji način dobijanja vodonika na ovom stupnju razvoja tehnike predstavlja elektroliza vode, a debalans između termodinamički neophodnog minimuma energetske ulaganja i stvarne potrošnje pri konačnim intenzitetima (gustinama struje), moguće je smanjiti jedino elektrokatalizom i razvojem elektrokatalizatora.

Posebna pažnja u procesnoj industriji posvećena je procesu alkalne elektrolize i pregledu komercijalno dostupnih alkalnih elektrolizera i načinima povećanja energetske efikasnosti pri proizvodnji vodonika, korišćenjem jonskih aktivatora ali i ponovnim korišćenjem toplote dobijene u proizvodnom procesu i sprečavanjem toplotnih gubitaka za vreme procesa u smislu korišćenja sistema za rekuperaciju otpadne toplote prilikom projektovanja razvijenih industrijskih elektrolitičkih sistema.

Najbitniji deo disertacije pratiće proces *in situ* aktivacije kojim se može postići značajno smanjenje potrošnje energije u procesu alkalne elektrolize. *In situ* aktivacija se postiže rastvaranjem odabrane kombinacije kompleksa d-metala direktno u elektrolitu tokom procesa proizvodnje vodonika.

Polazne hipoteze su bazirane na Brojerovoj teoriji intermetalnih veza, koja predviđa sinergički efekat na katalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika u kombinaciji d-metala, kao i na *in situ* metodi aktivacije alkalne elektrolize. Tehnološki napredak u domenu elektrodnih materijala i novih katalizatora, kao i primena najnovijih dostignuća elektrohemijske katalize, doveli su do značajnog poboljšanja karakteristika elektrolizera i njihove sve masovnije primene. Kako bi se povećala efikasnost ovog procesa, akcent je stavljen na razvoj novih elektrokatalitičkih materijala čijom bi se upotrebom smanjio nadnapon na elektrodama.

U okviru ove doktorske disertacije su ispitivane mogućnosti uštede energije prilikom elektrolitičkog dobijanja vodonika u alkalnim elektrolizerima. Ispitivanja su rađena korišćenjem različitih kombinacija trokomponentnih jonskih aktivatora na bazi nikla, kobalta, cinka, molibdena i bakra, dodatih direktno u standardni elektrolit, 6M KOH.

Nastali depoziti na katodi pokazuju veću aktivnost u odnosu na pojedinačne metale, koji su se pokazali kao najbolji katalizatori za ovu reakciju. Elektroodne prevlake dobijene *in situ* taloženjem trokomponentnih sistema pokazuju veću aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika u odnosu na čiste elektrode od nikla i nerđajućeg čelika, a utvrđeno je i da aktivnost ovih elektroda zavisi od koncentracije elektroaktivnih vrsta, gustina struje taloženja i temperatura. Upotreba jonskih aktivatora smanjuje potrošnju energije po jedinici mase izdvojenog vodonika za oko 18% u poređenju sa sistemom koji nije aktiviran. Efikasnost procesa elektrolize na primenjenoj gustini struje od 0.1 Acm^{-2} iznosi oko 75%.

Primenom matematičkog modela rađenog na osnovu Ullebergovih jednačina postignuto je bolje razumevanje smanjenja napona usled poboljšane katalitičke aktivnosti dobijenih elektroda nakon *in situ* dodatka jonskih aktivatora. Kombinacijom rezultata dobijenih modelom i eksperimentalnim putem pokazano je da se ovaj model može primeniti u predviđanju ponašanja napona elektrolitičke ćelije pri različitim strujama i temperaturama. Zavisnost napona od primenjene struje u prisustvu i bez jonskih aktivatora rađena je u opsegu temperatura 298-343K na atmosferskom pritisku.

Ključne reči: vodonik, alkalna elektroliza, *in situ* aktivacija, trokomponentni jonski aktivatori, energetska efikasnost, modelovanje elektrolizera.

Naučna oblast: **TEHNOLOŠKO INŽENJERSTVO**

Uža naučna oblast: **HEMIJSKO INŽENJERSTVO**

UDK broj: **544.354-128:544.431.122:544.15:544.642.076.2**

Influence of ternary ionic activators in the improvement of energy efficiency of alkaline electrolyzer

Abstract

Concept which is commonly known as hydrogen energy, comprises use of hydrogen as the medium for energy management (production, storage, transport, application). Most widely studied electrode reaction from the theoretical and practical aspect is hydrogen evolution reaction (HER). Water electrolysis is among the most perspective methods at this point of technical development. Further improvement of efficacy and cost reduction is possible only through development of electrocatalysts.

Special attention in process industry is paid to the process of alkaline hydrogen production, as well as the overview of commercially available alkaline electrolyzers and the methods of energy efficiency improvement in hydrogen production. It is mainly achieved by use of ionic activators and the re-use of energy inside the system, with maximal reduction of losses.

The most important part of dissertation considers in situ activation process, which contributes to a significant reduction of energy consumption in the process of alkaline electrolysis. *In situ* activation is achieved through dissolution of combination of selected d-metal complexes, directly in the electrolyte, during the process of hydrogen production.

Initial prepositions are based on Brewer's theory of inter-metal bonds, which predicts a synergetic effect on catalytic activity for HER when combining d-metals, as well as on in situ activation method in alkaline electrolysis. Technological advance in the domain of electrode materials and novel electrocatalysts, as well as their application in most recent advances of electrochemical catalysis, has contributed to the significant improvement of characteristics of electrolyzers, and their increasing application. In order to improve efficiency of this process, a particular attention was paid to the development of novel electrocatalytic materials, enabling reduction of overvoltage on the cathode.

In this dissertation possibilities of energy saving during electrolytic hydrogen production in alkaline electrolyzers have been investigated.

Different combinations of ternary ionic activators based on nickel, cobalt, zinc, molybdenum and copper, added directly to the standard electrolyte (6M KOH), were investigated.

Obtained deposits on the cathode show improved activity referred to basic electrode materials, which are known and widely used as the best catalysts for this reaction.

Electrode deposition material on cathode after *in situ* added ternary ionic activators found improvement of HER activity compared to standard electrolyte on nickel and stainless steel electrode and catalytic activity is a function of concentration of complex d-metals, current density and temperature.

Results showed that the reduction in energy consumption using ternary ionic activator was about 18%, compared to non activated system. Energy efficiencies of the electrolyzer with activated system were found about 75% on the 0.1 A cm^{-2} applied current density.

For the better understanding of the evaluated improvement of catalytic activity upon *in situ* addition of NiCoMo ionic activators into 6M KOH solution, we applied the mathematical model according to Ulleberg on the experimental results obtained using described alkaline electrolyser in the absence and presence of selected ionic activators. The dependence of voltage of the cell with and without ionic activators was recorded as the function of the specified current density in the temperature ranges from 298–343K at the atmospheric pressure.

Keywords: hydrogen, alkaline electrolysis, *in situ* activation, ternary ionic activators, energy efficiency, modeling of alkaline electrolyser.

Scientific area: **TECHNOLOGICAL ENGINEERING**

Research field: **CHEMICAL ENGINEERING**

UDC number: **544.354-128:544.431.122:544.15:544.642.076.2**

Sadržaj:

1. Uvod	1
2. Analiza proizvodnih procesa dobijanja vodonika	8
2.1. Dobijanje vodonika.....	9
2.2. Elektroliza vode	12
2.3. Tipovi elektrolizera	15
2.4. Alkalni elektrolizeri	18
3. Teorijske osnove elektrolitičkih reakcija	24
3.1. Zakoni elektrolize	25
3.2. Termodinamika procesa	27
3.3. Energetska efikansnost.....	30
3.4. Elektroadni materijali	31
3.5. Elektrokataliza	32
3.6. In situ aktivacija	36
3.7. Mehanizam i kinetika reakcije izdvajanja vodonika.....	37
3.8. Tafelova analiza	39
3.9. Elektrohemijska impedansna spektroskopija	40
4. Eksperimentalni deo	47
4.1. Sastav jonskih aktivatora	48
4.2. Elektrolitičke ćelije	49
4.3. Elektrohemijski model alkalnog elektrolizera	58
4.4. Uvećanje razmera elektrolitičke ćelije	60
5. Rezultati i diskucija	62
5.1. Elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja	63
5.2. Analiza potrošnje energije u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2	94
5.3. Laboratorijski elektrolizer	98

5.4. Termodinamička analiza i modelovanje laboratorijskog alkalnog elektrolizera.....	118
5.5. Mogućnosti integrisanja razmenjivača toplote u proces proizvodnje vodonika.....	121
5.6. Korelacija trendova katalitičke aktivnosti trokomponentnih aktivatora sa sopstvenim svojstvima materijala –fundamentalni aspekt.....	125
6. Zaključak	129
7.Literatura.....	133
8. Prilozi	140

1. UVOD

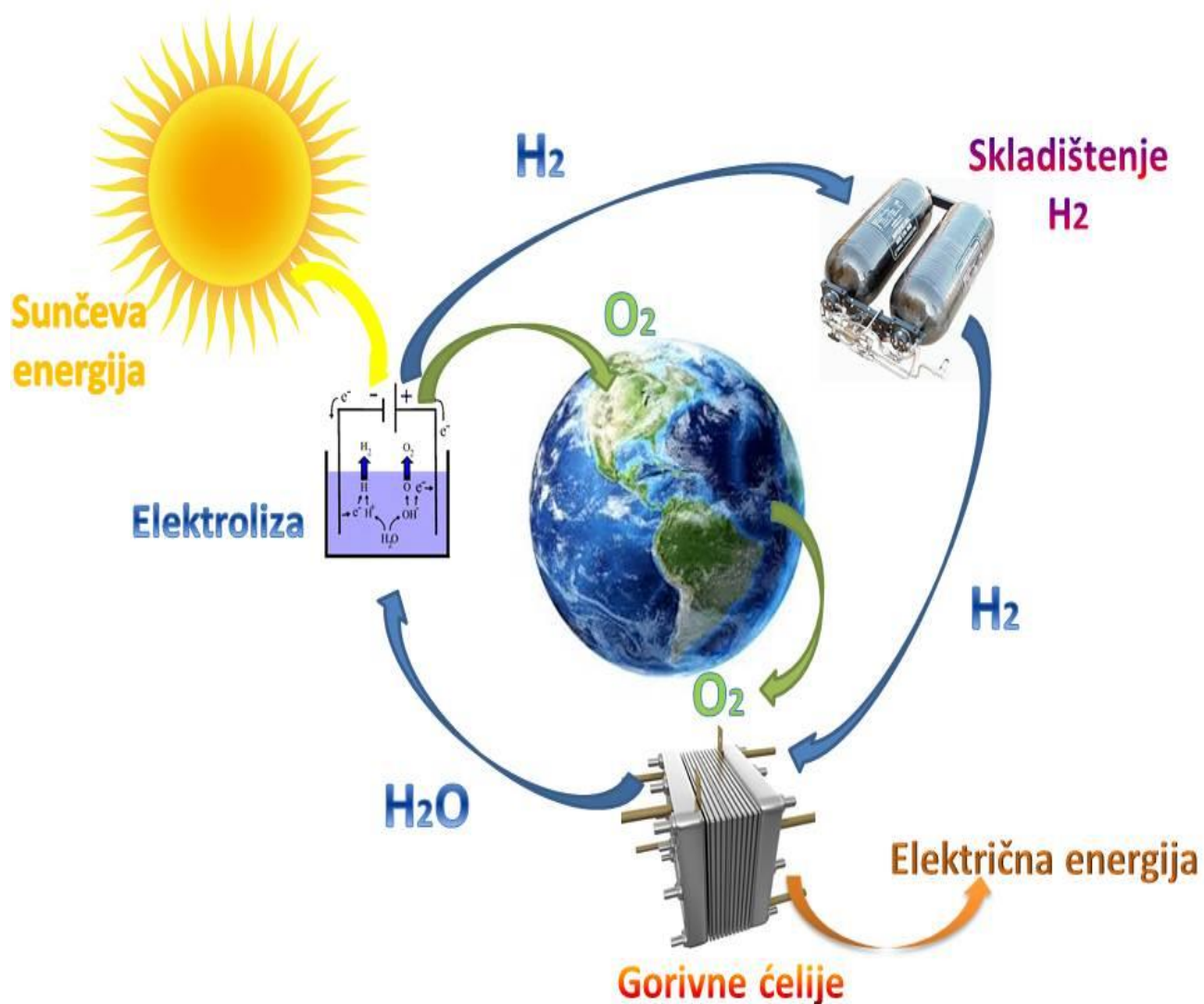
Rastuće energetske potrebe predstavljaju globalni problem održivog razvoja svih zemalja u svetu, pa se time dovodi u pitanje budućnost proizvodnje energije i raspoloživost prirodnih resursa. Fosilna goriva, kao najzastupljeniji izvor energije, su skoro iscrpljena, što se manifestuje i u njihovoj rastućoj ekonomskoj vrednosti. Ozbiljan problem predstavlja i ekološki aspekt energetike – opasnost efekata staklene bašte i globalnog zagrevanja po životnu sredinu su velikim delom posledice rada današnjih energetskih postrojenja. Smatra se da će emisija CO₂ da poraste u proseku 1.5% na godišnjem nivou ako se nastavi sa masovnim korišćenjem fosilnih goriva. Samim tim, povećavanjem koncentracije CO₂ u atmosferi, ekološke posledice su neminovne, što rezultira klimatskim disbalansom. Osnovni pristup rešavanju ovih pitanja je prelazak na iskorišćavanje obnovljivih izvora energije. Budućnost ekonomije zasnovane na vodoniku u velikoj meri zavisi od cene vodonika na svetskom tržištu, odnosno pre svega od njegove jeftine, efikasne i dovoljno brze proizvodnje ^(1,2).

Osnovni pristup rešavanju ovih pitanja je prelazak na korišćenje obnovljivih izvora energije. Ovi izvori energije javljaju se kao energija vode, Sunca, vetra, biomase, i geotermalne toplote. Prema podacima IEA (International Energy Agency), oko 17.9% proizvedene električne energije u svetu potiče od obnovljivih izvora energije, od kojih skoro 90% iz hidroenergije ⁽³⁾. Da bi alternativni izvori energije mogli da zadovolje znatan deo potrebe za energijom, neophodno je pronaći pogodan, transformisan oblik energije koji mora biti takav da se lako i efikasno može skladištiti, kako bi energiju stavili na raspolaganje potrošačima ⁽⁴⁾.

Vodonik se smatra gorivom budućnosti, a razvoj tehnologija manipulacije energijom sadržanom u vodoniku je poslednjih decenija jedan od globalnih načina održivog razvoja ^(5,6). Ekonomija zasnovana na vodoniku je relativno mlada oblast koja se istražuje poslednjih decenija.

U budućim energetske sistemima vremenski zavisna devijacija između energije i potražnje za istom, se očekuje usled primene obnovljivih izvora energije ⁽⁷⁾. Upotrebom energije Sunca, vetra, talasa dobija se električna energija i višak dobijene energije se može iskoristiti u procesu elektrolize vode za efikasno dobijanje vodonika.

Dobijeni vodonik se dalje može koristiti direktno kao gorivo kod gorivnih ćelija ili se može skladištiti i koristiti u zavisnosti od potreba ⁽⁸⁾. Ciklus kruženja energije prilikom korišćenja obnovljivih izvora energije, elektrolizera i gorivnih ćelija, prikazan je na Slici 1.



Slika 1. Ciklus kruženja energije vodonika

Postrojenja za dobijanje električne energije iz obnovljivih izvora su daleko manjeg kapaciteta od onih što koriste fosilna goriva. Međutim, pošto se akcenat stavlja na ekonomičnost i na očuvanje životne sredine, sve više se radi na optimizaciji troškova i budućim projektima koji će obezbediti dobijanje zelene električne energije⁽⁹⁾. Gorivo koje se može skladištiti i transportovati, koje se lako pretvara u korisne oblike energije, toplotnu energiju, električnu energiju i mehanički rad, a da pri tom ne zagađuje životnu sredinu je vodonik.

Ekonomija zasnovana na vodoniku se bazira na sledećim stavkama:

- proizvodnja vodonika se može ostvariti iz gotovo svih obnovljivih izvora;
- proizvodnja može biti na centralnom ili lokalnom nivou;

- njegovo korišćenje nije štetno za životnu sredinu;
- trajni energetski sastav bez obzira na izvor energije kojim je dobijen.

Svetska ekonomija trenutno troši oko 42 miliona tona vodonika na godišnjem nivou. Oko 60% od toga se koristi kao sirovina za proizvodnju amonijaka, koji se kasnije upotrebljava kao đubrivo. Rafinerije nafte troše oko 23% vodonika u svojim procesima, dok se ostatak koristi u proizvodnji metanola, hemijskim i metaluškim procesima. Vodeće države poput Sjedinjenih Američkih Država proizvode i do 9 miliona tona vodonika godišnje. Upotreba vodonika na industrijskom tržištu danas ima dosta konkurenata kao što su ugalj i nafta. Takođe, električna energija dobijena posredstvom energije vodonika kao medijuma se naziva zelena struja i daleko se više vrednuje od one dobijene korišćenjem fosilnih goriva kao sirovina^(10,11).

Vodonik je najrasprostranjeniji element uzimajući u obzir čitav Svemir. Po broju atoma u Zemljinoj kori vodonik je treći element, odmah posle kiseonika i silicijuma. On je biogeni element jer ulazi u sastav jedinjenja poput vode, kiselina, baza i kao i u većine organskih jedinjenja. Vodonik se u svom elementarnom obliku ne može naći na zemlji, već se mora proizvoditi. Jedino se njegov elementarni oblik može naći kao sastavni deo vulkanskih gasova i u najvišim slojevima atmosfere⁽¹²⁾.

Vodonik je najjednostavniji element periodnog sistema elementa. Zbog svojih specifičnih osobina se ne može svrstati ni u jednu grupu periodnog sistema elemenata. U prvu grupu se može svrstati jer ima $1s$ elektron i gradi katjon H^+ , ali s druge strane nije metal i ne reaguje sa vodom. U sedamnaestu grupu se može svrstati jer je nemetal i gradi dvoatomni molekul, ali isto tako nije naročito reaktivan i retko gradi anjon H^- . Na specifičnost vodonika ukazuje i vrednost elektronegativnosti koja je veća od vrednosti kod alkalnih metala, a ipak manja od vrednosti kod halogenih elemenata. Otkrio ga je britanski naučnik Henri Kevendiš (eng. Henry Cavendish) 1766. godine. Redni broj vodonika je 1. U jezgru njegovog atoma je jedan proton, a u energetskom omotaču jedan elektron koji se nalazi na $1s$ podnivou⁽⁴⁾.

Glavna fizičko- hemijska svojstva vodonika su prikazana u Tabeli 1.

Tabela 1. Fizičko - hemijska svojstva vodonika

Svojstvo	Vrednost
Simbol	H
Atomski broj	1
Relativna atomska masa	1.00794
Gustina (g/dm^3) na 0°C i 1,013 bar	0.0899
Tačka topljenja ($^\circ\text{C}$)	-259
Tačka ključanja ($^\circ\text{C}$)	-253
Kritični pritisak (MPa)	1.293
Toplota isparavanja (kJmol^{-1})	0.452
Elektronegativnost	2.2
Afinitet prema elektronu (kJ/mol)	72.8
Valenca	1
Prva energija jonizacije (kJ/mol)	1.312
Brzina zvuka (m/s)	1270
Koeficijent toplotne provodljivosti u odnosu na vazduh	7.3
Indeks prelamanja svetlosti	1.000132

Vodonik sačinjava 57% Sunčeve mase, a ima ga i na Zemlji, gde zauzima deveto mesto po masenom udelu (litosfera + hidrosfera + atmosfera). Danas se 90% vodonika proizvodi i koristi u industriji proizvodnje amonijaka, metanola, ili u rafinerijama nafte, a jedina njegova stalna upotreba kao goriva je za vasijske letelice.

Cilj ove doktorske disertacije je analiza uticaja trokomponentnih jonskih aktivatora dodanih *in situ* u rastvor 6M KOH na reakciju izdvajanja vodonika u alkalnim elektrolizerima. Kombinacijom kompleksnih jedinjenja dva d-metala i soli molibdata se očekuje smanjenje utroška energije pri elektrolitičkom procesu dobijanja vodonika do 20%.

Predmet ovog rada je elektrohemijska analiza dobijenih prevlaka koje su nastale na katodi nakon elektrolitičkog procesa i njihov uticaj na efikasnost celokupnog sistema. Praćene su promene razlika potencijala na elektrodi u elektrolitičkoj ćeliji pri različitim strujama i temperaturama primenom *in situ* dodanih jonskih aktivatora na bazi kompleksa nikla, kobalta, cinka i bakra u sinergiji sa soli molibdena na elektrodama od nikla i nerđajućeg čelika. Proučavan je mehanizam reakcije izdvajanja vodonika na elektrodama u prisustvu jonskih aktivatora i analiziran je njihov elektrokatalitički efekat. Nastali depoziti su pokazali veću aktivnost u odnosu na pojedinačne metale. Morfološke promene na elektrodama su ispitivane skenirajućom elektronskom mikroskopijom i profilometrijom. Nastale promene u elektrolitu za vreme i nakon elektrolitičkog procesa su praćene UV-VIS spektrofotometrijom.

Promenom geometrije ćelija, povećanjem površine elektroda i smanjenjem razmaka između elektroda je omogućena nova konstrukcija laboratorijskog alkalnog elektrizera koji radi pri industrijskim uslovima (gustina struje od 0.5 A/cm^2 i temperatura od 343K). Korišćena je komercijalna polimerna membrana i praćen je uticaj jonskih aktivatora na pore unutar membrane. Analizom poprečnog preseka membrane pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije pokazano je da ona nesmetano obavlja svoju jonoizmenjivačku funkciju, čestice jonskog aktivatora ne utiču na popunjavanje unutrašnjih pora i da primenjene visoke gustine struje ne utiču na njenu funkcionalnost.

Razvijanje matematičkog modela rađenog u softverskom paketu MatLab za laboratorijski elektrolizer na osnovu Ullebergovih jednačina i fundamentalnih elektrohemijskih, termodinamičkih i električnih jednačina doprinosi predviđanju naponskih karakteristika ćelije pri različitim strujama i temperaturama. Smatra se da dobijeni matematički model za laboratorijski alkalni elektrolizer treba da prati dobijene eksperimentalne podatke. Analizom termičkog modela prikazan je temperaturni trend u laboratorijskom elektrolizeru usled zadatog napona i temperature. Toplota generisana u sistemu je manja u slučaju korišćenja

jonskih aktivatora na bazi trokomponentnog sistema NiCoMo. Integracijom razmenjivača toplote (pločasto dobošasti i lemljeni razmenjivač toplote) u sistem elektrolitičke proizvodnje vodonika prikazana je mogućnost iskorićenja energije sistema i očuvanja toplote unutar sistema. Kao jedno od rešenja ponuđeno je i korišćenje Rankinovog ciklusa s obzirom da se radi na temperaturama oko 343K kako bi se otpadna toplota dodatno iskoristila.

2. ANALIZA PROIZVODNIH PROCESA
DOBIJANJA VODONIKA

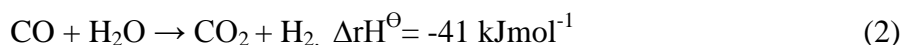
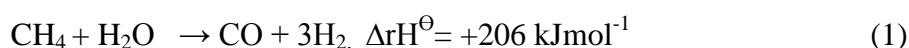
2.1. Dobijanje vodonika

Vodonik se može dobiti na više načina. To uključuje svakako i korišćenje fosilnih resursa kao što je prirodni gas i ugalj, a isto tako se može dobiti i iz obnovljivih izvora energije kao što je biomasa i voda sa pogonom energije vetra, talasa ili pak sunčeve energije. Različite procesne tehnologije su uključene, a to su: hemijska, termo-hemijska, elektrolitička. Svaka od ovih tehnologija je razvijena na drugačiji način i ima svoje prednosti i nedostatke ^(13,14).

Vodonik se može proizvesti iz gotovo svih fosilnih goriva. Kompleksnost procesa svakako varira, ali ovde će biti pomenuti načini dobijanja vodonika iz prirodnog gasa i uglja.

S obzirom da se kao nusproizvod ovih procesa dobija ugljen-dioksid, veliki svetski proizvođači traže način da njegov procenat smanje na najmanji mogući nivo.

Proizvodnja vodonika iz prirodnog gasa se bazira na hemijskim procesima kao što su: reforming metana vodenom parom (eng. steam methane reforming - SMR), parcijalna oksidacija (eng. partial oxidation - POX) i autotermalni reforming (eng. autothermal reforming - ATR) ⁽¹⁵⁾. Razvijeno je još procesa za dobijanje vodonika iz prirodnog gasa, ali pošto nisu još ušli u komercijalne procese, neće biti ni pominjani. Reforming pare metana (SMR) je endotermna reakcija gde dolazi do konverzije metana i vode u vodonik i ugljen-monoksid. Proces se najčešće odigrava na temperaturi od 800°C i pritisku od 3-25 bar. U sledećem stupnju se tretira dobijeni ugljen-monoksid sa još vodene pare pa se dobija nova količina vodonika. Za razliku od prethodne reakcije, ova reakcija se odigrava na nižim temperaturama koje su u opsegu od 400 °C do 500 °C.



Gde je $\Delta_r H^\ominus$ - toplota hemijske reakcije.

Ugljen-dioksid se iz smeše proizvoda ove reakcije uklanja tretmanom kalcijum-oksida, CaO, pri čemu nastaje kalcijum-karbonat, CaCO₃, i ostaje relativno čist vodonik. Vodonik iste čistoće se može dobiti sličnim reakcijama iz nafte i uglja. Međutim, ukoliko je potreban vodonik visoke čistoće, koristi se postupak elektrolize vode ⁽¹⁶⁾.

Parcijalna oksidacija prirodnog gasa, (POX), je proces dobijanja vodonika parcijalnim sagorevanjem metana sa kiseonikom. Ovo je egzotermna reakcija u kojoj dolazi do oslobađanja toplote. Reakcija je prikazana sledećom jednačinom:



Autotermalni reforming, (ATR), je kombinacija predhodna dva procesa, reforminga metana vodenom parom i parcijalne oksidacije. Izlazna temperatura iz reaktora je u opsegu od 950-1100°C, dok je pritisak gasa oko 100 bara ^(17, 18).

Svaki od ovih procesa ima svoje prednosti i nedostatke koji su detaljnije objašnjeni u Tabeli 2.

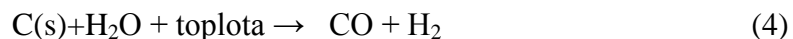
Tabela 2. Osobine tehnološkog procesa dobijanja vodonika iz fosilnih goriva

Tehnološki proces	SMR	ATR/POX
Prednosti	Visoka efikasnost; Smanjena emisija štetnih gasova;	Male dimenzije reaktora; Jednostavni sistemi;
Nedostaci	Kompleksnost sistema; Kvalitet prirodnog gasa mora biti visoke čistoće - utiče na ukupne troškove;	Smanjena efikasnost; Dobijeni vodonik nije visoke čistoće - utiče na ukupne troškove;

Cena dobijenog vodonika dobijenog ovim procesom iznosi 4.5 USD po kilogramu, a energetska efikasnost koju ovaj proces dostiže je 70%. Na svaki kilogram dobijenog vodonika ovaj proces daje 5kg ugljen dioksida ako se kao polazna sirovina koristi prirodni gas ili metan. Metoda dobijanja vodonika iz fosilnih goriva je koncipirana na različitim tehnologijama u zavisnosti od ekonomije vodonika i njegovog tretmana radi daljeg korišćenja.

- Dobijanje vodonika iz uglja

Vodonik se može dobiti iz prirodnog uglja putem procesa gasifikacije. Karakteristična reakcija ovog procesa prikazana je u sledećoj jednačini:



Ovo je isto endotermna reakcija kao i reforming metana vodenom parom. Dobijanje vodonika ovakvim postupkom je dosta komplikovanije u poređenju sa predhodno opisanim postupkom tretiranja prirodnog gasa. Troškovi su dosta visoki, tako da ova metoda nije ekonomski isplativa ^(9,19).

- Biomasa kao sirovina za proizvodnju vodonika

Vodonik se može dobiti i iz obnovljivih izvora energije kao što je biomasa. Dva glavna termohemijska procesa za proizvodnju vodonika iz biomase su piroliza i gasifikacija ⁽²⁰⁾.

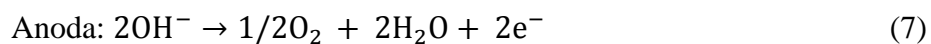
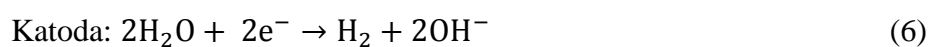
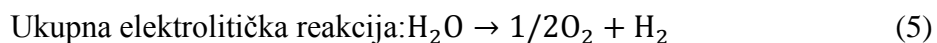
Gasifikacija je termohemijski proces koji se ostvaruje kada se biomasa zagreva u sredini sa smanjenim prisustvom kiseonika i tada dolazi do proizvodnje gasa niske i srednje toplotne vrednosti koji sadrži ugljen-monoksid i vodonik.

U zavisnosti od sadržaja ugljenika, vodonika i karakteristika katalizatora, toplotna vrednost proizvedenog gasa može da varira od 10 do 50% od toplotnih vrednosti prirodnog gasa. Toplotna vrednost nastalog gasa uslovljena je sadržajem ugljen-monoksida i vodonika koji nastaju tokom procesa gasifikacije. Gasifikacija biomase nudi određene prednosti u odnosu na direktno sagorevanje, a posebno je pogodna za aplikacije kao što su visokoeffikasni kotlovi i peći. Proizveden gas se može dalje preraditi što bi omogućilo njegovo korišćenje za pogon mašina kao što su brzohodni klipni motori i turbine ili za mala postrojenja za kombinovanu proizvodnju toplotne i električne energije. Veoma čist gas se može koristiti kao sirovina za hemijske procese ⁽²¹⁻²³⁾.

Veliki deo vodonika, 96%, se dobija iz fosilnih goriva, a ostala 4% iz vode. Metoda dobijanja i proizvodnje vodonika se klasifikuje i razlikuje u zavisnosti od polaznih sirovina. Pokazalo se da reforming metana vodenom parom zauzima 48% proizvodnje vodonika i da je on jedan od najprimenljivijih procesa dobijanja vodonika ^(12,21).

2.2. Elektroliza vode

Važna metoda industrijskog dobijanja vodonika je elektroliza vode. Pošto voda slabo provodi električnu struju, u praksi se kao elektrolit upotrebljavaju vodeni rastvori alkalnih hidroksida. Dobijanje vodonika elektrolizom postiže se prolaskom jednosmerne struje kroz električno kolo koje čine dve elektrode uronjene u odgovarajući vodeni rastvor. Molekul vode se tom prilikom razlaže na kiseonik koji se izdvaja na anodi i vodonik koji se izdvaja na katodi. U sledećim jednačinama prikazana je elektrohemijska reakcija na elektrodama za vreme elektrolize. Elektrohemijske reakcije na elektrodama u alkalnom sistemu su sledeće:



- Istorijski osvrt na proces elektrolize

Principi alkalne elektrolize datiraju 200 godina unazad. Hronološki razvoj ove tehnologije počinje tako što je Alesandro Volta (ital. Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Gerolamo Umberto Volta) 1800. godine izmislio tzv. Voltin elektrostatički stup, predhoni moderner baterije. Entoni Karlis i Vilijam Nikolson (eng. Anthony Carlisle i William Nicholson) su otkrili proces elektrolize, razlaganje molekula vode na vodonik i kiseonik prolaskom struje kroz elektrolit. 1839. godine Britanski naučnik Vilijam Gruv (eng. William Grove) je otkrio da je moguće napraviti struju obrnutim procesom od procesa elektrolize⁽²¹⁾.

Prošla je skoro čitava decenije kada se prvi put došlo do primene elektrolize. 1890. godine, Čarls Renard (eng. Charles Renard) je konstruisao prvi elektrolizer vode koji je proizvodio čist vodonik, za potrebe francuske vojske (vazduhoplovne jedinice). Pošto dobijanje vodonika elektrolizom u to vreme nije bila ekonomski isplativa tehnologija, masovno je krenula proizvodnja ovog gasa reformingom metana vodenom parom. Ovim procesom se nije dobijao vodonik visoke čistoće tako da se tražilo rešenje za povećanje stope ekonomičnosti elektrolitičkog procesa. 1900. godine je pušteno u rad više od 400 industrijskih elektrolizera širom sveta.

Različiti tipovi elektrolizera su se razvijali 1920. i 1930. godine za komercijalnu proizvodnju vodonika koji se pre svega koristio za dobijanje amonijačnih đubriva⁽²²⁾.

Prvo veliko postrojenje za proizvodnju vodonika putem alkalnih elektrolizera, sagrađeno je 1939. godine i radilo je kapacitetom od $10000 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ na atmosferskom pritisku. 1940. godine razvijen je prvi elektrolizer pod visokim pritiskom. Tridesetak godina kasnije, dobro razvijen sistem alkalnog elektrolizera korišćen je u industrijske svrhe i instaliran je u nekoliko kompanija uključujući Bamag, Demag, Norsk Hydro, Stuart Energy, Oerlikon/BBC i Lurgi⁽²³⁾.

Iz ekonomskih razloga, udeo vodonika na tržištu je bio i dalje mali. Nakon embarga nafte, ponovo se krenulo u intenzivniji razvoj alkalnih elektrolizera. Kao rezultat je bio gotov dizajn ćelije, ispitivanje elektrodnih materijala, i sve je to dovelo do razvoja nove ere komercijalnih alkalnih elektrolizera.

Valter Grot (eng. Wallter G.Grot) otkrio je PEM (eng.proton exchange membrane) elektrolizer sedamdesetih godina prošlog veka⁽²⁴⁾.

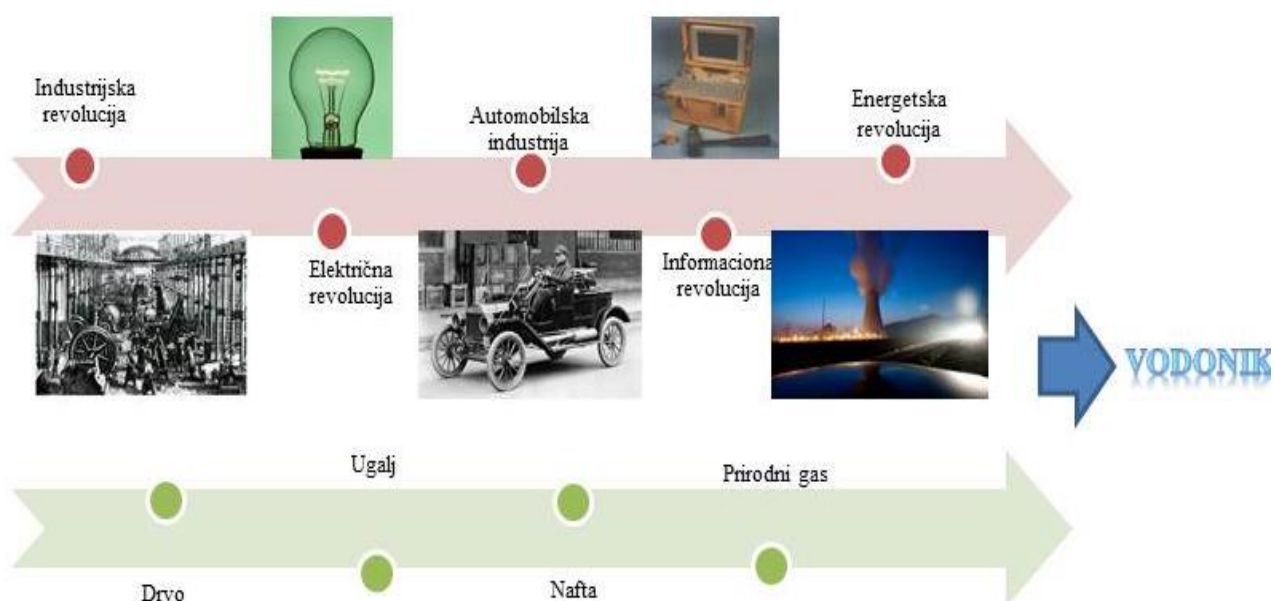
Poslednjih dvadeset godina, razvoj alkalnih elektrolizera je vršen istraživanjima u cilju povećanja efikasnosti svakog segmenta elektrolitičkog procesa. Devedesetih godina azbest je bio najpovoljniji materijal za izradu membrana zbog svoje velike poroznosti i malog elektrolitičkog otpora. Azbest je u novije vreme zamenjen membranom na bazi polimera jer se pokazalo da je veoma štetan po zdravlje i okolinu⁽²⁵⁻²⁶⁾. Shodno tome, velike kompanije su tražile alternativu za zamenu azbestnih membrana. Zirfon membrana se pokazala kao jedna od najboljih pretendata za zamenu azbesta. Teledine Brown Engineering je testirao ovu membranu na svojim elektrolitičkim sistemima i došao do sledećih zaključaka: hemijska stabilnost je veoma izražena, s obzirom na to da elektrolizer radi u koncentrovanim bazama i povišenim temperaturama, otpor je optimalan što doprinosi smanjenju napona za zadatu struju za oko 5% u poređenju sa azbestom⁽²⁶⁾.

Elektrodni materijali koji se koriste u alkalnim elektrolizerima se biraju da budu elektronski provodnici, da im površina bude pogodna za reakciju razelektrisanja jona vodonika i da imaju veliku dodirnu površinu između katalizatora i elektrolita. Tradicionalni katodni materijali za industrijsku primenu su već duži niz godina nikl i nerđajući čelik. Nikl poseduje korozionu stabilnost u koncentrovanim alkalnim elektrolitima na višim temperaturama koji se koriste u alkalnim elektrolizerima. Ranei (eng. Raney) nikl je najčešće korišćen elektrodni material koji je u upotrebi već nekoliko decenija. Dobija se iz legure nikla i aluminijuma u određenim koncentracijama u zavisnosti od željenih osobina. Ostavljanjem legure u alkalnom rastvoru dolazi do rastvaranja aluminijuma pri čemu nastaje porozna struktura elektrode koja poseduje odlične performanse. Nerđajući čelik nema potrebnu katalitičku aktivnost i otpornost na

koroziju u koncentrovanim bazama ali je zato njegova cena dosta pristupačnija u poređenu sa niklom.

Razvoj katodnih materijala je dostigao svoj vrhunac poslednjih godina, pošto je otkriveno da se kombinacijom dva ili više metala *in-situ* dodavanih u osnovni elektrolit može postići povećanje efikasnosti od 15% u poređenju sa čistim elektrolitom. Takođe, sinergija alkalnih elektrolizera sa obnovljivim izvorima energije radi dobijanja vodonika, a potom povezivanje sa gorivnim ćelijama dovela je do formiranja decentralizovanih sistema potpuno nezavisnih od elektrodistributivne mreže⁽²⁷⁾.

Hronološki razvoj i upotreba raznih goriva u istoriji prikazan je na Slici 2.



Slika 2. Hronološki razvoj tehnologije dobijanja vodonika

Elektroprivredna preduzeća su razmatrala upotrebu vodonika i razvijen je novi termin vodonične ekonomije koja se bazira na kombinovanju proizvodnje, prenosu i skladištenju energenata. Cilj ove ideje je integrisana proizvodnja i skladištenje u cilju povećanja efikasnosti sistema. Vodonik proizveden elektrolizom u industrijskom alkalnom elektrolizeru zahteva napajanje električnom energijom od $4-5 \text{ kW/Nm}^3 \text{ H}_2$ pri čemu je efikasnost elektrolizera u proseku oko 67%⁽⁷⁻²⁸⁾.

2.3. Tipovi elektrolizera

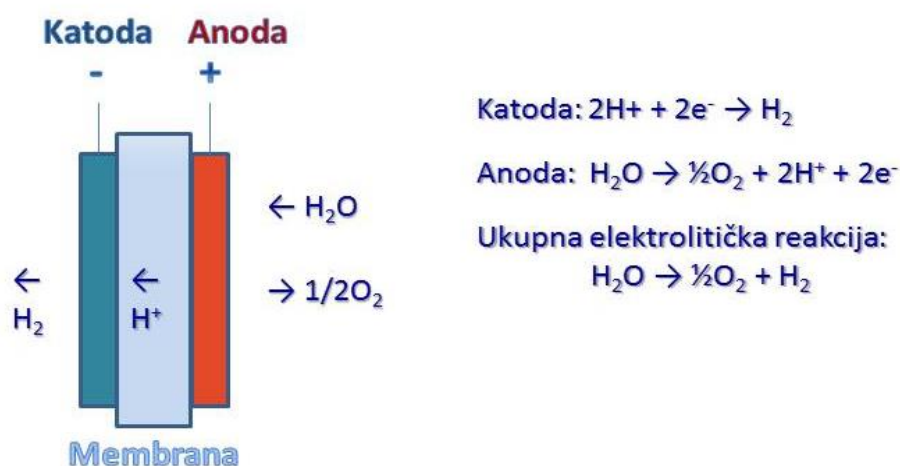
Na osnovu elektrolita koji koriste, elektrolizere možemo podeliti na više vrsta: elektrolizeri sa proton-izmenjivačkom membranom, elektrolizeri sa čvrstim oksidom kao elektrolitom (eng. solid oxide electrolyzer cell, SOEC) i alkalni elektrolizeri (AE). U Tabeli 3. prikazane su prednosti i nedostaci svakog od pomenutih tipova elektrolizera.

Tabela 3. Prednosti i nedostaci različitih tipova elektrolizera

PEM	SOEC	AE
<i><u>Prednosti</u></i>		
Velike gustine struja	Visoka efikasnost	Dobro razvijena tehnologija
Visoka efikasnost napona	Rad pri visokim pritiscima	Ne plemeniti metali kao katalizatori
Kompaktan dizajn	Visoka efikasnost termoneutralnog napona	Dugoročna stabilnost
<i><u>Nedostaci</u></i>		
Visoki troškovi komponenti	I dalje u fazi istraživanja	Mali opseg gustina struja i napona
Komercijalizacija	Stabilnost	Rad pri niskim pritiscima

- PEM elektrolizeri

PEM elektrolizeri su sastavljeni od polimerne membrane koja omogućava razmenu protona i dva elektrodna sloja sa katalizatorima za katodnu i anodnu reakciju ⁽²⁹⁾. Na Slici 3. je prikazan šematski prikaz funkcionisanja ovog tipa elektrolizera kao i pojedinačne reakcije na elektrodama.



Slika 3. Šematski prikaz procesa elektrolize u PEM elektrolizeru

Kao elektrode se kod ovog tipa elektrolizera uglavnom koriste nanočestice platine dispergovane na ugljeničnom nosaču. Membrana je na bazi politetrafluoroetilena (PTFE), koji je delimično modifikovan tako da sadrži sulfonske grupe, $-\text{SO}_3\text{H}$, koje lako disosuju i oslobađaju pozitivno naelektrisan jon vodonika H^+ ^(30,31). Membrana ima ulogu da prenosi H^+ jone od anode do katode gde se stvara gasoviti vodonik. Membrana koja se koristi u ovim elektrolizerima je poznata pod nazivom Nafion^(32, 33). Nju karakteriše visoka provodljivost ($0.1-0.02 \text{ S cm}^{-1}$), rad pri visokim pritiscima i kompaktan dizajn. Debljina ove membrane je ($\sim 20-300 \mu\text{m}$) što i jeste jedna od prednosti PEM elektrolizera. Ovako tanka membrana je dosta čvrsta tako da ne dozvoljava prolazak gasova ni njihovo mešanje. Elektrolit je imobilisan i ne može ni na koji način da izađe iz sistema⁽³⁴⁾. Spoj koji je nastao presovanjem katalitičkih slojeva na membranu se naziva membranski elektrodni sklop (MEA) ⁽³⁵⁾.

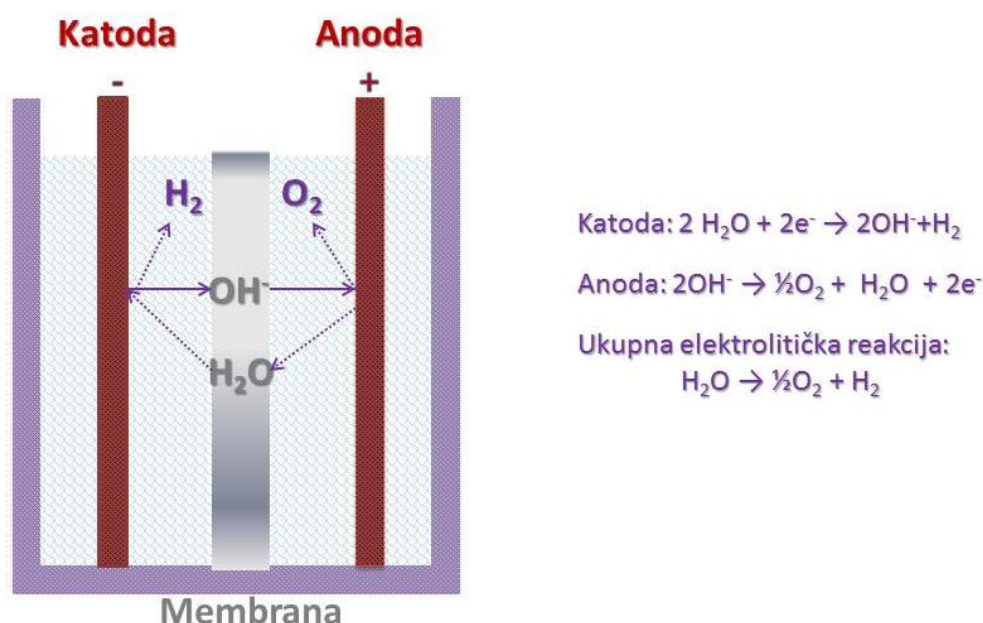
- SOEC elektrolizeri

Elektrolizeri sa čvrstim oksidom kao elektrolitom spadaju u grupu elektrolizera koji rade na jako visokim temperaturama. Temperaturni opseg rada je od $500 - 850^\circ\text{C}$. Rad na ovako visokim temperaturama utiče na ubrzavanje kinetike elektrodne reakcije i na smanjenje ukupnog električnog otpora kroz elektrolizer. Princip funkcionisanja ovog elektrolizera je predstavljen na Slici 4.

2.4. Alkalni elektrolizeri

Tehnološke prednosti procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom, čine da se ovaj postupak intenzivno istražuje. S obzirom da se pri alkalnoj elektrolizi troši velika količina energije po jedinici mase izdvojenog vodonika, to je relativno skupa metoda. Da bi se ona učinila i ekonomski prihvatljivijom, poboljšanja koja vode povećanju energetske efikasnosti elektrolitičkog procesa, odnosno sniženju energije potrebne za izdvajanje vodonika, veoma su važna i sa naučnog i sa praktičnog gledišta.

Šematski prikaz procesa elektrolize u alkalnom elektrolizeru (AE) kao i pojedinačne reakcije koje se odigravaju na elektrodama, predstavljen je na Slici 5.



Slika 5. Šematski prikaz procesa elektrolize kod alkalnog elektrolizera

Ovakav tip elektrolizera se sastoji od dve elektrode koje su uronjene u elektrolit i međusobno su razdvojene polupropustljivom membranom. Kroz elektrolizer se propušta jednosmerna struja pri čemu se na katodi izdvaja vodonik, a na anodi kiseonik.

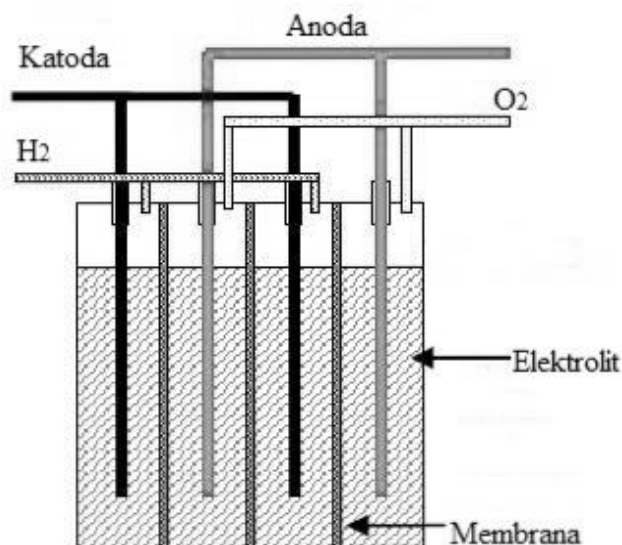
Najčešće korišćeni elektrolit kod alkalnih elektrolizera je kalijum hidroksid. Kalijum hidroksid pri koncentraciji od 20-30% obezbeđuje visoku jonsku provodljivost. Uslovi rada alkalnog elektrolizera su u temperaturnom opsegu od 60-80°C pri čemu elektrolit ne podleže hemijskom i elektrohemijskom razlaganju pri uspostavljenom naponu kroz elektrolitičku ćeliju. Vršena su poređenja kalijum hidroksida sa natrijum hidroksidom iste koncentracije u elektrolizerima gde je kalijum hidroksid dao 10% veće iskorišćenje energije ^(27,39). Na

relativno visokim temperaturama, 80°C, raste provodljivost elektrolita, u ovom slučaju kalijum hidroksida, i efikasnost je veća. Provodljivost kalijum hidroksida raste po 3% po svakom stepenu celzijusa. Tačka zasićenja na kojoj provodljivost počinje da opada je 150°C, što je svakako dosta viša temperatura od one na kojoj radi alkalni elektrolizer⁽²⁷⁾.

Napon razlaganja vode iz alkalnih rastvora pri pH = 14, na 20°C, pri standardnim uslovima iznosi oko 1.23 V⁽⁴⁰⁾. Usled znatne ireverzibilnosti elektrodnih procesa pri elektrolizi vode, napon razlaganja je uvek znatno viši od 1.23 V tako da primenjeni napon mora biti preko 2 V za održavanje zadovoljavajuće brzine elektrolitičke reakcije, pri čemu dosta zavisi od gustine struje i materijala elektroda^(40, 41). Alkalni elektrolizeri se po svojim konstrukcionim karakteristikama mogu podeliti na monopolarne i bipolarne.

- Monopolarni elektrolizeri

Monopolarni elektrolizer se sastoji od rezervoara u kome su elektrode paralelno postavljene. Između katode i anode pričvršćena je membrana koja razdvaja gasoviti vodonik i kiseonik, ali omogućava i tranfer jona⁽⁴²⁾. Kod ovog tipa elektrolizera, ćelije su povezane u paralelnu vezu, pri čemu napon ostaje isti, dok je ukupna struja monopolarnog alkalnog elektrolizera jednaka sumi struja ćelija, $I_{AE} = \sum I_{\text{ćelija}}$. Na Slici 6. je prikazan monopolarni tip elektrolizera.



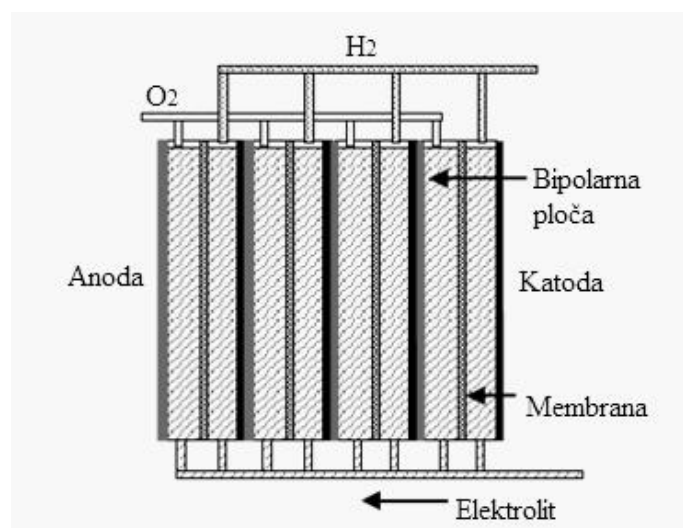
Slika 6. Šematski prikaz monopolarnog elektrolizera

Pošto se reakcija odigrava na čitavoj površini elektrode, ovakav elektrolizer je visoke efikasnosti, elektrode su manjih dimenzija i čitava jedinica je kompaktna gde se svaka

pojedinačna ćelija može izolovati direktnim električnim povezivanjem dve susedne ⁽⁴³⁾. Zbog komplikacija projektovanja kućišta elektrolizera za rad na visokim temperaturama i pritiscima, ovakvi tipovi elektrolizera nisu mnogo zastupljeni u industriji.

- Bipolarni elektrolizeri

Bipolarni elektrolizeri su sastavljeni od velikog broja ploča koje sa jedne svoje strane služe kao katode, a sa druge strane kao anode. Između elektroda nalazi se separatorska membrana, a sve su ploče međusobno povezane serijskom vezom, suprotno od monopolarnog tipa elektrolizera, pri čemu je ukupan napon bipolarnog elektrolizera jednak sumi napona ćelija, $E_{AE} = \Sigma E_{ćelija}$. Dve elektrode koje su između sebe razdvojene membranom predstavljaju individualnu ćeliju. Niz ređanja elektroda / membrana može da broji i do nekoliko stotina. Po svojoj konstrukciji, bipolarni elektrolizeri su jako slični filter presi ⁽⁴³⁾. Nagai i autori, ⁽⁴⁴⁾ su pravili seriju eksperimenata u cilju pronalaska optimalnog rastojanja između elektroda. Istraživanja su bila zasnovana na pronalasku takvog rastojanja da između elektroda mehurići gasa mogu nesmetano da se razvijaju i da sistem funkcioniše efikasno i stabilno. Na Slici 7. je prikazana šema bipolarnog elektrolizera.



Slika 7. Šematski prikaz bipolarnog elektrolizera

Ovakav tip elektrolizera je najčešće korišćen u industriji pre svega zbog svoje kompaktnosti i efikasnosti. Kao nedostaci koji mogu da se jave su korozija sastavnih delova elektrolizera koja se javlja najčešće prilikom prekida rada istog.

- Komercijalno dostupni alkalni elektrolizeri i mogućnost primene vodonične energije

S obzirom da su alkalni elektrolizeri u širokoj upotrebi već decenijama u nazad, velike svetske kompanije su razvile puno modela različitih kapaciteta. Moguće je naći ovakve jedinice kapaciteta od 1 kW do 125 MW. Velike svetske korporacije, The Electrolyser Corporation Ltd, Hydrogenics, Teledyne, IHT i Norsk Hydro Electrolysers AS, imaju u ponudi elektrolizere svih kapaciteta. Postoje i mnogobrojne manje fabrike širom Evrope koje nude elektrolizere u opsegu od 1 kW do 100 kW. To su: Ammonia Casale, ELWATEC, Hydroenergia VCST (do 1 MPa), vHS (von-Hoerner-System). Operativna efikasnost malih postrojenja je 50 - 60%, a velikih 65 – 80%.

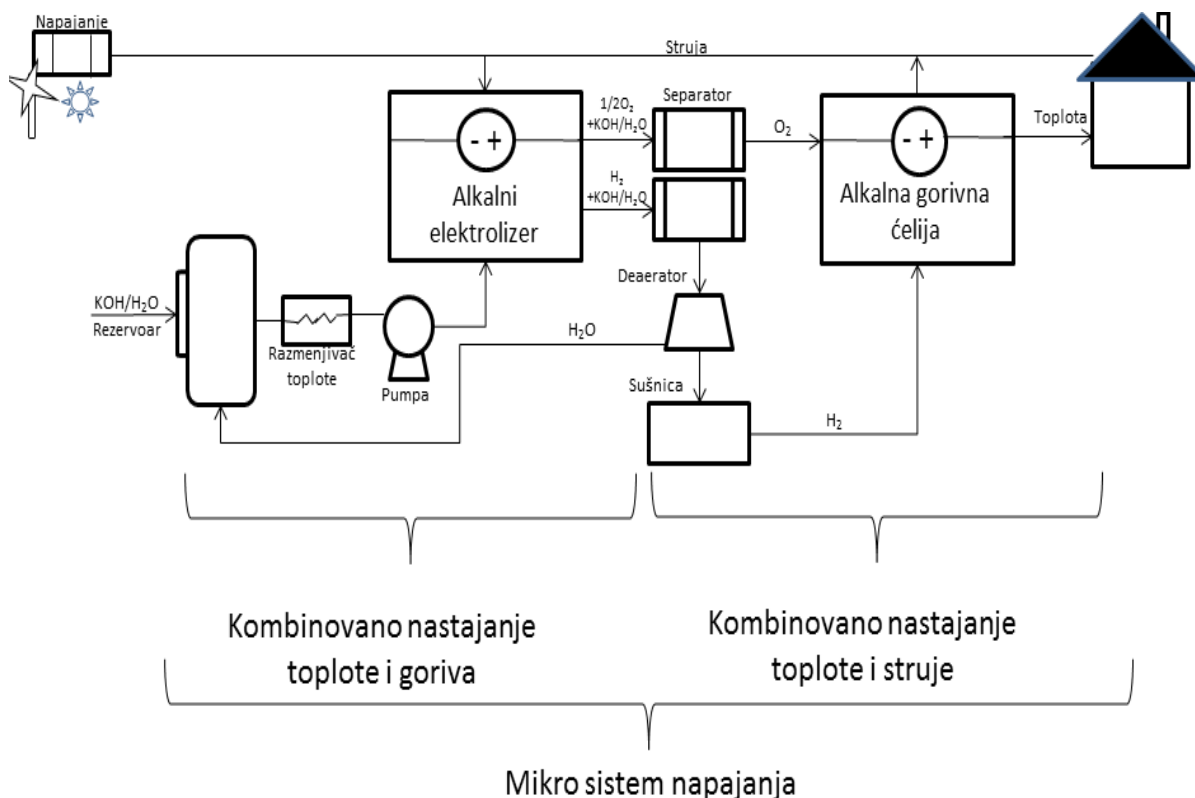
Neki od vodećih svetskih modela predhodno navedenih proizvođača, sa njihovim glavnim karakteristikama, predstavljeni su u Tabeli 4.

Tabela 4. Pregled komercijalno dostupnih modela alkalnih elektrolizera

Model elektrolizera	Stopa proizvedenog vodonika		Energetske potrebe sistema,		Energetska efikasnost sistema %
	kg/dan	kg/godina	kWh/Nm ³	kWh/kg	
Avalence Hydrofiller 175	10	3622	5.4	60.5	64
Stuart IMET 1000	11	3939	4.8	53.4	73
Teledyne EC-750	91	33069	5.6	62.3	63
Norsk HPE 5040	813	296832	4.8	63.4	73

Postoji nekoliko potencijalnih prednosti korišćenja elektrolize kao sastavnog dela poslovanja elektroprivrede. Ako se veći deo tržišta prebaci na proizvodnju vodonika, svakako se stvara nova mogućnost dobijanja “zelene” struje i skladištenje vodonika kao krajnjeg proizvoda. Cilj je da se omogući stvaranje decentralizovanog sistema napajanja električnom energijom kako

bi celokupan proces zadovoljio tzv. “3E formu”- energija, ekonomija i ekologija, koja predstavlja novi zadatak za naučnike i projektante. Na taj način bi se snabdevanje energijom iz elektrocentrala preko kompleksne elektrodistributivne mreže u budućnosti zamenilo sa decentralizovanim snabdevanjem iz manjih uređaja koji se nalaze na ili blizu mesta potrošnje, Slika 8. Ovim načinom funkcionisanja bi se smanjili investicioni troškovi po postrojenju.



Slika 8. Tehnološka šema mikro sistema napajanja korišćenjem energije vodonika

Mikro sistem napajanja korišćenjem energije vodonika se definiše kao korišćenje primarne energije dobijene iz vetrogeneratora/solarnih kolektora za proizvodnju toplotne i električne energije u domaćinstvu. Alkalni elektrolizer i gorivna ćelija su dva glavna uređaja koji vrše konverziju energije, a u zavisnosti od potreba potrošača sistem se dalje može proširiti dodavanjem novih uređaja (npr. baterija za skladištenje energije, superkondenzatora itd.). Korišćenjem energije vetra/Sunca otpočinje elektrolitički proces. Alkalni elektrolizer proizvodi vodonik kao glavni energent. Kako bi se dobio vodonik visoke čistoće, neophodno je da pomoćne podjedinice budu uključene u sistem: razmenjivači toplote, grejači/hladnjaci, pumpa, separatori, deaerator i sušnica ⁽⁴⁵⁾. Ovako proizvedeni gasovi iz alkalnog elektrolizera direktno idu u gorivnu ćeliju koja kao proizvod reakcije daje električnu energiju i oslobađa toplotu koja se koristi u domaćinstvu.

Način ovakvog sistema kruženja energije doprinosi smanjenju štetnog uticaja na okruženje jer nema nus proizvoda reakcije, nema otpadne toplote i ukupan stepen efikasnost (toplotne efikasnosti) je znatan. Postrojenja sistema mikro napajanja se najčešće nalaze u neposrednoj blizini potrošača i predstavljaju povoljan način zadovoljenja potreba za električnom i toplotnom energijom. Višak električne energije je moguće predati elektrodistributivnoj mreži^(13, 39)

3. TEORIJSKE OSNOVE ELEKTROLITIČKIH REAKCIJA

3.1. Zakoni elektrolize

Majkl Faradej (eng. Michael Faraday), engleski fizičar i hemičar, 1833. godine je otkrio dva osnovna zakona elektrolize. Svoje eksperimente je ispitivao u seriji vezanih elektrolitičkih ćelija. Dok je ispitivao pojavu elektrolize Faradej je došao do zaključka da je prolaženje električne struje kroz elektrolit vezano upravo za kretanje pozitivno i negativno naelektrisanih čestica. Ove naelektrisane čestice su dobile naziv joni, prema grčkoj reči koja znači putnik. Joni koji idu u pravcu električnog polja dobili su naziv katjoni, a joni koji idu u suprotnom pravcu, dobili su naziv anjoni. Metalna ploča ka kojoj se kreću katjoni dobila je naziv katoda, a ploča ka kojoj idu anjoni je dobila naziv anoda. Zajedničko ime za katodu i anodu je elektroda. Faradej je detaljno ispitao pojavu elektrolize i rezultate svojih istraživanja objavio je 1833. i 1834. godine. Rezultati do kojih je došao omogućili su mu da iskaže dva zakona proistekla iz ispitivane serije eksperimenata u elektrolitičkim ćelijama.

Prvi Faradejev zakon: Prvi zakon elektrolize govori da je m , masa produkta nastalog elektrolizom, izdvojenog na elektrodi direktno srazmerna vremenu elektrolize t , odnosno protekloj količini elektriciteta, q , kroz elektrolitičku ćeliju dok je I jačina struje:

$$m = \text{konst.} \cdot q \quad (8)$$

$$q = I \cdot t \quad (9)$$

Drugi Faradejev zakon: Drugi zakon elektrolize govori o tome da su mase različitih supstanci nastalih sa istim količinama elektriciteta srazmerne hemijskim ekvivalentima, M_e , tih supstanci. Mase elemenata koje se jedine sa jedinicom mase vodonika nazvane su hemijskim ekvivalentima.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{e,1}}{M_{e,2}} \quad (10)$$

Faradejeva konstanta, F , predstavlja količinu elektriciteta od 96485 C/mol, koja je potrebna da se dobije jedan ekvivalent bilo kojeg produkta.

Faradejevi zakoni ne važe za supstance koje provode struju delom jonski, a delom elektronski. Takve supstance se nazivaju mešovite supstance i za njih ovaj zakon nije primenljiv⁽⁴⁶⁾.

Poznata elektrohemijska metoda određivanja malih količina supstanci koja je nastala primenom Faradejevih zakona elektrolize, naziva se kulonometrija.

Dakle, kada se utvrdila proporcionalnost između količine elektriciteta i količine hemijske supstance, Faradejevi zakoni elektrolize su ukazivali na činjenicu da je elektricitet diskretnog karaktera. Međutim, tvrdnju o diskretnom karakteru elektriciteta su tek dosta kasnije eksplicitno ispitali Stoni (eng. Stoney) 1874. godine i Helmholtz (eng. Helmholtz) 1881. godine, prvenstveno na bazi Faradejevih istraživanja zakonitosti elektrolize. Za elementarnu količinu elektriciteta Stoni je predložio naziv elektron. U međuvremenu, na bazi razvoja teorije valence, razjašnjena je razlika između mola i ekvivalenta.

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

Odnos molekulske mase i valencije jona, M/z , je stavljen umesto hemijskog ekvivalenta Me , i može se napisati:

$$\frac{M}{z} = kF \quad (11)$$

gde je k konstanta srazmerno jednaka masi koju izdvoji jedinična količina naelektrisanja, dok je sa F označena Faradejeva konstanta⁽⁴⁶⁾. Kada se u izraz ubaci i prvi zakon elektrolize dobija se sledeća jednačina:

$$m = \frac{Mq}{zF} = \frac{Mit}{zF} \quad (12)$$

gde je I (A) jačina struje, a t (s) vreme elektrolize. Ako se umesto mase izrazi broj molova n dobija se:

$$\frac{m}{M} = n = \frac{It}{zF} \quad (13)$$

Ako se dobijena jednačina подели sa vremenom, dobija se izraz za brzinu hemijske reakcije v u elektrohemijskoj ćeliji:

$$v = \frac{n}{t} = \frac{I}{zF} \quad (14)$$

Jednačina pokazuje da se merenjem jačine struje može meriti brzina elektrodnih reakcija koja je obrnuto srazmerna vremenu^(46, 47).

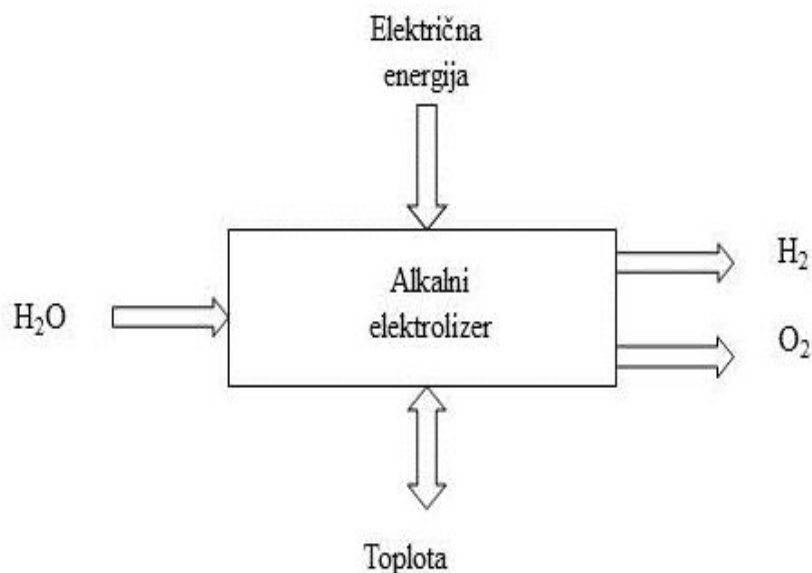
3.2. Termodinamika procesa

Prvi zakon termodinamike kaže da se energija ne može ni stvoriti ni uništiti, već da prelazi samo iz jednog oblika u drugi. U ovom poglavlju će se pažnja posvetiti analizi konverzije električne energije u hemijsku, kao i analizi termodinamike bilansiranja elektrolitičkog procesa.

Nezavisno od tehnologije, ukupna elektrolitička reakcija može se prikazati jednačinom (15):



Bez obzira da li se ova reakcija odvija u alkalnom elektrolizeru, PEM ili SOEC elektrolizeru, termodinamika procesa razlaganja vode je ista. Reakcija nije spontana već je potrebna energija da se uloži kako bi se odigrala. Na Slici 9. je prikazana pojednostavljena blok šema materijalnog i energetskog bilansa elektrolitičkog procesa.



Slika 9. Blok šema materijalnog i energetskog bilansa.

U sistem ulazi voda (elektrolit), izlaze vodonik i kiseonik, dovodi se električna energija, a toplota se dovodi/odvodi iz sistema ⁽⁴⁸⁾.

Ukupan energetski bilans sistema izražen promenom entalpije pri izotermkim uslovima, se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\Delta H = Q - W \quad (16)$$

gde je ΔH promena entalpije, energija koja prolazi kroz sistem kao toplota Q i rad W . Ovom jednačinom prikazani ukupni energetski bilans je jednak energiji koja prolazi kroz granice sistema kao toplota i rad.

Ovako prvi zakon termodinamike dobija sledeći smisao: toplota koja se dovodi u sistem radnom telu, troši se na povećanje entalpije i na vršenje zapreminskog rada širenja⁽⁴⁸⁾. Na osnovu drugog zakona termodinamike dobija se sledeća jednačina:

$$Q_{rev} = T \Delta S_{rev} \quad (17)$$

Na osnovu ovih termodinamičkih zakona, njihovim objedinjavanjem za slučaj reverzibilnog procesa, dobija se sledeća jednačina, gde je maksimalno koristan rad W_{rev} na konstantnim uslovima (T, p) jednak promeni Gibsove energije ΔG_{rev} :

$$-W_{rev} = \Delta H_{rev} - T\Delta S_{rev} = \Delta G_{rev} \quad (18)$$

Kod elektrohemijskih procesa pri konstantom pritisku i temperaturi, maksimalan koristan rad je jednak promeni Gibsove energije. Promena Gibsove energije kod elektrolize ima pozitivnu vrednost, dok je ta vrednost kod gorivnih ćelija negativna.

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (19)$$

Tabela 5. Entalpija, entropija i slobodna Gibsova energija za elektrolitičko dobijanje vodonika

	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/molK)	ΔG (kJ/mol)
$H_2O_{(l)} \rightarrow 1/2O_2 + H_2$	286.02	0.1633	237.34
$H_2O_{(g)} \rightarrow 1/2O_2 + H_2$	241.98	0.0444	228.74

Uzimajući u obzir potrebnu energiju za dobijanje vodonika definisana su dva napona: termoneutralni i reverzibilni napon. Entalpijski napon ili termoneutralni potencijal, prikazan je sledećom jednačinom:

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

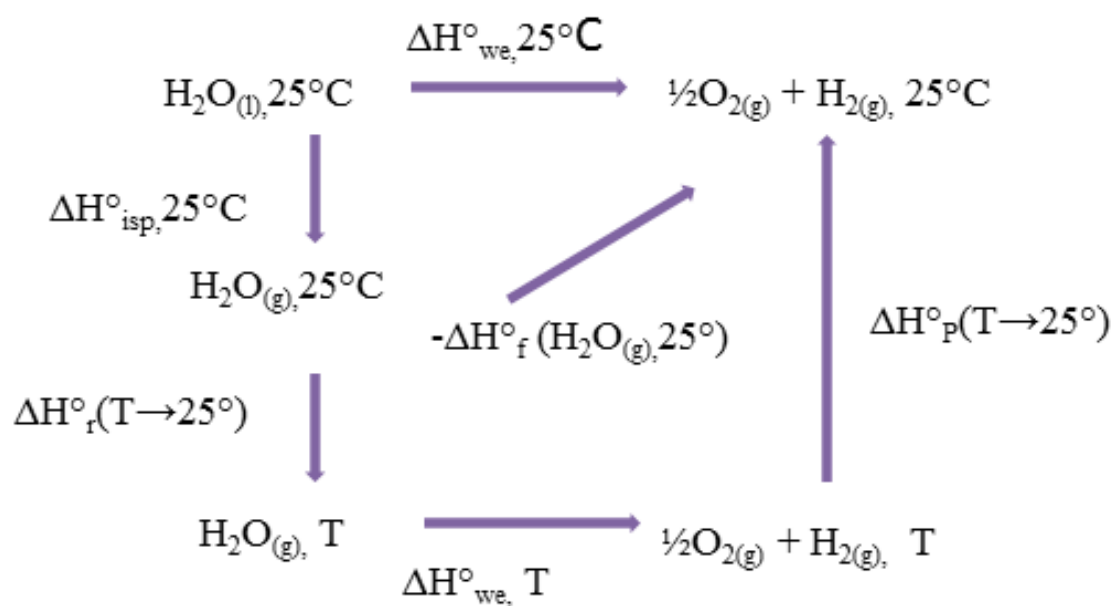
Napon elektrolize vode ili teorijski ćelijski potencijal predstavljen je sledećom jednačinom:

$$U_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (21)$$

U_{rev} (V) je minimalno potrebni napon u ćeliji da bi mogla da se odigra elektroliza vode,

$\Delta G_{T, p}$ (J/mol) je promena slobodne Gibsove energije na standardnim uslovima, n je broj razmenjenih elektrona, F je Faradejeva konstanta koja iznosi 96485 Cmol^{-1} .

Iz jednačina (20) i (21) se vidi da u njima figuriše promena entalpije ΔH i Gibsova energija ΔG . Promena temperature se može predvideti pomoću termodinamičkih zavisnosti. Proračun se zasniva na tome da entalpija i Gibsova energija zavise od početnog i krajnjeg stanja reaktanata i proizvoda⁽⁴⁹⁾. Na Slici 10. je prikazana termodinamička šema dobijanja gasovitog vodonika i kiseonika od vode na temperaturi od 25°C i pritisku od 1atm.



Slika 10. Šematski prikaz termodinamičkih krivih, gde se iz vode u tečnom stanju dobija vodonik i kiseonik u gasovitom stanju

Oznake koje su korišćene na Slici 10. su definisane na sledeći način:

$\Delta H^\circ_{isp, 25^\circ\text{C}}$ je toplota isparavanja vode na temperaturi od 25°C i konstantnom pritisku od 1 atm, $\Delta H^\circ_r(25^\circ\text{C} \rightarrow T)$ je ukupna promena entalpije reaktanata (u ovom slučaju reaktanta, vode) na konstantnom pritisku (1atm) i temperaturi od $T \rightarrow 25^\circ\text{C}$, $\Delta H^\circ_{we, T}$ je entalpija elektrolize vode na konstantnom pritisku (1 atm) i temperaturi T, $\Delta H^\circ_{we, 25^\circ\text{C}}$ je entalpija elektrolize vode na konstantnom pritisku (1 atm) na 25°C , $\Delta H^\circ_p(T \rightarrow 25^\circ\text{C})$ je ukupna promena entalpije proizvoda reakcije (u ovom slučaju vodonik i kiseonik) na konstantnom pritisku (1 atm) i temperaturi od 25°C , $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_{(g), 25^\circ\text{C}})$ je standardna toplota formiranja vode na 25°C .

Razlog za izbor ovakvog šematskog prikaza dobijanja vodonika i kiseonika iz tečne vode je taj što se entalpije mogu izračunati jer su svi podaci za vodu dostupni. Prateći Sliku 10. mogu se formirati sledeće jednačine (22 - 24).

Entalpija elektrolize vode na bilo kojoj temperaturi i pritisku se može izraziti na sledeći način:

$$\Delta H_{Tp} - \Delta H_{25^{\circ}C, 1atm} = [\Delta H_{t,p} - \Delta H_{t,atm}] + [\Delta H_{t,1atm} - \Delta H_{25^{\circ}C, 1atm}] \quad (22)$$

$$\Delta H_{t,p} - \Delta H_{t,1atm} = [\Delta H_{t,p} - \Delta H_{t,1atm}]_{H_2} + 0.5[\Delta H_{t,p} - \Delta H_{t,1atm}]_{O_2} - [\Delta H_{t,p} - \Delta H_{t,1atm}]_{H_2O} \quad (23)$$

$$\Delta H_{t,1atm} - \Delta H_{25^{\circ}C, 1atm} = [\Delta H_{t,1atm} - \Delta H_{25^{\circ}C, 1atm}]_{H_2} + 0.5[\Delta H_{t,1atm} - \Delta H_{25^{\circ}C, 1atm}]_{O_2} - [\Delta H_{t,1atm} - \Delta H_{25^{\circ}C, 1atm}]_{H_2O} \quad (24)$$

Na isti način mogu da se dobiju i jednačine za promenu entropije i Gibsove slobodne energije za elektrolizu vode ^(50, 51).

3.3. Energetska efikasnost

Mera za energetska vrednost bilo kog goriva, u ovom slučaju vodonika, je vrednost njegove entalpije sagorevanja, odnosno toplotna moć. Generalno, vrednost entalpije sagorevanja se definiše kao količina toplote koja se oslobodi kada se izvrši potpuno sagorevanje goriva, na određenoj temperaturi i pritisku. Međutim, toplotna moć goriva zavisi od faze u kojoj se voda nalazi ⁽⁵²⁾. Gornja toplotna moć (eng. higher heating value, *HHV*) je vrednost toplote koja se oslobodi pri sagorevanju goriva, pri čemu se uzima da je dobijena voda u tečnom stanju, dok je donja toplotna moć (eng. lower heating value, *LHV*), količina toplote oslobođena pri sagorevanju goriva i dobijanju vode u gasovitom stanju. Ove dve vrednosti toplote su u sledećoj korelaciji:

$$HHV = LHV + n_{H_2O} h_{fH_2O} \quad (25)$$

n_{H_2O} je količina proizvedene vode; h_{fH_2O} je entalpija isparavanja čiste vode na standarnim uslovima, $T=298K$, $p=1atm$.

Energetska efikasnost elektrolitičkog procesa se može definisati kao količnik entalpije formiranja vode u tečnom stanju, ($\Delta H^{\circ}=285,8 \text{ kJmol}^{-1}$ što je ekvivalent količini energije potrebne da nastane vodonik iz vode u tečnom stanju putem procesa elektrolize i iznosi 39 kWh kg^{-1}), i stvarne vrednosti količine energije koja se upotrebi pri procesu elektrolize da bi se dobio vodonik. Dobijanje krajnje jednačine za energetska efikasnost elektrolitičkog procesa η se sastoji iz sledećih koraka:

$$\eta = \frac{U_{tn}}{U} \quad (26)$$

$$U_{tn} = \frac{\Delta H^\circ}{zF} \quad (27)$$

$$\eta = \frac{\Delta H^\circ}{nUF} = \frac{HHV}{U \cdot I \cdot t} \quad (28)$$

gde je U (V) radni napon elektrolizera, I (A) struja koja prolazi kroz elektrolizer, t (s) vreme za koje se proizvede jedan mol gasovitog vodonika.

Efikasnost je obrnuto srazmerna naponu elektrolize, što dovodi do zaključka da niži napon elektrolize znači veću efikasnost elektrolizera i manje gubitke energije. Krajnji cilj kod optimizovanja elektrolitičkog procesa je da se postigne odabir vrednosti napona pri kojoj je brzina proizvodnje vodonika dovoljno velika, a gubici energije prihvatljivi ⁽⁵³⁾.

Kako bi se odredila efikasnost elektrolitičkog procesa, teorijsku vrednost od 39 kWh kg⁻¹ vodonikaje potrebno podeliti sa stvarnom vrednošću količine energije koja se upotrebi pri procesu elektrolize da bi se dobio vodonik ⁽⁵⁴⁾.

3.4. Elektrodni materijali

Industrija se zalaže da smanji investicione troškove elektrolitičkih postrojenja pri čemu jedan od glavnih zadataka jeste odabir adekvatnog elektrodnog materijala i njegova dugoročna stabilnost. Elektrodni materijali kod alkalnih elektrolizera, treba da budu dobri elektronski provodnici i da obezbede što veću dodirnu površinu između elektrolita i katalizatora. Tradicionalni katodni materijali za industrijsku primenu su već duži niz godina, gvožđe i meki čelik. Nikl se najčešće koristi kao zamena za navedene katodne materijale jer njegovom upotrebom se povećava dugotrajnost i stabilnost rada alkalnih elektrolizera pri visokim gustinama struja i visokim temperaturama ⁽⁵⁵⁾.

Polarizacija elektrode za vreme katodnog izdvajanja vodonika veoma zavisi od prirode i stanja elektroodne površine. Na izdvajanje vodonika u velikoj meri utiče morfologija, kao i čistoća elektroodne površine. Veliki problem za vreme rada alkalnog elektrolizera je formiranje intermedijera kao i pojava nečistoća kojih ima u elektrolitu i koji mogu svojom adsorpcijom na elektrodi da menjaju njene karakteristike.

Elektroda mora posedovati stabilnost u jakim bazama i na visokim temperaturama, tj. nepromenjenu aktivnost tokom trajanja alkalne elektrolize u zahtevanom vremenskom periodu. U praksi se izbor materijala zasniva na kompromisu između aktivnosti, ukupne

efikasnosti i stabilnosti. Najnepoželjniji izvor nestabilnosti je korozija koja se javlja na potencijalu otvorenog kola, koji se uspostavlja nakon isključenja elektrolizera radi održavanja uređaja. U tim uslovima katoda može podleći koroziji tj. oksidaciji. U slučaju oksidacije, oksid može da prouzrokuje smanjenje aktivnosti, jer može zaostati ne redukovan i nakon naknadne katodne polarizacije. Ukoliko katoda podleže koroziji na naponu otvorenog kola, neophodna je primena katodne zaštite u periodu isključenja rada alkalnog elektrolizera. Pod pojmom stabilnosti elektrodnog materijala su uključene i različite promene koje se dešavaju na elektrodi tokom elektrolize, kao što je formiranje hidrida, kao posledica prodiranja vodonika u metalnu rešetku ⁽⁵⁶⁾.

Da bi se elektrodni materijal zaštitio od korozije koriste se dodatak različite kombinacije prelaznih metala tzv. elektrokatalizatora, kako bi se modifikovala elektrodna površina. Grana elektrohemije koja se bavi proučavanjem veze između osobina elektrodnih materijala i brzine elektrodne reakcije je elektrokataliza.

3.5. Elektrokataliza

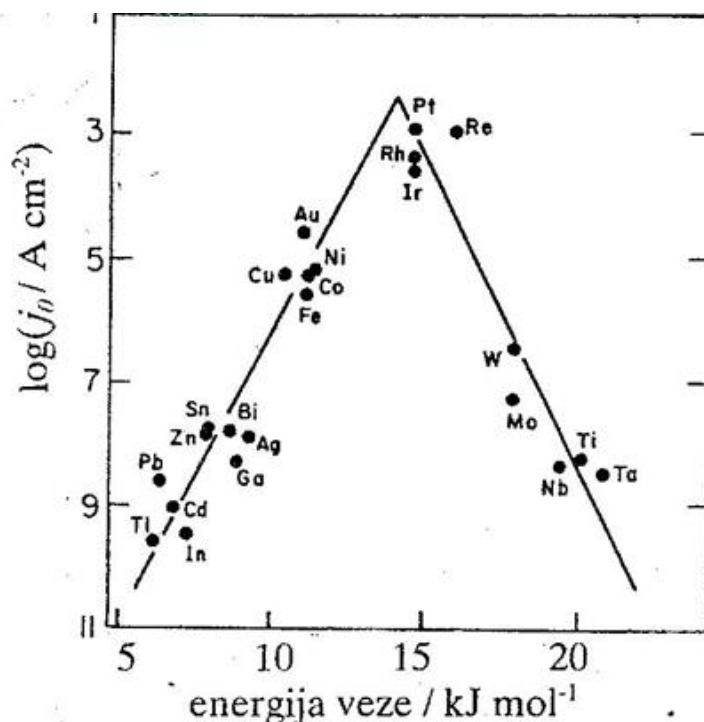
Uticaj prirode elektrodnog materijala na brzinu elektrohemijske reakcije predstavlja elektrokatalizu. Ako se posmatra jedna ista elektrodna reakcija na različitim elektrodnim materijalima, pri istim nadnaponima, ona obično pokazuje različite gustine struje. Postoje dva primarna tipa industrijske katalize. To su homogena i heterogena kataliza. Elektrohemijske reakcije koje se javljaju i koje uključuju transfer elektrona, se klasifikuju kao heterogene reakcije ⁽⁵⁷⁾. U heterogenim reakcijama katalize, supstance koje učestvuju kao reaktanti i katalizatori su u različitim fazama ^(58, 59).

Obično je katalizator u čvrstom agregatnom stanju, dok je reaktant ili u gasovitom ili u tečnom agregatnom stanju. Brzina reakcije zavisi od površine elektrode (S) i definisana je jednačinom :

$$\text{brzina reakcije} = I(nFS)^{-1} = j(nF)^{-1} \quad (29)$$

gde je $j(\text{mA}/\text{cm}^2)$ gustina struje izmene, n je broj razmenjenih elektrona, $S(\text{cm}^2)$ je površina elektrode, $F(96485 \text{ C/mol})$ je Faradejeva konstanta.

Elektrohemijske reakcije, pa samim tim i reakcija izdvajanja vodonika, se odigravaju na granici faza elektroda/elektrolit, a sam elektrodni proces uključuje više stupnjeva različite prirode. Najsporiji od njih određuje brzinu elektrodnog procesa u celini. Katalitička aktivnost elektrodnog materijala je u direktnoj vezi sa sposobnošću da adsorbuje reaktante i reakcione intermedijere, što je u skladu sa dobro poznatim Sabatijeovim principom^(58, 60) u heterogenoj katalizi. Sabatijeov princip kaže da hemisorptivna veza između katalizatora i reakcionog intermedijera, za čiju se kvantitativnu meru uzima entalpija adsorpcije (ΔH_{ads}) ne sme da bude ni suviše jaka ni suviše slaba da bi brzina reakcije bila što veća. Svojstvo elektrodnih materijala da apsorbuju reaktante i reakcione intermedijere, dovela je do ispitivanja zavisnosti između katalitičke aktivnosti i entalpije adsorpcije. Ispitivanja ovog tipa ukazuju na zavisnost tipa ‘Vulkana’, Slika 11.

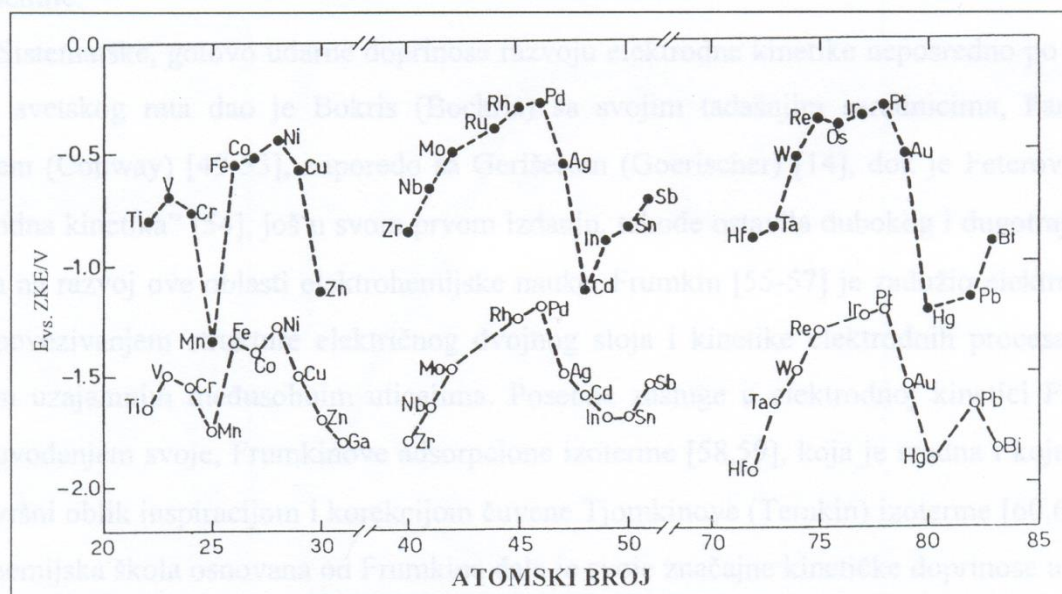


Slika 11. Gustina struje u funkciji energije veze vodonik-metal na različitim metalima (Vulkanska kriva)⁽⁴⁶⁾

U elektrokatalizi elektrodnog reagovanja vodonika, osnovni prilaz sastojao se u traganju za sinergetičkim povećanjem elektrokatalitičke aktivnosti hipo-hiper-d-dintermetalnih faza, što je nametalo najširu analizu vulkanskih krivih duž prelazne grupe d-metala u Periodnom

sistemu elementa ^(61, 62). U dosadašnjim radovima ^(63,64) analizirana je tzv. Vulkanska kriva duž Periodnog sistema elemenata za prelazne metale, počev od simetrije i između kohezione i slobodne površinske energije i njihovog približno 1:6 uzajamnog linearnog odnosa, pa tako redom do uzajamne veze sa elektrokatalitičkom aktivnošću za katodnu reakciju izdvajanja vodonika, sve u duhu periodičnosti ponašanja elemenata prelazne grupe duž Mendeljejevog periodnog sistema elemenata. Najčešće se radi o simetričnim paraboličnim zavisnostima, koje svojim ponavljanjem odslikavaju periodičnost u ponašanju elemenata prelazne grupe. Samim tim, unapred se nametao zaključak da nanošenje jedne vrste vulkanske zavisnosti u funkciji bilo koje druge ispitivane osobine sa simetričnom paraboličnom zavisnošću dovodi do uspostavljanja njihove jednostavnije uzajamne pravolinijske veze i zavisnosti. Istovremeno se spontano nametalo uverenje da izvesne razmatrane zavisnosti, koje su duž prelazne grupe elemenata davale Vulkansku krivu, treba da ponove istovetnu funkcionalnu vezu duž faznih dijagrama hipo-hiper-d-d-metalna, pri čemu bi intermetalne faze zamenjivale nedostajuće elemente između dva osnovna konstituenta.

Tako se ovakvim poređenjem uzajamnih zavisnosti došlo do saznanja da najsimetričnija intermetalna faza, a ujedno d-elektronski najbogatija i bliska optimumu (d^8), obezbeđuje sinergetičku elektrokatalitičku aktivnost za reakciju vodonika, odnosno intermetalna faza sa najvećom kohezionom energijom. Sve ovo vodilo je do elektrokatalitičke teorije i zavisnosti zasnovane na intermetalnom vezujućem modelu Lea Brewera⁽⁶¹⁾. Najveća deformacija d-elektrona u simetričnoj intermetalnoj fazi (MoPt_3), a još više HfPd_3 dovode do maksimalnog elektrokatalitičkog sinergizma. Vulkanske krive koje predstavljaju ponašanje elemenata prelazne grupe metala u kiseloj i baznoj sredini su predstavljene na Slici 12.



Slika 12. Vulkanske krive potenciodinamičkih rezultata za elemente prelazne grupe metala duž periodnog sistema dobijenih u 0,1 M H₂SO₄ (gornje krive) i 30 mas.% KOH (donje krive) na 80 °C, dato u funkciji atomskog broja. Slika preuzeta i adaptirana s dozvolom iz Journal of Electroanalytical Chemistry: Evaluation of electrocatalysts for water electrolysis in alkaline solutions, autora M. H. Miles, 60:89–96, copyright (1975) Elsevier

Dve krive prikazane na Slici 12 su asimetrične i skoro identičnog oblika sa maksimumom za d^8 elektronsku konfiguraciju s obzirom da su potrebna dva prazna mesta u d orbitali za adsorpciju H-atomata i izdvajanje molekula vodonika. Obe ove krive predstavljaju osnovni kriterijum elektrokatalitičke aktivnosti pojedinih elemenata za reakciju izdvajanja vodonika. Isti tip krivih se dobija i ako se prikaže promena logaritma stvarne gustine struje ($\log j$) na nekom fiksnom nadnaponu za reakciju izdvajanja vodonika (ili obrnuto) u odnosu na elektronsku konfiguraciju prelaznih metala, bez obzira da li se reakcija odigrava u kiseloj ili baznoj sredini^(57,65).

Jakšić i autori^(63,62) su istraživali kinetičke aspekte katodnog izdvajanja vodonika na intermetalnim fazama i legurama definisanog sastava duž faznog dijagrama Mo-Ni, pri čemu je ustanovljena vulkanska zavisnost elektrokatalitičke aktivnosti, kako je teorijski bilo predskazano i potvrđeno na još nekoliko srodnih hipo-hiper-d-d-inter elektronskih sistema. Pokazano je da se intermetalne faze i legure definisanog sastava u elektrokatalitičkom smislu ponašaju kao što se individualno ponašaju metali prelazne grupe elemenata duž Periodnog sistema između perioda, kojima pripadaju dva legirana elementa.

Postoje različite metode za formiranje tankog aktivnog sloja legura prelaznih metala na katodi koje bi mogle da pokažu sinergetski efekat za reakciju izdvajanja vodonika. Termička razgradnja odgovarajućih soli je jedna od metoda za formiranje tankog filma legure na površini elektrode ali ona nije u fokusu interesovanja poslednjih godina zbog ekonomske isplativosti. Najčešće su korišćeni sledeće elektrohemijske metode:

- Elektrohemijsko taloženje
- *In-situ* formiranje prevlake

U fokusu interesovanja poslednjih godina se kao najbolja pokazala *in situ* elektrohemijska metoda taloženja.

3.6. In situ aktivacija

In situ aktivacija je elektrohemijska metoda taloženja koja rešava problem stabilnosti i aktivnosti elektroda u alkalnim elektrolizerima pri industrijskim uslovima rada (povišenim temperaturama i visokim gustinama struja). *In situ* aktivacija je jednostavan proces poboljšanja elektrolitičkog razlaganja vode, direktnim dodavanjem u elektrolit kombinacije soli i kompleksa prelaznih metala. Kompleksi *d*-metala i anjonske soli disosuju u elektrolitu na jone koji ispoljavaju katalitičko dejstvo, te se stoga nazivaju jonskim aktivatorima (*j.a.*).

Ovakav način aktiviranja elektroda ima dosta prednosti u odnosu na druge zahtevne procese taloženja od kojih su najznačajnije: ne zahteva odvojen korak aktiviranja elektrode što bi značajno povećalo cenu elektrode, korišćenje tanjih bipolarnih ploča industrijskih elektrolizera prilikom čega se smanjuju dimenzije postrojenja, stvaranjem trodimenzionalne strukture na elektrodama dolazi do povećanja realne površine katalizatora što dovodi do smanjenja omskih gubitaka i povećanja efikasnosti za datu stopu proizvedenog vodonika^(66,67). Dodavanjem kompleksa *d*-metala dolazi do njegovog deponovanja na površinu elektrode što omogućava energetski povoljniji prenos protona iz elektrolita do elektrodne površine i dolazi do smanjenja nadnapona za razvijanje vodonika^(68,27).

Dosadašnja istraživanja su pokazala da su najbolje rezultate dali kompleksi kobalta, tris (etilendiamin) Co (III) hlorida, i nikla, (tris (etilediamin) Ni (II) hlorida, u kombinaciji sa solima molibdata, Na₂MoO₄. Zajednička aktivnost kompleksa kobalta i molibdena ili kombinacija kompleksa nikla i molibdena značajno približava elektrode od nikla i nerđajućeg čelika reverzibilnom potencijalu vodonične elektrode u opsegu gustine struje značajnom za industrijsku primenu. Ovako aktivirane elektrode pokazuju bolje katalitičke osobine i od

individualnih plemenitih metala. Veliki broj studija je urađen na ovu tematiku^(69, 70) pri čemu je pokazano da prilikom korišćenja kompleksa dolazi do formiranja finog depozita koji postaje radna površina elektrode. Metal iz katjonskog dela kompleksa čini sloj finog depozita na elektrodnoj površini. Veoma bitan uticaj etilendiamina ima i polarnost kovalentne veze N-H i parcijalnog pozitivnog vodonika u njoj koji može da veže vodoničnom vezom prisutne okside i samim tim dovede do efekta dinamičkog uklanjanja nečistoća^(71,61,64).

Istraživanjem je upoređen veliki broj kombinacija dvokomponentnih sistema d-metala i došlo se do zaključka da su se najbolje karakteristike po pitanju performansi i uštede pokazale kod korišćenja kompleksa nikla sa soli molibdena i kod korišćenja kompleksa kobalta sa soli molibdena⁽⁷²⁾. Utvrđeno je da se primenom jonskih aktivatora može značajno smanjiti potrošnja električne energije u procesu alkalne elektrolize, u pojedinim slučajevima i do 20 %^(73, 74).

Istraživanja nekoliko ko-depozita na Ni elektrodi su pokazala sledeći niz stabilnosti na elektrodi od nikla :



Slika 13. Poređenje stabilnosti tri ko-depozita na niklenoj elektrodi

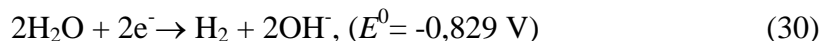
In situ dodavanjem jonskih aktivatora (*j.a.*) na bazi prelaznih d-metala u elektrolit u toku elektrolitičkog razlaganja vode pored elektrolitičkog efekta dolazi i do paralelne reakcije taloženja prelaznih metala. Na ovaj način su dobijene različite katalitičke prevlake koje pokazuju značajnu uštedu električne energije kod procesa alkalne elektrolize.

S obzirom da su elektrodne reakcije glavni uzrok energetske gubitaka, potrebno je odrediti tačan mehanizam reakcije kako bi se omogućilo dalje projektovanje visoko efikasnih elektrolitičkih ćelija.

3.7. Mehanizam i kinetika reakcije izdvajanja vodonika

Vodonična reakcija je najčešće ispitivani elektrohemijski proces i od velikog je značaja za razvoj novih savremenih materijala i tehnologija.

Vodonik se iz vode izdvaja elektrohemijski iz alkalnih rastvora direktnom redukcijom vode što se može predstaviti sledećom jednačinom:



U Tabeli 6. je prikazana reakcija katodnog izdvajanja vodonika u više stupnjeva.

Tabela 6. Stupnjevi pri reakciji izdvajanja vodonika

<p><i>Prvi stupanj, razelektrisanje vodoničnog jona</i></p>	$\text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{MH}_{\text{ads}} + \text{OH}^-$	<p><i>Reakcija Volmera</i></p>
<p><i>Drugi stupanj, rekombinacija adsorbovanih atoma, kao heterogena hemijska reakcija</i></p>	$2\text{MH}_{\text{ads}} \xrightleftharpoons[k_4]{k_3} 2\text{M} + \text{H}_2$	<p><i>Reakcija Tafela</i></p>
<p><i>Treći stupanj, elektrohemijska desorpcija</i></p>	$\text{H}_2\text{O} + \text{MH}_{\text{ads}} + \text{e}^- \xrightleftharpoons[k_6]{k_5} \text{M} + \text{H}_2 + \text{OH}^-$	<p><i>Reakcija Hejrovskog</i></p>

Polazni stupanj je reakcija elektrosorpcije adatomske vodoničke uz razelektrisanje protona u alkalnim rastvorima. Drugi stupanj predstavlja čisto hemijsku reakciju rekombinacije adsorbovanih atoma, dok treći stupanj uključuje drugi stupanj prenosa elektrona ^(56, 46).

Katodno izdvajanje vodonika se odvija posredstvom dva uzastopna stupnja preko jednog od dva reakciona mehanizma: Volmer–Hejrovskog ili Volmer–Tafelovog. Ako je neka od gore navedenih reakcija u datim uslovima spori stupanj, preostale reakcije su u stanju kvazi ravnoteže ⁽⁷⁵⁾. Priroda metala na kome se katodno izdvaja vodonik bitno utiče na kinetiku i

mehanizam izdvajanja vodonika. Kod proučavanja mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, polazi se od pretpostavke da je kod višestepenih elektrodnih reakcija, jedan od koraka spori stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije. Ostali reakcioni stupnjevi su tada u stanju kvazi ravnoteže.

Razmatranjem tri stupnja pri oslobađanju vodoničnih jona i stvaranjem molekula vodonika razlozi zavisnosti potencijala izdvajanja vodonika od materijala elektrode postaju dosta jasniji. Vodonikov jon dolazi u neposrednu blizinu katodne površine kombinacijom jonske migracije, difuzije i konvekcije, a potom taj isti hidratizovan jon iz vodenog rastvora elektrolita biva dehidratizovan i oslobođen. Kada je površina elektrode potpuno pokrivena adsorbovanim vodonikovim atomima, jon kada se oslobodi sa te iste površine predstavlja završni stupanj u procesu razvijanja vodonika.

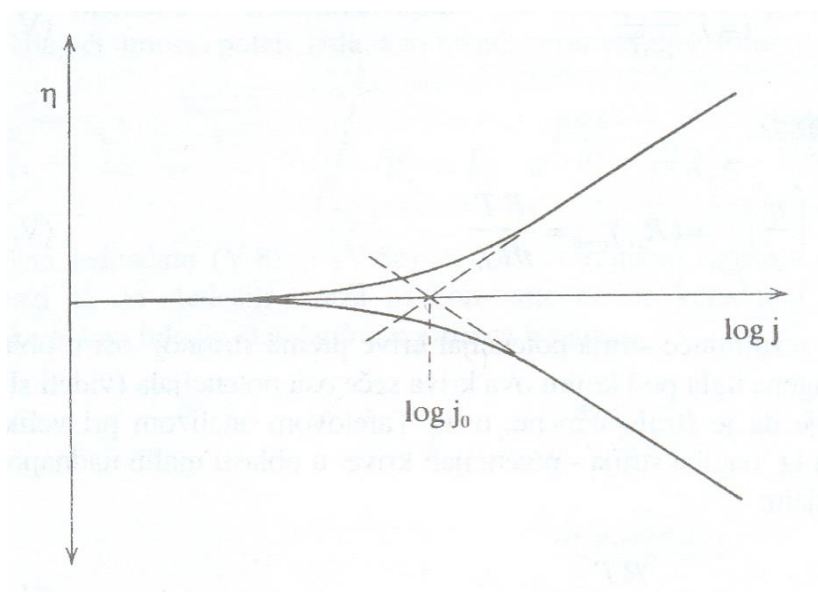
3.8. Tafelova analiza

Tafelova jednačina, koja važi za ireverzibilne elektrodne procese glasi:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad (31)$$

gde je a (V) = $(2,303RT/\beta zF) \times \log j_0$, j_0 (mA/cm²) – gustina struje izmene, b (V/dec) = $2,303RT/\beta zF$, a j (A/cm²) - gustina struje katode ili anode. Konstanta β je jedna od bitnih karakteristika elektrodne reakcije i naziva se faktor simetrije⁽⁴⁶⁾.

Gustina struja izmene na Slici 14. je gustina parcijalne katodne ili anodne struje kada se potencijal elektrode podesi na ravnotežnu vrednost i rezultujuća struja padne na nulu.



Slika 14. Tafelove prave jednostavnih elektrodnih reakcija za $\beta = 0,5$ ⁽⁴⁶⁾

Puna linija odgovara eksperimentalno dobijenoj krivi, a prave date isprekidanom linijom dobijene su ekstrapolacijom iz oblasti visokih nadnapona. Promena vrednosti koeficijenta simetrije β dovodi do promene nagiba katodne i anodne prave prema osi $\log j$, s tim što zbir nagiba ostaje konstantan ⁽⁴⁶⁾.

Međutim, na raznim elektrodnim materijalima obično su istovremeno različiti i Tafelovi nagibi i gustine struje izmene, pa su dva kriterijuma u suprotnosti. Naime, ako elektrodnoj reakciji na dva različita materijala odgovaraju dve različite Tafelove prave, tako da prvoj sa većim nagibom odgovara i veća gustina struje izmene, postoji i oblast struje kada prvoj sa većim nagibom odgovara niži nadnapon.

Kod poređenja katalitičkih osobina materijala određen problem predstavlja izbor parametra na osnovu kojeg će se vršiti poređenje. Neki autori kao parametar katalitičke aktivnosti koriste gustinu struje izmene, j_0 , u smislu da je aktivniji onaj materijal na kome je struja izmene veća. Drugi koriste nagib, b , prave $\eta = f(\log j)$ prema Tafelovoj zavisnosti (*jednačina 31*), s obrazloženjem da pri identičnim nadnaponima manjem Tafelovom nagibu, b , odgovara veća gustina struje, odnosno veća katalitička aktivnost.

Stoga, imajući u vidu da je u elektrohemijskoj primeni uobičajena gustina struje od 1 A cm^{-2} ($\log j=0$), izgleda najpogodnije da se nadnapon pri ovoj gustini struje, koristi kao parametar za poređenje katalitičke aktivnosti ⁽⁷⁶⁾. Ovaj parametar jednak je trećem parametru Tafelove prave, konstanti a , jer je $\eta_{\log j=0}=b$, $\log j_0=a$ ^(77,78).

3.9. Elektrohemijska impedansna spektroskopija

Impedansna spektroskopija igra veoma važnu ulogu u fundamentalnoj i primenjenoj elektrohemiji i nauci o materijalima. Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) je metoda koja se koristi za proučavanje različitih elektrohemijskih procesa ⁽⁴⁶⁾. EIS metoda se upotrebljava u određivanju kapaciteta dvojnog električnog sloja i u polarografiji naizmjenične struje (AC - alternating current). Danas se ova tehnika primenjuje i u karakterizaciji električnih osobina materijala i površina elektroprovodnih elektroda. EIS tehnikom se kroz ćeliju propušta signal naizmjenične struje poznate amplitude i frekvencije, pri čemu se fazna promena i amplituda odgovora mere kao funkcija frekvencije. Ceo postupak je moguće ponoviti koristeći opseg različitih frekvencija ⁽⁷⁹⁾. Opseg frekvencija se obično kreće od 10^{-1} Hz do 10^7 Hz sa modularnom voltažom od 5 mV do 30 mV ⁽⁸⁰⁾.

-Impedansa

Oko vrednosti napona jednosmerne struje (direct current, DC) napona V_{DC} , ćeliji se zadaje napon naizmenične struje poznate frekvencije ω i amplitude V .

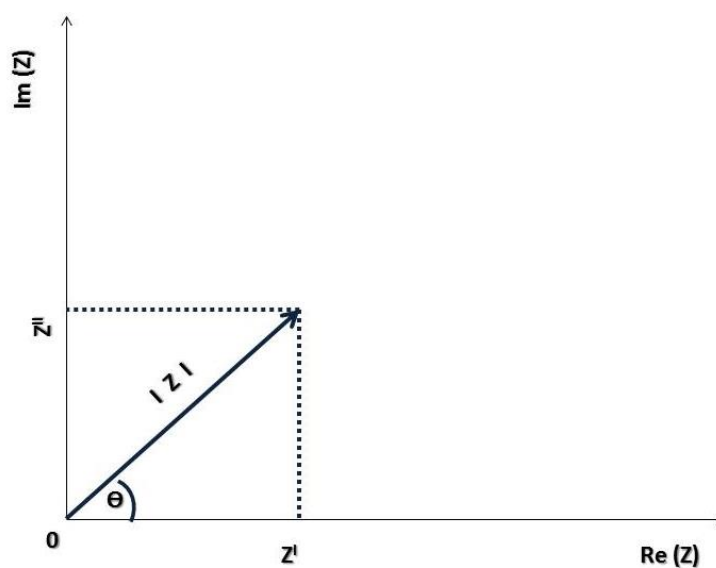
$$V_{(t)} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (32)$$

Rezultujuća naizmenična struja (AC) se meri i upoređuje sa dolaznim signalom.

$$I_{(t)} = I_{DC} + I_{AC} \sin(\omega t + \theta) \quad (33)$$

θ predstavlja razliku u fazi između primenjenog napona $V(t)$ i izmerene struje $I(t)$. Impedansa sistema $Z(\omega)$ je definisana kao odnos primenjenog napona, u domenu frekvencija $v(\omega)$, i izmerene struje $i(\omega)$, Slika 15:

$$Z_{(\omega)} = \frac{v(\omega)}{i(\omega)} \quad (34)$$



Slika 15. Predstavljanje impedanse u kompleksnoj ravni

Pošto impedansa predstavlja otpor protoku struje tačnije, meru sposobnosti sistema da spreči protok struje ona se može izraziti preko definisanog kompleksnog broja koji uključuje realnu i imaginarnu komponentnu^(81,82), na sledeći način:

$$Z = Z' + iZ'' \quad (35)$$

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos\theta \quad (36)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin\theta \quad (37)$$

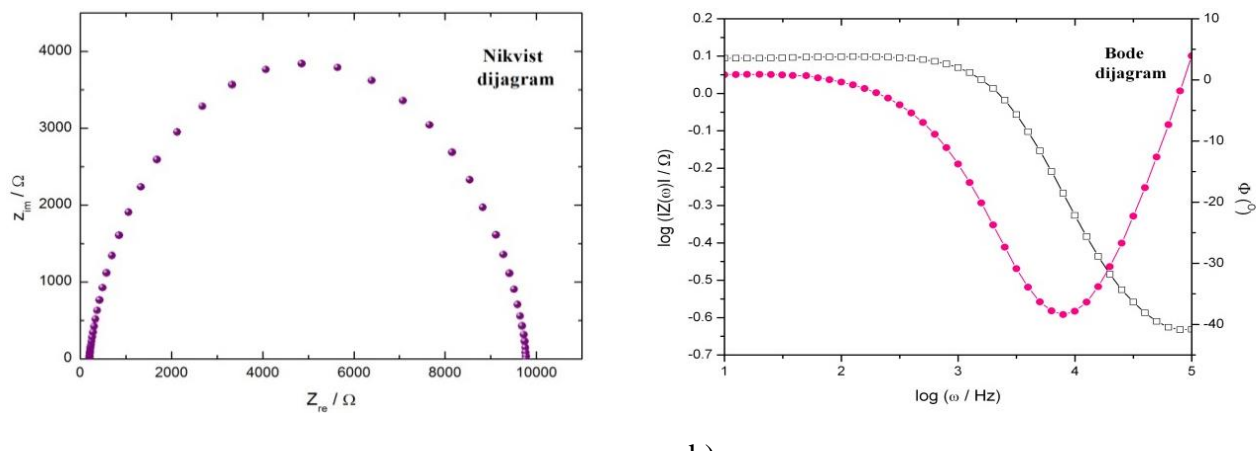
$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (39)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (40)$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta) \quad (41)$$

$$\exp(j\theta) = \cos\theta + j\sin\theta \quad (42)$$

Izmereni podaci o impedansi (frekvencija, Z_{re} i Z_{im}) se prikazuju u kompleksnoj ravni u dijagramima dva tipa : Nikvistov (eng. Nyquist) / Argandov (eng. Argand) dijagram i Bodeov (eng. Bode) dijagram. Nikvistov dijagram predstavlja prikazivanje kompleksnih brojeva u Argandovoj ravni, gde x-osa predstavlja realni deo, a y-osa predstavlja imaginarni deo kompleksnog broja. Na Slici 16. je predstavljen tipičan izgled Nikvistovog i Bodeovog dijagrama.



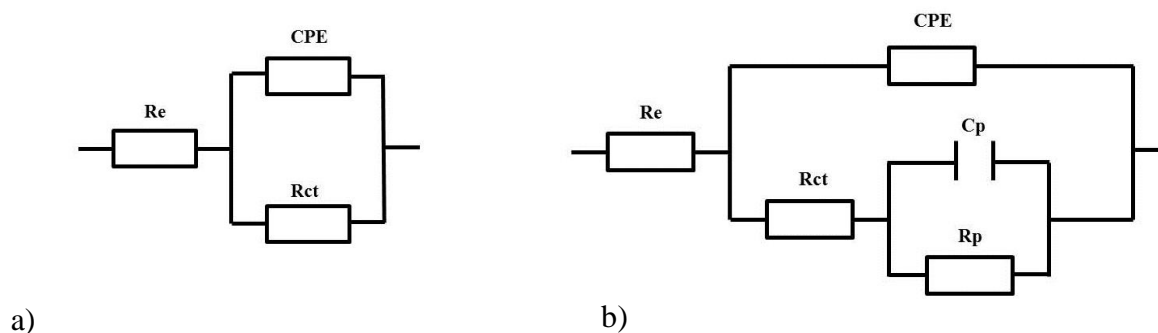
Slika 16. Nikvist dijagram, $Z_{im}=f(Z_{re})$ (a) i Bode dijagram (b)

Bodeov dijagram se sastoji od dva prikaza: jednog sa ulaznom fazom impedanse (φ) na y-osi i logaritmom frekvencije na x-osi ($\log\omega$) i drugog sa logaritmom amplitude impedanse na y-osi ($\log|Z(\omega)|$) i logaritmom frekvencije na x-osi ($\log\omega$).

- Osnovni elementi ekvivalentnog kola za fitovanje podataka dobijenih EIS metodom

Svi dobijeni eksperimentalni podaci o impedansi se mogu simulirati numeričkim metodama, a dalje se analiziraju nakon uspostavljanja ekvivalentnog polja koje predstavlja dinamičke strukture sistema, odnosno interpretiraju se modelovanjem ekvivalentnog kola, ^(80,81, 83). U modelovanju podataka AC impedanse koje su vezane za reakciju izdvajanja vodonika

tradicionalno se upotrebljavaju ekvivalentna kola i to najčešće Randelsovo (eng. Randles) i Armstrongovo (eng. Armstrong) ekvivalentno kolo, prikazano na Slici 17. Ekvivalentno kolo je električno kolo sa istim impedansnim spektrom kao što je eksperimentalno dobijeni. Vrednosti i pozicija elementa kola u idealnom slučaju bi trebalo da predstavljaju fizičke osobine ispitivanog sistema ili pojave. Promene u vrednostima elemenata ovakvog kola doprinose razumevanju odgovora ispitivanog sistema.



Slika 17. Randelsovo (a) i Armstrongovo (b) ekvivalentno električno kolo

Element ekvivalentnog kola je otpornik čiji je izraz impedanse dat jednačinom $Z_R = R$, gde je R oznaka otpora. Na Nikvistovom dijagramu, čist otpornik je predstavljen jednom tačkom na realnoj osi. Otpor elektrolita, odnosno ukupni otpor ćelije i otpor prenosu naelektrisanja su osnovni tipovi otpora prilikom modelovanja ekvivalentnog kola elektrolitičkih ćelija.

Otpor elektrolita, R_S , je otpor kretanju struje kroz elektrolit i može se predstaviti sledećom jednačinom za jediničnu površinu ćelije:

$$R_S = \rho d \quad (43)$$

gde je ρ specifičan otpor elektrolita koji zavisi od geometrije ćelije, d debljina elektrolita;

Otpor kretanju struje unutar metalne elektrode se označava kao R_m , otpor metala. Omski otpor, R_Ω u tom slučaju se može predstaviti sledećom jednačinom⁽⁸⁴⁾ :

$$R_\Omega = R_S + R_m \quad (44)$$

R_Ω predstavlja zbir otpora elektrolita i metalnih elektroda.

Otpor vezan za mehanizam prenosa naelektrisanja prilikom elektrodnih reakcija je R_{ct} . Naziva se još i otpor transferu naelektrisanja i otpor prenosa elektrona preko elektrode. Definisani su količnikom potencijala E i parcijalnom funkcijom faradejske gustine struje, iF :

$$R_{\Omega} = \left(\frac{\partial i_F}{\partial F} \right)^{-1} \quad (45)$$

Impedansa čistog električnog kondenzatora se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$Z_c = (i\omega C)^{-1} \quad (46)$$

gde je sa C obeležen njegov kapacitet ⁽⁸⁵⁾.

Z_c , impedansa čistog kapacitivnog elementa je u potpunosti imaginarna i negativna. Dva osnovna tipa kapacitivnosti koja se koriste u modelovanju ekvivalentnog kola elektrohemijske ćelije su: kapacitet dvojnog električnog sloja i geometrijska, ukupna kapacitivnost.

Kapacitet dvojnog električnog sloja C_{dl} se javlja na mestu spoja elektrode i elektrolita. Sledeća jednačina opisuje dvojni električni sloj:

$$C_{dl} = \left(\frac{\partial \sigma_E}{\partial E} \right)_{T,p,\mu} \quad (47)$$

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

Kapacitet koji se javlja između dve elektrode u elektrohemijskoj ćeliji je geometrijski kapacitet, C_G .

Sledeća jednačina opisuje ovaj kapacitet:

$$C_G = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{d} \quad (48)$$

gde je d rastojanje između dve elektrode, ε_r je dielektrična konstante elektrolita, a ε_0 je dielektrična propustljivost vakuuma.

S obzirom da kombinacija čistog otpornika i kapaciteta često nije dovoljna da adekvatno opiše odgovor realnog ispitivanog sistema, uvodi se element sa konstantnim faznim uglom i Warburg-ov element, tj. CPE element (Constant Phase Element) ^(86,87). CPE element se najčešće koristi u modelovanju ekvivalentnog kola kao zamena za klasičnu kapacitivnost. Potreba korišćenja CPE elementa se ukazala pošto većini eksperimentalno dobijenih rezultata nije odgovaralo klasično ekvivalentno kolo sa čisto kapacitivnim elementom, a upravo sa CPE elementom se može izvršiti vrlo precizno fitovanje jer se njime definiše nehomogenost površine u EIS eksperimentima kao i nehomogenost raspodele naelektrisanja na površinama elektroda. U slučaju paralelne veze CPE i R ona izgleda ovako:

$$C_{dl} = Y_{dl}(\omega_{\max})^{\alpha-1} \quad (49)$$

Gde je ω_{\max} frekvenciju maksimuma zavisnosti $-Z = f(\omega)$ i nezavisna je od eksponenta α , Y_{dl} je parametar fitovanja. C_{dl} se računa iz podataka fitovanja sa CPE elementom po relaciji koju su razvili Hsu i Mansfeld⁽⁸⁸⁾, kao korekcija na realnu vrednost kapaciteta.

Impedansa koja potiče od jednodimenzione difuzije reakcionih vrsta do elektrode naziva se Warburg-ov element. U najopštijem slučaju, efekat difuzije vrste a , dat je jednačinom:

$$Z_{W,a} = \sigma_a (i\omega)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\sigma_a}{\omega^{1/2}(1+i)} \quad (50)$$

gde je σ_a - Warburgova konstanta koja je u funkciji od difuzije vrste a , brzine reakcije, koncentracije vrste a , gustine struje i potencijala.

Korišćenjem uslova difuzije ograničene na konačnu dužinu δ , može se izvesti izraz za tzv. Short Terminus Warburg Element (STWE)⁽⁸⁵⁾. Jednačina predstavlja impedansu STWE elementa i može se predstaviti sledećom zavisnošću:

$$Z_{W_{STWE}} = \frac{R_w \tanh[(iT_w \omega)^\alpha]}{(iT_w \omega)^\alpha} \quad (51)$$

$$T_w = \frac{\delta^2}{D_a} \quad (52)$$

gde je R_w Warburg-ov R parametar, a sa D_a je obeležen difuzioni koeficijent vrste a .

STWE se na niskim frekvencijama ponaša kao otpornik a na visokim frekvencijama ima karakterističan izgled "ugla od 45°".

U ovom radu impedansni podaci su interpretirani pomoću Randelsovog i Amstrongovog ekvivalentnog električnog kola (Slika 17.) sa stalnim faznim elementom, CPE. Ovaj model se koristi za opisivanje reakcije izdvajanja vodonika (eng. hydrogen evolution reaction, HER) na relativno glatkim površinama katoda, kao što su i korišćene elektrode od nikla i nerđajućeg čelika. Pošto većini eksperimentalno dobijenih rezultata nije odgovaralo klasično ekvivalentno kolo sa čisto kapacitivnim elementom bilo je potrebno koristiti CPE element. Kapacitet dvojnog električnog sloja C_{dl} katode može se proceniti korišćenjem jednačine:

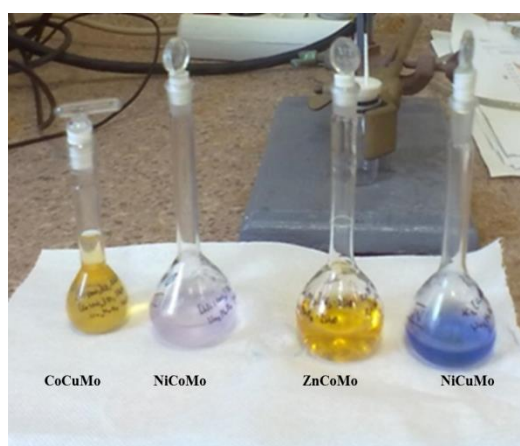
$$C_{dl} = \left[T (R_e^{-1} + R_{ct}^{-1})^{-(1-\alpha)} \right]^{1/\alpha} \quad (53)$$

Gde je T kapacitativni parametar koji se dobija kao rezultat fitovanja, R_e je otpor elektrolita (Ωcm^2), R_{ct} je specifičan otpor prenosu naelektrisanja (Ωcm^2) i α je nezavisni eksponent ($0 < \alpha < 1$)⁽⁸⁹⁾.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Sastav jonskih aktivatora

U cilju ispitivanja uticaja trokomponentnih jonskih aktivatora na efikasnost procesa elektrolitičkog dobijanja vodonika, rađeni su eksperimenti sa različitim koncentracijama kompleksa nikla ($[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$), kobalta ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$), bakra $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$, cinka ZnCl_2 soli molibdena (Na_2MoO_4), rastvorenih u 6M KOH kao osnovnom elektrolitu. Prikaz rastvora elektrolita korišćenih u ispitivanjima u elektrolitičkoj ćeliji prikazan je na Slici 18. Sastav elektrolita korišćenih u eksperimentima dvoelektrodne elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja, a potom dalje u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji, elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 i laboratorijskom elektrolizeru, prikazan je u Tabelama 7 i 8.



Slika 18. Prikaz rastvora elektrolita korišćenih u ispitivanjima u elektrolitičkoj ćeliji.

Tabela 7. Koncentracije jonskog aktivatora kompleksa nikla ($[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$), kobalta ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$) i soli molibdena (Na_2MoO_4) dalje u tekstu označavano kao NiCoMo, rastvorenih u 6M KOH.

<i>Broj rastvora</i>	<i>Sastav elektrolita</i>
1	$5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-2}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$
2	$10^{-3}\text{M} [\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-2}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$
3	$10^{-2}\text{M} [\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-2}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$

Tabela 8. Koncentracije jonskog aktivatora kompleksa kobalta ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$), bakra $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2]$ i soli molibdena (Na_2MoO_4) dalje u tekstu označavano kao CoCuMo.

<i>Broj rastvora</i>	<i>Sastav elektrolita</i>
1	$10^{-2}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$
2	$5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] + 10^{-2}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$
3	$10^{-2}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-3}\text{M} \text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] + 10^{-3}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$
4	$10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$
5	$5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{K}_2[\text{Cu}(\text{ox})_2] + 5 \cdot 10^{-3}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{M} \text{KOH}$

Tabela 9. Koncentracije jonskog aktivatora kompleksa kobalta ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$), cinka (ZnCl_2) i soli molibdena (Na_2MoO_4) dalje u tekstu označavano kao ZnCoMo, rastvorenog u 6M KOH.

<i>Broj rastvora</i>	<i>Sastav elektrolita</i>
1	$10^{-3} \text{M} \text{ZnCl}_2 + 10^{-3} \text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-2} \text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6 \text{M} \text{KOH}$
2	$5 \cdot 10^{-3} \text{M} \text{ZnCl}_2 + 10^{-3} \text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-2} \text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6 \text{M} \text{KOH}$
3	$10^{-2} \text{M} \text{ZnCl}_2 + 10^{-3} \text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 10^{-2} \text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6 \text{M} \text{KOH}$

S obzirom da je dvokomponentni sistem kompleksa kobalta ($[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$) i soli molibdena (Na_2MoO_4) sa koncentracijama $5 \cdot 10^{-3}\text{M} [\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ i $10^{-2}\text{M} \text{Na}_2\text{MoO}_4$ u standardnom rastvoru 6M KOH dao najbolje rezultate ⁽⁹⁰⁹¹⁾, urađena je ponovljena serija merenja u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji.

4.2. Elektrolitičke ćelije

U ovom radu je praćen razvoj geometrije sistema za elektrolitičko dobijanje vodonika kao i uticaj odabranih jonskih aktivatora na efikasnost procesa alkalne elektrolize. Svaka ćelija je bila posebno dizajnirana da zadovolji zahteve sistema za dati eksperiment. Eksperimenti se mogu grupisati na sledeći način:

- elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja uticaja jonskih aktivatora na bazi CoMo, NiCoMo, CoCuMo, na ponašanje strujno naponske krive.

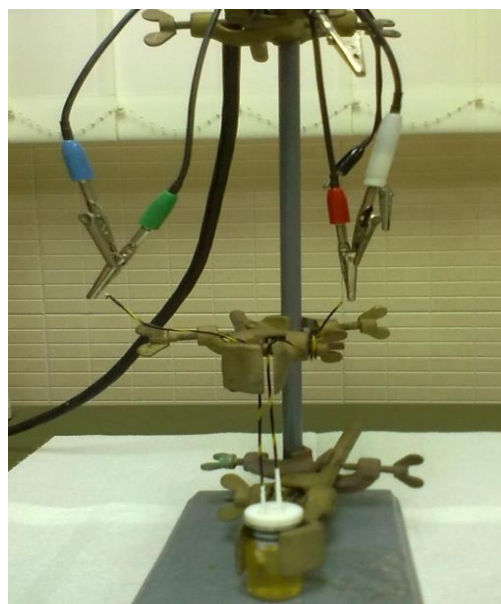
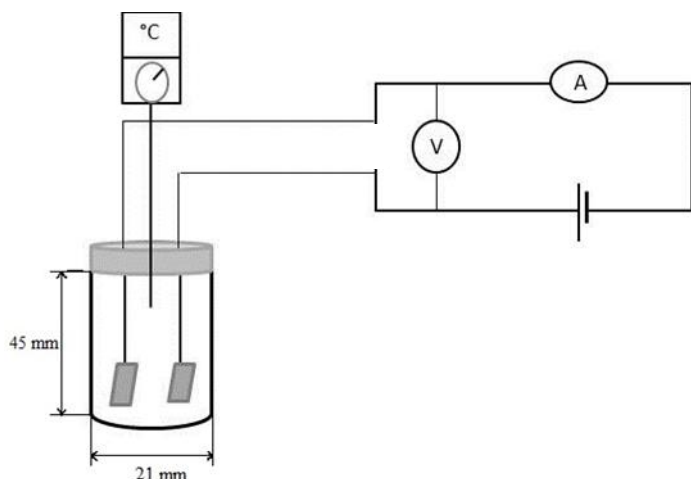
- troelektrodna elektrohemijaska ćelija- elektrohemijaska ispitivanja jonskih aktivatora u temperaturnom opsegu od 298K do 343K.
- elektrolitička ćelija za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 - ispitivanje potrošnje energije u osnovnom elektrolitu, 6M KOH, kao i uticaj dodatka jonskih aktivatora na temperaturama od 298K do 353K na energetska efikasnost procesa.
- laboratorijski elektrolizer- ispitivanje potrošnje energije u alkalnom elektrolizeru i uticaj jonskog aktivatora na bazi NiCoMo na energetska efikasnost.

Sve ćelije su posebno konstruisane i napravljene u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke "Vinča".

- Elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja

Eksperimenti ispitivanja uticaja jonskih aktivatora na ponašanje polarizacionih krivih (zavisnost gustine struje od potencijala elektrode), rađeni su u posebno dizajniranoj dvoelektrodnoj, staklenoj ćeliji. Ćelija je cilindričnog oblika, zapremine 15 cm^3 . Kao katoda i anoda korišćene su niklene pločice površine 0.5 cm^2 . Jedna strana elektrode je služila kao aktivna površina za izdvajanje vodonika, dok je druga strana bila zaštićena dvokomponentnim lepkom. Pre svakog eksperimenta površina elektrode je dobro očišćena. Do ogledalskog sjaja je polirana polir papirom granulacije 800-2000. Nakon poliranja, tretirana je hemijskim putem, stavljena je u vodeni rastvor HNO_3 molskog odnosa 2:1 na 2 minuta, a potom isprana dejonizovanim vodom i alkoholom. Instrument na kome su rađena merenja je Gamry 750G potenciosta/galvanostat gde je snimanje polarizacionih krivih vršeno galvanostatski gde se na taj način kontroliše brzina reakcije, tj. struja, a meri se potencijal elektrode.

Zadata temperatura u ćeliji je bila sobna temperatura, 298K, a primenjene gustine struje su bile od 10 mAcm^{-2} , 50 mAcm^{-2} i 100 mAcm^{-2} . Na Slici 19. je prikazana šema i fotografija dvoelektrodne elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja.



a)

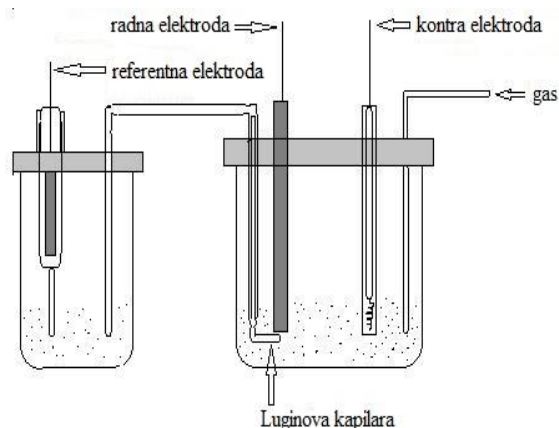
b)

Slika 19. Šema (a) i fotografija (b) elektrolitičke ćelije

Ova ćelija je korišćena za preliminarna ispitivanja uticaja jonskih aktivatora na strujno naponske karakteristike u cilju utvrđivanja odnosa koncentracija komponentni za *in situ* aktivaciju.

-Troelektrodna elektrohemijaska ćelija

Troelektrodna elektrohemijaska ćelija je korišćena za elektrohemijaska ispitivanja. Ćelija je napravljena od stakla visokog kvaliteta sa posebno izrađenim delom sa dvostrukim zidom, pogodnim za termostatiranje kao i sa odvojenim segmentima za referentnu elektrodu i za kontra elektrodu. Ova troelektrodna elektrohemijaska ćelija ima cevčicu za uvođenje gasa u elektrolit pre svakog merenja. Uklanjanje kiseonika iz elektrolita se postiže prodivavanjem azota 30 minuta pre svakog merenja. Tokom merenja je propušan čist azot iznad površine elektrolita kako bi se sprečilo rastvaranje kiseonika iz vazduha. Na Slici 20. je prikazana šema i fotografija troelektrodne elektrohemijaska ćelije korišćene za elektrohemijaska merenja.



b)

a)

Slika 20 . Šema (a) i fotografija (b) troelektrodne elektrohemijske ćelije korišćene za elektrohemijska merenja

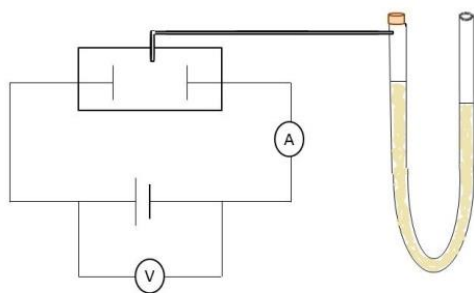
Kao kontra elektroda korišćena je Pt mrežica znatno veće površine u odnosu na radnu elektrodu. Radna elektroda je bila od nikla, čistoće 99.9%, dimenzija 1x2cm. Pre svakog eksperimenta površina radne elektrode je tretirana mehaničkim i hemijskim putem. Za mehaničko poliranje je korišćen brusni papir. Nakon toga je stavljena u ultrazvučno kupatilo 15 minuta kako bi se odstranile čestice brusnog papira. Hemijskim putem elektroda je tretirana tako što je nagrizana u vodenom rastvoru azotne kiseline i potom isprana dejonizovanom vodom. Kao referentna elektroda korišćena je živa/živa oksidna elektroda, Hg/HgO u rastvoru 6M KOH. Referentna elektroda, je kao i pomoćna, smeštena u posebnoj odeljku ćelije koja se završava kapilalom. Ova cevčica je poznata pod nazivom Luginova kapilara, čija je uloga da smanji omski otpor elektrolita.

Određivanjem kinetičkih parametara: Tafelovog nagiba (b_c), gustine struje izmene (j_o) i nadnapona neophodnog za uspostavljanje određene brzine dobijanja vodonika, dolazi se do procene o uticaja *in situ* dodatih jonskih aktivatora i njihovih koncentracija na sistem. Na osnovu ove detaljne elektrohemijske analize, jonski aktivatori koji su pokazali najbolje osobine su kasnije testirani u većim sistemima poput elektrolitičke ćelije za izdvajanje gasne smeše H₂/O₂ i laboratorijskog elektrolizera.

Sva elektrohemijska merenja su rađena na instrumentu Gamry G 750 potentostat/galvanostat/ZRA.

Polarizacione krive za ispitivanje uticaja *in situ* dodanih jonskih aktivatora na bazi NiCoMo, CoCuMo, su snimane promenom elektrodnog potencijala u opsegu od -1.4 V do -0.8 V u odnosu na referentnu elektrodu brzinom od 1mVs^{-1} . Snimanje impedansnih spektara je urađeno u frekventnom opsegu od 0.1 Hz do 100kHz, uz upotrebu naizmeničnog signala amplitude 10mV na konstantnu vrednost nadnapona od -20mV do -250mV. Temperatura rastvora u elektrohemijskoj ćeliji je zadavana u intervalu od 298K do 343K.

Kako bi se izračunala potrošnja energije u ćeliji neophodno je da se izračuna vreme potrebno da se izdvoji 1 mol vodonika. To vreme se računa na taj način što izdvojeni gas istiskuje određenu zapreminu vode u U-manometru, prikazanom na Slici 21, a potom se vrši preračunavanje količine izdvojenog vodonika ($2/3$ gasa) u odnosu na ukupnu količinu gasa.



a)



b)

Slika 21. Šema (a) i fotografija (b) eksperimenta za merenje potrošnje energije.

Kada se izračuna vreme potrebno za izdvajanje vodonika, a potom i na osnovu zadatih temperatura i gustina struja dobije vrednost napona na elektrodama, dalje je moguće izračunati potrošnju energije po 1 molu vodonika prema sledećoj jednačini:

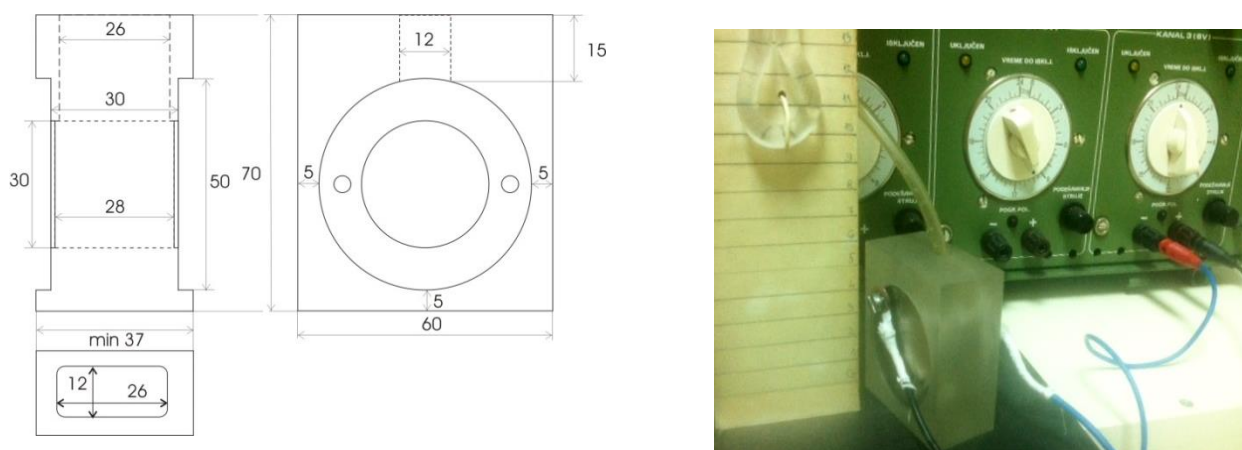
$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (67)$$

gde $Q(\text{Jmol}^{-1})$ predstavlja potrošnju energije, $U(\text{V})$ je razlika potencijala katodne i anodne reakcije i pada napona kroz elektrolit, $I(\text{A})$ je ukupna struja, $t(\text{s})$ je vreme potrebno da se dobije 1 mol vodonika.

Ćelija je termostatisana u ultratermostatu, Thermo Scientific Haake SC 100, sa temperaturnim opsegom od 298K do 353K (elektrolitička ćelija za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2) i od 298K do 343K (laboratorijski elektrolizer) sa variranjem temperature od ± 0.3 °C.

- Elektrolitička ćelija za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2

Elektrolitička ćelija za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 je napravljena od pleksiglasa, precizno definisane geometrije sa odgovarajućim ugradnim delovima za elektrode i jednim otvorom za gas. Radna površina elektrode u obliku diska je 6.81 cm^2 . Kao materijal za obe elektrode korišćen je metalni nikl, čistoće 99.9%, (Zorka, Šabac). Elektrode su pre svakog merenja tretirane mehaničkim i hemijskim putem, što je detaljno opisano u predhodnom odeljku. Konstrukcioni crtež i fotografija ćelije koja je korišćena za merenje je prikazana na Slici 22.



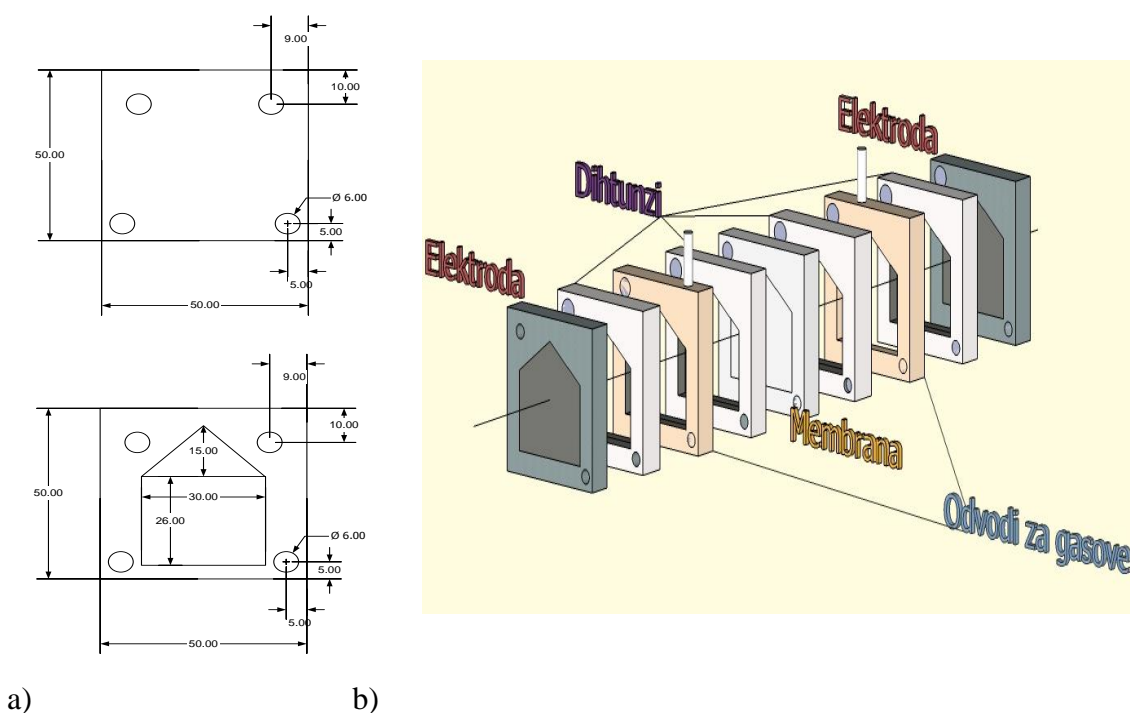
a)

Slika 22. Konstrukcioni crtež (a) i fotografija ćelije (b) u kojoj su rađena merenja utroška energije pri reakciji izdvajanja vodonika

Merenja su rađena koriscenjem Gamry Framework paketa uz opciju galvanostatskog režima. Zadavana gustina struje se kretala u opsegu od 10 mAcm^{-2} do 100 mAcm^{-2} . U elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 se ispitivao uticaj trokomponentnih sistema na utrošak električne energije. Pre ispitivanja sa dodatkom jonskih aktivatora prvo je ispitivan sistem sa standardnim elektrolitom, 6M KOH koji je posle bio poredbena mera za merenje efikasnosti procesa. Na osnovu preliminarnih ispitivanja u dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji, gde su se ispitivale različite koncentracije aktivatora, u ovom delu merenja se postupalo sa koncentracijama jonskih aktivatora koji su dali najbolje rezultate. Sva merenja su rađena pri industrijskim uslovima (visoke temperature i visoke gustine struja).

- Laboratorijski elektrolizer

Laboratorijski elektrolizer je napravljen kao monopolarni tip elektrolizera. Katoda je odvojena od anode membranom koja sprečava prolaz gasova iz jednog elektrodnog odeljka u drugi, ali je propusna za elektrolit. Glavni razlozi zašto je odlučeno da se pravi ovakav tip elektrolizera je pre svega njegoa jednostavna konstrukcija, relativno jeftini delovi i mogućnost održavanja uz minimalne gubitke. Konstrukcioni sklop laboratorijskog elektrolizera je prikazan na sledećoj slici 23.



Slika 23. Tehnički crtež (a) i konstrukcija (b) laboratorijskog elektrolizera korišćenog u eksperimentu

Proizvođači komercijanih alkalnih elektrolizera danas koriste elektrode od nerđajućeg čelika sa prevlakama ekonomski dostupnih elektrokatalizatora, radi povećanja energetske i ekonomske efikasnosti samog procesa. Kao elektrodni materijali u laboratorijskom elektrolizeru su korišćeni nerđajući čelik i niklena prevlaka na nerđajućem čeliku. Površina elektrode je 10cm^2 . Nerđajući čelik je legura gvožđa koja sadrži i određene procenete drugih elemenata⁽⁹²⁾. Sastav nerđajućeg čelika koji je korišćen kao elektrodni materijal u alkalnom elektrolizeru je dat u Tabeli 10.

Tabela 10. Sastav nerđajućeg čelika korišćenog kao elektrodni materijal

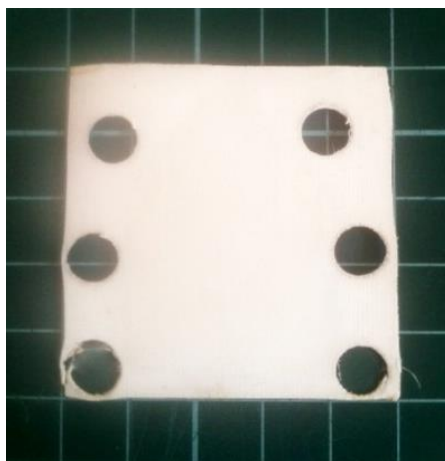
<i>Sastav SS 304</i>	%
C	0.08
Mn	2
P	0.045
Cr	18-20
Ni	8-12

Nerđajući čelik ima izuzetan niz osobina koji ga razlikuje od ostalih klasa čelika. Korišćenje nerđajućeg čelika kao elektrodnog materijala u rastvoru kalijum hidroksida, minimizira formiranje metalnih hidrida na njegovoj površini, što za sobom povlači veću efikasnost reakcije izdvanja vodonika ⁽⁹³⁾. Značajno je to što je korozivno rezistentan zahvaljujući uticaju legirajućeg elementa hroma. Pošto alkalni elektrolizeri rade na temperaturama od 343K i koriste jake baze, 6M KOH, vrlo je bitno da elektrode budu koroziono stabilne. Pored elektroda od nerđajućeg čelika, ispitane su i elektrode sa prevlakom nikla, i njihova poređenja će dalje biti prikazana.

Jedan od osnovnih sastavnih delova alkalnog elektrolizera, pored elektroda i elektrolita, je i membrana. Membrana omogućava razdvajanje gasova vodonika i kiseonika kao i selektivni transport jona vodonika i vode preko elektrode. Komercijalna ZIRFON® PERL membrana je korišćena u laboratorijskom alkalnom elektrolizeru. Ona omogućava veoma efikasan rad elektrolitičke ćelije jer je jako postojana i stabilna u jakim bazama i povišenim temperaturama.

Koristi se kao zamena za azbestne membrane koje su ranije korišćene u komercijalnim industrijskim elektrolizerima.

Glavne karakteristike komercijalna ZIRFON® PERL ⁽⁹⁴⁾ membrane su veličine pore 0.15 μm , debljina 500 μm i poroznost 55%. Poprečni presek polimerne mikroporozne membrane obložene mešavinom polimera i cirkonijum oksida predstavljen je na sledećoj Slici 24.



Slika 24. Fotografija korišćene membrane u alkalnom elektrolizeru.

Pre i posle elektrolitičkog procesa, izvršena je karakterizacija elektroda različitim metodama. Morfološke promene su analizirane skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Topografske promene analizirane su bezkontaktnom profilometrijom. Sastav elektrolita pre, za vreme i posle procesa elektrolize snimljen je UV-VIS spektrofotometrom.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda ispitivanja morfologije površine čvrstih neisparljivih materijala, programiranim pomeranjem elektronskog snopa. Fokusirani snop elektrona pri interakciji sa materijalom uzorka izaziva ekscitaciju i emisiju zračenja i čestica. Karakteriše ga rad pri vrlo niskim radnim naponima čime se sprečava površinsko elektrostatičko nabijanje uzorka. Skeniranje elektronskim mikroskopom (SEM), JSM-5800 LV, niklene elektrode, elektrode od nerđajućeg čelika i membrane, obavljeno je pre i posle *in situ* aktivacije dodatkom jonskih aktivatora za vreme elektrolitičkog procesa.

Stvaranje depozita na površini elektrode, kao posledice *in situ* dodavanja trokomponentnih jonskih aktivatora u sistem standardnog elektrolita, snimano je posle petočasnog procesa pri zadavanoj gustini struje od 20mAcm^{-2} i posle jednočasovnog procesa pri zadavanoj gustini struje od 100mAcm^{-2} . Korišćene su niklene elektrode površine 0.5cm^2 . Temperatura rastvora je bila 298K.

Takođe, pored elektroda od nikla, snimane su elektrode laboratorijskog alkalnog elektrolizera, od nerđajućeg čelika, pri čemu je elektrolitički proces trajao pet sati na gustini struje od 0.5Acm^{-2} . Temperatura rastvora je bila 313K.

Membrana koja je korišćena u laboratorijskom alkalnom elektrolizeru je snimana skenirajućim elektronskim mikroskopom kako bi se uočile promena nastale posle elektrolitičkog procesa na visokim gustinama struja i temperaturama u jakoj bazi 6M KOH.

Topografija površine profilometrom, tesno je povezana sa mikro strukturom materijala, označava površinske karakteristike kao što su izbočine, udubljenja, mikropukotine itd. Na makroskopskom nivou se to naziva hrapavost. Kao merilo površinskog odstupanja, za karakterizaciju profila se definišu osnovni parametri hrapavosti.

Prosečna apsolutna vrednost odstupanja se ovde razmatrala i ona se definiše kao srednja hrapavost Ra , a jednačina za njeno izračunavanje je predstavljena sledećim izrazom:

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (68)$$

gde L predstavlja dužinu područja odabranog za procenu parametara hrapavosti.

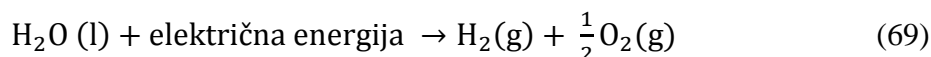
Sve profilometrijske analize su izvršene na instrumentu, model Zygo NewView 7100, koji se zasniva na interferenciji snopa svetlosti koji se odbija od referentne površine i snopa koji se odbija od ispitivane površine. Glavna prednost ove metode za karakterizaciju površine elektrode pre i posle elektrolitičkog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

Rađena je spektrofotometrijska analiza kako bi se posmatrale promene u elektrolitu za vreme elektrolitičkog procesa. Korišćen je Perkin Elmer Lambda 35 UV-VIS spektrofotometar opremljen sa termostatičkom kvazi ćelijom za snimanje elektrolita pre i posle jednočasovnog elektrolitičkog procesa u pilot elektrolitičkoj ćeliji pri zadatoj gustini struje od 100mAcm^{-2} .

4.3. Elektrohemijski model laboratorijskog elektrolizera

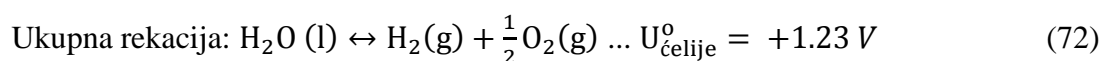
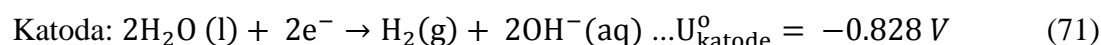
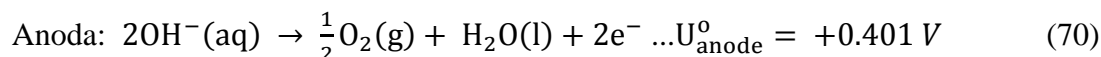
Za pravljenje elektrohemijskog modela laboratorijskog alkalnog elektrolizera korišćen je *MATLAB*, softverski paket za tehničke proračune, rešavanje matematičkih problema, analizu i vizuelizaciju podataka. Matematički model je razvijen za prototip laboratorijskog alkalnog elektrolizera. Elektrohemijski model se bazira na kombinaciji fundamentalnih električnih i empirijski dobijenih elektrohemijskih parametara. Rezultat elektrohemijskog modela je da se koristi kod predviđanja ponašanja napona ćelije u zavisnosti od zadate vrednosti gustine struje i temperature.

Razlaganja molekula vode na vodonik i kiseonik se dešava prolaskom struje između elektroda zaronjenih u elektrolit visoke provodljivosti. Ukupna reakcija razlaganja molekula vode se može predstaviti sledećim izrazom:



Minimalan napon potreban da dođe do razlaganja vode na vodonik i kiseonik naziva se reverzibilni napon. On se može definisati preko Gibsove energije za razlaganje vode, što će biti objašnjeno u nastavku odeljka. U laboratorijskom elektrolizeru je korišćen kalijum hidroksid kao osnovni elektrolit.

Katodne i anodne reakcije će biti predstavljene sledećim jednačinama:



$$U_{\text{ćelije}}^{\circ} = U_{\text{anode}}^{\circ} - U_{\text{katode}}^{\circ} \quad (73)$$

U laboratorijskom elektrrolizeru, elektrode treba da budu rezistentne na koroziju, i moraju da imaju veoma dobru električnu konduktivnost i katalitičke performanse, dok, sa druge strane, membrana treba da ima mali električni otpor. Iz tog razloga je za materijal elektroda odabran komercijalno dostupan nerđajući čelik i niklena prevlaka na istom sa dodatkom jonskih aktivatora radi poboljšanja performansi elektrodnih površina, dok je za membranu izabrana Zirfon Agfa polupropustljiva membrana sa niskim električnim otporom.

Pošto termodinamika elektrolitičkog procesa predstavlja jedan veoma bitan segment koji upotpunjuje i objašnjava reakcione mehanizme i termalne efekte u elektrohemijским reakcijama veoma je važno njeno razumevanje za postavku elektrohemijskog modela. Ona takođe objašnjava osnovne principe fenomena prenosa mase, toplote i količine kretanja. Dekompozicija vode je endotermna reakcija sa veoma visokim zahtevom za energijom, što se može pripisati vrednošću standardne promene entalpije: $\Delta H^{\circ} = 286 \text{ kJmol}^{-1}$ ($39.7 \text{ kWhkg}^{-1} \text{ H}_2$)^(95, 96). Na standardnim uslovima, 1atm i 298K, minimalan rad potreban da dođe do reakcije razlaganja molekula vode se pripisuje slobodnoj Gibsovoj energiji ($\Delta G^{\circ} = 237 \text{ kJmol}^{-1}$)¹⁾ gde se u korelaciju dovodi reverzibilan napon ćelije, predstavljeno u sledećoj jednačini:

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{z \cdot F} = \frac{237.000 \text{ J}}{2 \cdot 96.485 \text{ C}} = 1.23 \text{ V} = U_{\text{rev}}^{\circ} \quad (74)$$

Gde je z je broj molova vodonika ($z=2$) i F je Faradejeva konstanta (96.485 Cmol^{-1})⁽⁹⁷⁾.

Termoneutralni potencijal razmatran u predhodnom poglavlju, korišćen je u razmatranju elektrohemijskog modela na sledeći način:

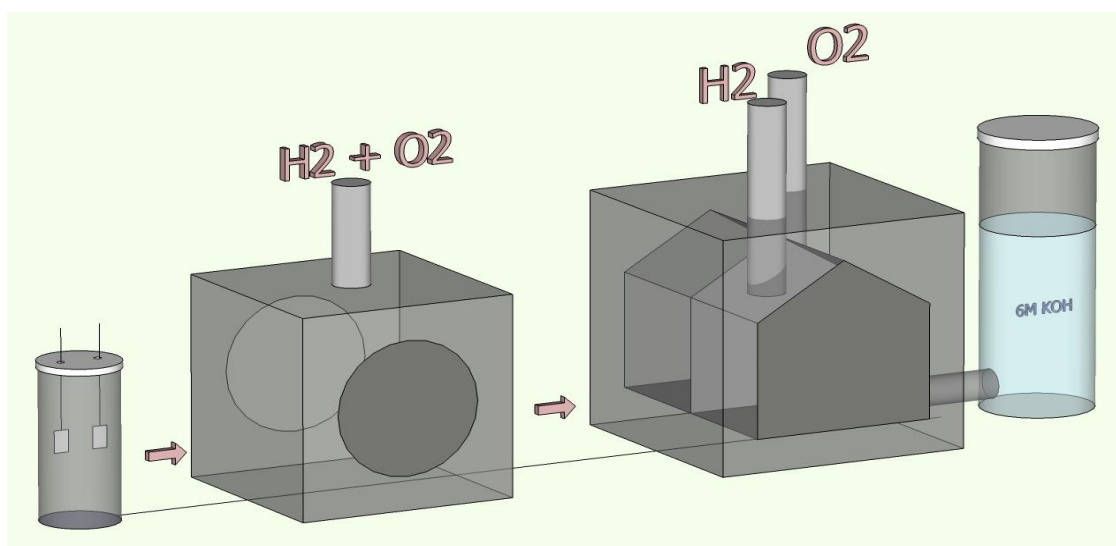
$$\frac{\Delta H^{\circ}}{z \cdot F} = \frac{286.000 \text{ J}}{2 \cdot 96.485 \text{ C}} = 1.48 \text{ V} = U_{tn}^{\circ} \quad (75)$$

$$T \cdot \Delta S^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ} \quad (76)$$

Vrednosti termoneutralnog napona su konstantne sa promenom pritiska i temperature, dok je reverzibilni napon obrnuto srazmeran temperaturi ^(98,99).

4.4. Uvećanje razmera elektrolitičkih ćelija

Uvećanje razmera i poboljšanje dizajna elektrolitičke ćelije ima znatan uticaj na efikasnost procesa elektrolitičkog dobijanja vodonika. Uvećanje razmera sistema, konstrukcija korišćenih ćelija kao i glavne karakteristike uticaja odabranog elektrolita i temperature na efikasnost biće opisane u ovom poglavlju. Na Slici 25. je predstavljen šematski prikaz razvoja geometrije sistema za elektrolitičko dobijanje vodonika.



Slika 25. Šematski prikaz razvoja geometrije sistema za elektrolitičko dobijanje vodonika

Gustine struje su se povećavale u skladu sa razvojem geometrije ćelije. Uvećanje razmera laboratorijskog alkalnog elektrolizera je rađeno tako što su se pratila ponašanja i zahtevi kako dvoelektrodne elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja, tako i elektrolitičke ćelije za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 . Dizajn laboratorijskog elektrolizera je izmenjen s obzirom da je u sklop ćelije stavljena membrana, a korišćen je i rezervoar za elektrolit, tako da je nivo elektrolita u ćeliji održavan konstantnim za vreme procesa. Primenjena struja kod alkalnog elektrolizera je pet puta veća u poređenju sa predhodne dve ćelije i iz tog razloga je korišćen drugi potencijostat koji ima veći opseg struja koje zadovoljavaju potrebe elektrolizera. Stavljanje membrane u sklop alkalnog elektrolizera spećilo je mešanje vodonika i kiseonika kao i selektivni transport jona vodonika i vode preko elektrode. Korišćen je rezervoar za elektrolit, zapremine 50ml, tako da je nivo elektrolita u elektrolizeru bio konstantan za vreme rada. Rastojanje između elektroda u laboratorijskom alkalnom elektrolizeru je smanjeno 2.5 puta u poređenju sa elektrolitičkom ćelijom za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 , što i jeste cilj optimizacije procesa i težnja da se približi tzv. *zerogap* konstrukciji ćelije koja se najčešće sreće kod PEM elektrolizera. Smanjenje rastojanja između elektroda dovodi do smanjenja otpornosti sistema. Rad na razvijenom prototipu laboratorijskog alkalnog elektrolizera je simulirao industrijske uslove i rad na visokim gustinama struja i povišenim temperaturama.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja

S obzirom da se pri procesu alkalne elektrolize troši velika količina energije po jedinici mase izdvojenog vodonika, u ovom radu će se opisati razvoj i energetske poboljšanje alkalnog elektrolizera od dvoelektrodne elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja do prototipa laboratorijskog alkalnog elektrolizera koji radi pri industrijskim uslovima. Rezultati dobijeni iz dvoelektrodne elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja se dalje efikasno mogu primeniti na veće sisteme.

Najveći značaj dvoelektrodne elektrolitičke ćelije za preliminarna ispitivanja je taj što se pronalaze najbolji optimalni uslovi za elektrolitičko dobijanje vodonika i najbolji tipovi geometrije ćelije sa svim potrebnim daljim modifikacijama. Ovakvim načinom eksperimenata, analizirani su različiti sastavi jonskih aktivatora i utvrđena je sposobnost ćelije da iznese zahteve tokom rada. Takođe je praćeno ponašanje elektroda tokom procesa kao i njihova stabilnost pri radu na višim gustinama struja. Bitno je da se ćelija koja se koristi u prvobitnom “pilot” setu merenja može dalje porediti sa elektrolitičkom ćelijom za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 , a potom i laboratorijskim elektrolizerom, a da se pri tom od njih ne razlikuje po principu rada već po kapacitetu. Elektrolitički proces se odigrava u ćeliji opisanoj u eksperimentalnom delu koja je malih dimenzija u cilju redukovanja troškova odabira najbolje koncentracije jonskog aktivatora i uštede energije u sistemu. Dvoelektrodna elektrolitička ćelija za preliminarna ispitivanja predstavlja jako bitnu sponu između elektrolitičke ćelije za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 i laboratorijskog elektrolizera, jer se odabirom pravog jonskog aktivatora i materijala elektrode olakšavaju dalji procesi u sistemu.

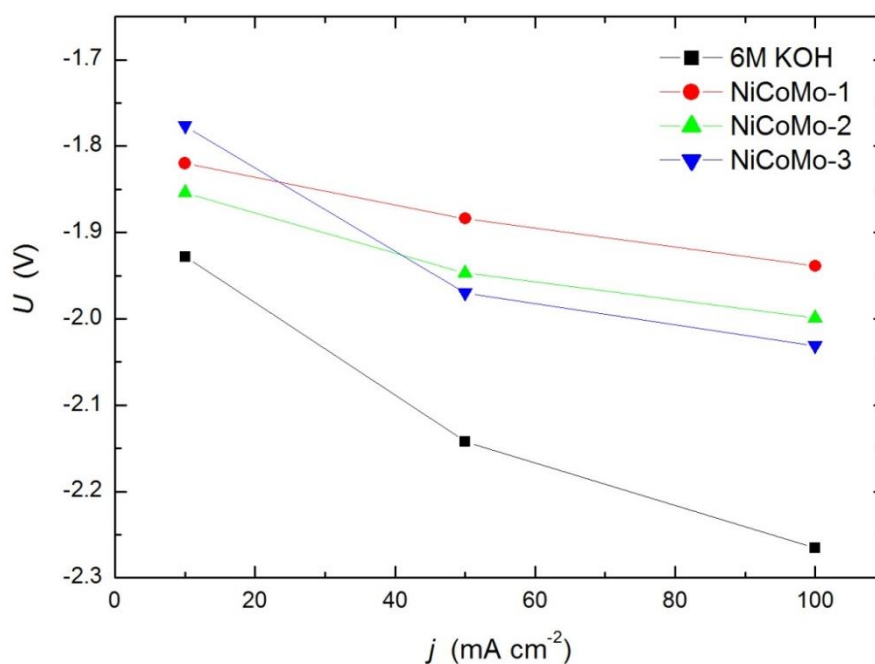
U ovom Poglavlju ispitivani su različiti jonski aktivatori na bazi kombinacije prelaznih metala NiCoMo, ZnCoMo, CoCuMo, NiCuMo i CoMo. S obzirom da je u slučaju ZnCoMo aktivirane elektrode postignuto slično poboljšanje aktivnosti kao u slučaju NiCoMo, uz duplo veću cenu aktivatora, ovaj sistem je pre svega interesantan sa tačke gledišta fundamentalnog poboljšanja aktivnosti i obrađen je u sklopu poglavlja 5.6, dok su rezultati aktivnosti ovog trokomponentnog aktivatora prikazani u Prilogu I. *In situ* aktivacija se postiže rastvaranjem supstanci direktno u elektrolitu tokom procesa proizvodnje vodonika.

- Određivanje optimalnog sastava NiCoMo j. a.

Kao jonski aktivator u ovom setu eksperimenata je korišćena kombinacija različitih koncentracija kompleksa nikla ($[Ni(en)_3]Cl_2$), kobalta ($[Co(en)_3]Cl_3$) i soli molibdena (Na_2MoO_4) rastvorenih u 6M KOH kao osnovnom elektrolitu.

Korišćenjem kompleksirajućih sredstava na bazi nikla u sinergiji sa kobaltom u elektrolitičkom procesu dolazi do njihove disocijacije na jone.

Praćen je uticaj različitih koncentracija jonskih aktivatora na bazi NiCoMo na strujno naponske karakteristike sistema u trajanju od 1h, i dobijeni rezultati poređeni su sa standardnim rastvorom elektrolita. Ova merenja su rađena u cilju određivanja optimalne koncentracije jonskih aktivatora pri najmanjoj potrošnji električne energije u elektrolitičkoj ćeliji za preliminarna ispitivanja, Slika 26.



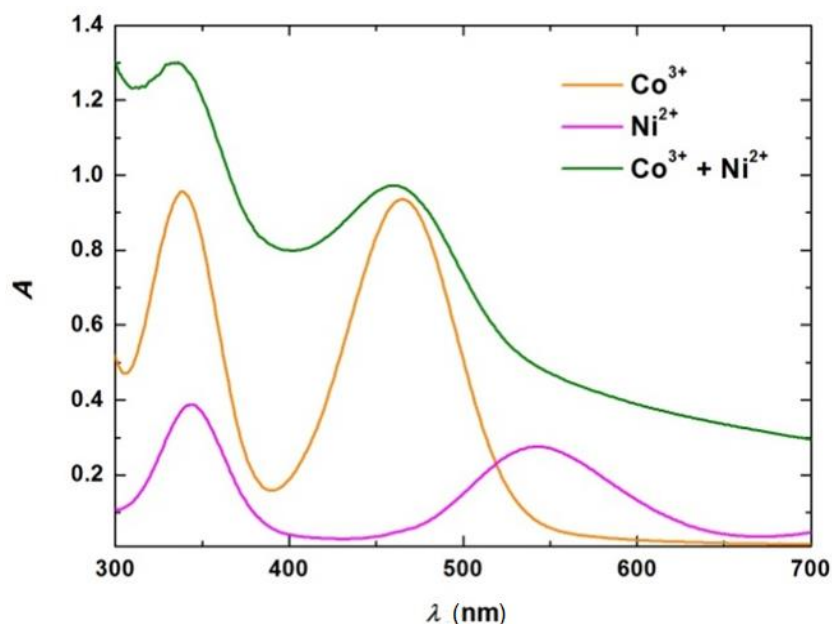
Slika 26. Zavisnost napona od gustine struje korišćenjem različitih koncentracija jonskog aktivatora NiCoMo u poređenju sa 6M KOH na temperaturi od 298 K

Sva ispitivanja su rađena u istoj dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji, fiksne geometrije, jednakog vremena rada, a samim tim i stvaranjem iste količine gasa.

Kao što je i očekivano, vrednost napona raste sa povećanjem gustine struje. Utvrđeno je da dodatak trokomponentnih jonskih aktivatora u standardni elektrolit rezultuje značajnim smanjenjem napona u poređenu sa sistemom bez jonskih aktivatora.

Ovaj efekat je izražen na najvišoj ispitivanoj gustini struje u ćeliji, 100 mAcm^{-2} . Među različitim koncentracijama aktivatora na bazi NiCoMo, najniži napon je pokazao rastvor rednog broja 1 (Tabela 8.) i on je odabran za dalja ispitivanja.

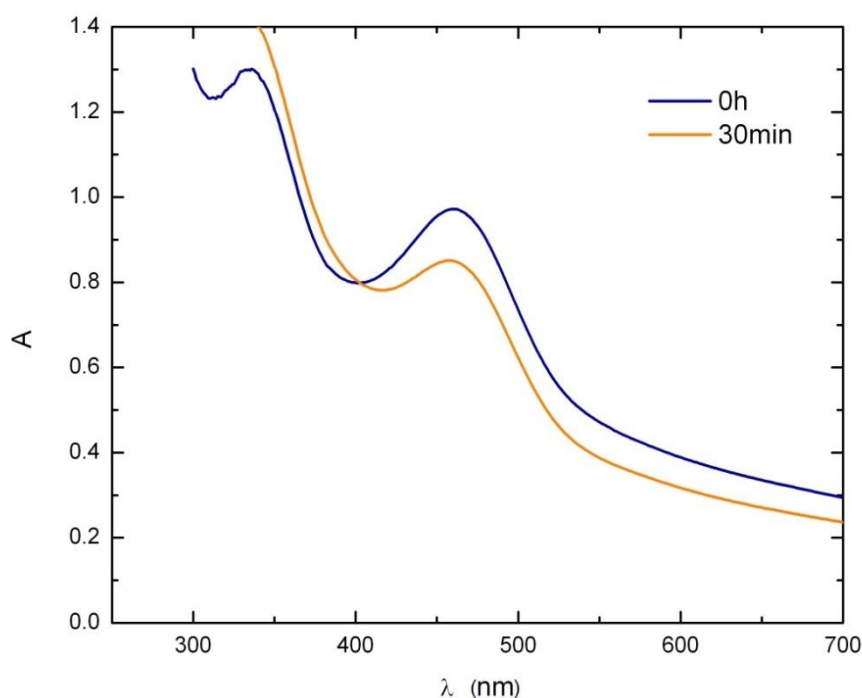
Praćenje promena u sastavu elektrolita tokom elektrolitičkog procesa, korišćenjem NiCoMo jonskog aktivatora su praćene metodom UV-VIS spektroskopije, Slika 27.



Slika 27. Adsorpcioni spektar kompleksa kobalta i nikla u rastvoru kalijum hidroksida, koncentracije $5 \cdot 10^{-3}$

Oba kompleksa korišćena u eksperimentu imaju oktaedarnu simetriju sa tri bidentalna etilendiaminska liganda pozicionirana oko centralnih katjona (Ni^{2+} za $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, Co^{2+} za $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$) koji odgovaraju d-d elektronskim prelazima i absorbuju elektromagnetno zračenje u UV-VIS spektralnoj regiji. U ispitivanoj UV-VIS regiji (300-700nm), dve spektralne linije su uočene kod katjona Co^{3+} i Ni^{2+} na sledećim talasnim dužinama: prva na 340 nm (d-d elektronski prelaz ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$) i 462 nm (d-d elektronski prelaz ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$) i druga na oko 345 nm (d-d elektronski prelaz ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$) i 545 nm (d-d elektronski prelaz ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$).

Zbog mešanja absorpcionih linija pojedinačnih katjona, ispitivani UV-VIS spektar ima složeniji izgled. Dodatkom jonskih aktivatora u elektrolitičku ćeliju, tokom procesa elektrolize dolazi i do paralelnog procesa elektrolitičkog taloženja metala.



Slika 28. Promene apsorpcionog spektra elektrolita (rastvor 1 u Tabeli 8), pre i posle elektrolitičkog procesa, ($T=298\text{K}$, $j=50\text{ mA/cm}^2$, vreme 1h)

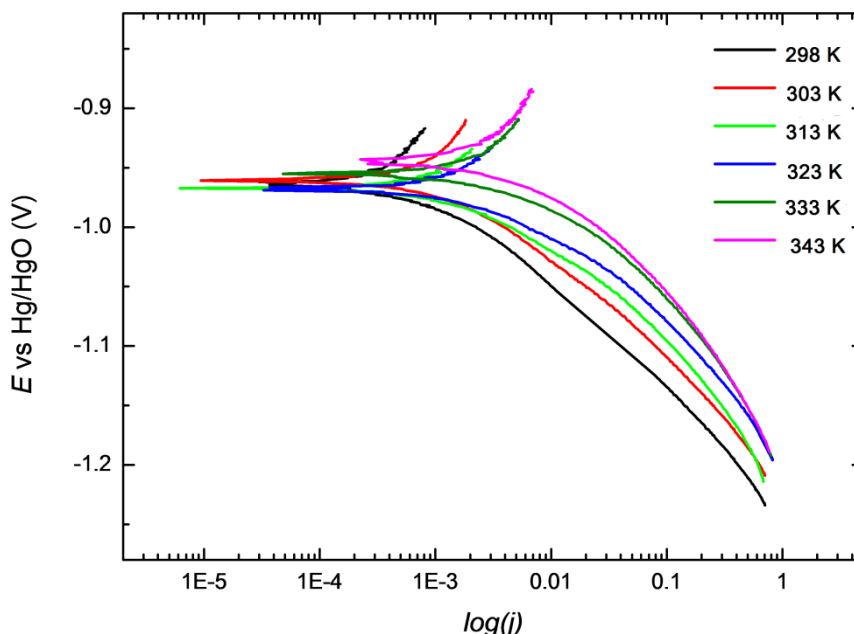
UV-VIS merenja *in situ* aktiviranog elektrolita pokazuju smanjenje koncentracije jonskih aktivatora za vreme elektrolitičkog procesa, Slika 28. Ni^{2+} i Co^{3+} se redukuju do metala i deponuju se na katodi, a etilendiamin kao jaka baza, ostaje u elektrolitu. Kobalt i nikel se vezuje za elektrodnu površinu čime se razvija sveža površina metala. Jedna od značajnih osobina molibdena je relativno velika mehanička otpornost na povišenim temperaturama kao i visoka tačka topljenja, 2610°C . Prevlaka molibdena na elektrodi je značajna u primeni zaštite od korozije tako da je njegov uticaj u ovoj kombinaciji znatan ⁽¹⁰⁰⁾. Molibden se iz njegove soli ne može direktno deponovati na površinu elektrode u alkalnoj sredini. Ali u prisutvu metala iz grupe gvožđa (Ni, Co i Fe) i prisustva odgovarajućeg kompleksirajućeg sredstva, može doći do ko-depozicije.

- Uticaj trokomponentnog NiCoMo j. a. na reakciju izdvajanja vodonika

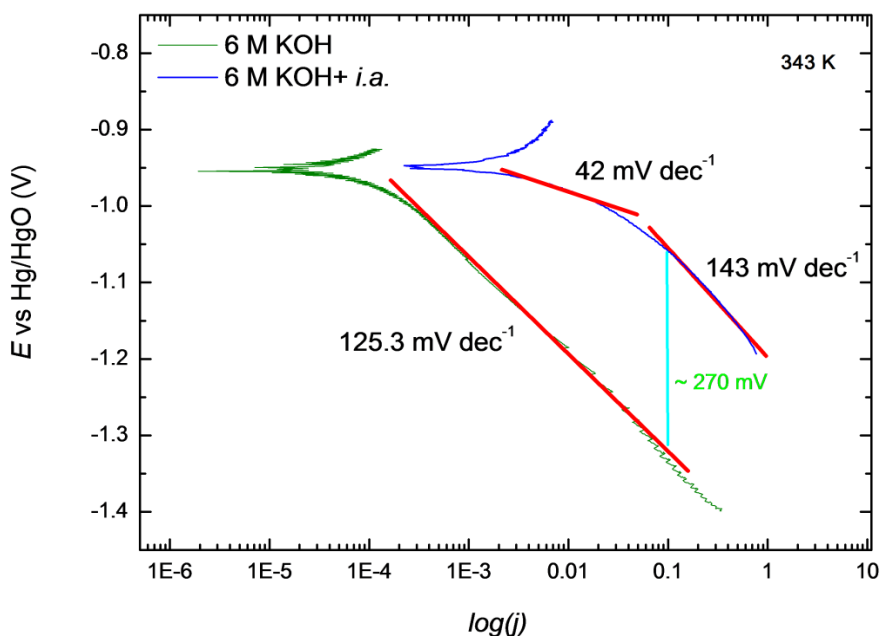
Metodom Tafelove analize i elektrohemijske impedansne spektroskopije (EIS), dalje je prikazan uticaj *in situ* aktivacije elektrode dodatkom trokomponentnog jonskog aktivatora na brzinu i mehanizam reakcije izdvajanja vodonika.

U troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji rađena su polarizaciona merenja kako bi se dobili kinetički parametri za reakciju izdvajanja vodonika i rezultati su predstavljeni prikazivanjem Tafelovog nagiba i gustine struje izmene.

Slika 29. predstavlja polarizacione krive za *in situ* aktiviran elektrolitički proces u temperaturnom opsegu od 298-343K.



Slika 29. Polarizacione krive za HER sa NiCoMo dodatim jonskim aktivatorom na temperaturama od 298K do 343 K



Slika 30. Polarizacione krive za HER u 6M KOH sa i bez jonskih aktivatora na bazi NiCoMo. Temperatura 343K

Slika 30. pokazuje poređenje Tafelovih krivih za čist standardni elektrolit, 6M KOH, i elektrolit sa dodatkom jonskih aktivatora na temperaturi od 343K. Polarizacione krive u slučaju NiCoMo aktiviranog elektrolita pokazuju postojanje dva nagiba: 42 mV dec^{-1} na nižim naponima i 143 mV dec^{-1} na višim naponima.

Ovaj rezultat ukazuje da je Volmer- Hejrovski odlučujući reakcioni stupanj u reakciji izdvajanja vodonika⁽¹⁰¹⁾. Sa Slike 30. se vidi poređenje polarizacione krive čiste niklene elektrode u standardnom elektrolitu sa *in situ* aktiviranim elektrolitom. Uočava se da na fiksnoj gustini struje od 0.1 A cm^{-2} dolazi do smanjenja nadnapona za oko 270 mV. Ovo su jako bitna zapažanja zato što ćelija radi na povišenoj temperature od 343K, i gustni struje od 0.1 A cm^{-2} , što je dosta blizu operativnih uslova industrijskih alkalnih elektrolizera.

Polarizacione krive na Slikama 29. i 30. pokazuju da sa porastom temperature dolazi do povećanja gustine struje i smanjenja napona. Deformacija Tafelove krive počinje na nižim nadnaponima sa povećanjem temperature, što može da predstavlja promenu mehanizma reakcije izdvajanja vodonika. U Tabeli 11. su prikazane vrednosti kinetičkih parametara eksperimentalno dobijenih na NiCoMo prevlaci na niklenoj elektrodi.

Tabela 11. Kinetički parametri NiCoMo prevlaka za HER

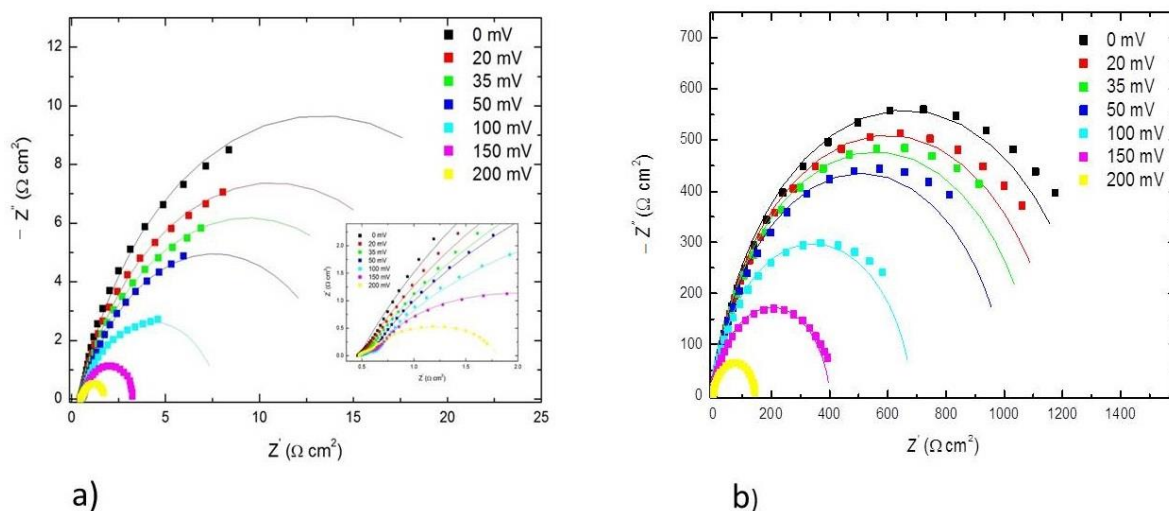
T / K	$j_0 / \text{A cm}^{-2}$	b_1	b_2
298	3.558 e-4	42.9	88.9
303	1.030 e-3	41.1	99.4
313	1.535 e-3	41.3	122.9
323	2.656 e-3	42.5	128.5
333	3.957 e-3	42.3	133.6
343	4.301 e-3	42.0	143.0

Vrednost kinetičkih parametara iz Tabele 11. potvrđuje postojanje dva Tafelova nagiba, u slučaju ispitivanja jonskih aktivatora na bazi NiCoMo pri različitim temperaturama i visokim vrednostima gustine struje.

Visoke vrednosti gustine struje se mogu objasniti povećanjem površine katode kao posledica elektrodepozicije jonskih aktivatora na bazi NiCoMo.

Postojanje dva Tafelova nagiba indukuje promenu mehanizma u reakciji izdvajanja vodonika, i dovodi u vezu promenu gustine struje sa elektronskom strukturom kompozita. Ovakvo ponašanje može da se objasni kombinovanjem različitih efekata. Prvo, Bruverom (eng. Brewer) teorijom se može objasniti sinergetska aktivnost faza hipo-hiper-d-interelektronske strukture, gde su se koristili metali sa leve i desne strane Vulkanske krive ⁽⁶¹⁾. Drugo objašnjenje je Rolandov (eng. Rowland) efekat dinamičkog uklanjanja nečistoća sa elektrodne površine koji se postiže korišćenjem etilendiamina koji, zbog polarosti kovalentne veze N-H i parcijalno pozitivnog vodonika u njoj, može da veže vodoničnom vezom eventualno prisutne okside ⁽⁷¹⁾.

Kako bi se utvrdio uzrok promene mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, rađena su EIS merenja sa čistim elektrolitom i elektrolitom sa dodatkom jonskih aktivatora na bazi NiCoMo. Elektrohemijska impedansna spektroskopija je rađena radi ispitivanja uticaja elektrokatalitičkih efekata na reakciju izdvajanja vodonika. Merenja su rađena na nekoliko nadnapona i temperatura.



Slika 31. Nikvistovi dijagrami: a) jonski aktivator na bazi NiCoMo; b) standardni elektrolit na različitim nadnaponima pri temperature od 298K

EIS spektar na Slici 31. predstavlja očekivano ponašanje gde sa povećanjem nadnapona katode pri temperaturi od 298K, ukupna otpornost se smanjuje. Oblik Nikvistovih krivih čistog elektrolita je predstavljen sa jednim polukrugom, ali poređenjem Nikvistovih krivih za elektrolit sa trokomponentnim jonskim aktivatorom na bazi NiCoMo i standardnim elektrolitom, uočava se deformacija polokruga na višim nadnaponima, u oblasti visokih frekvencija.

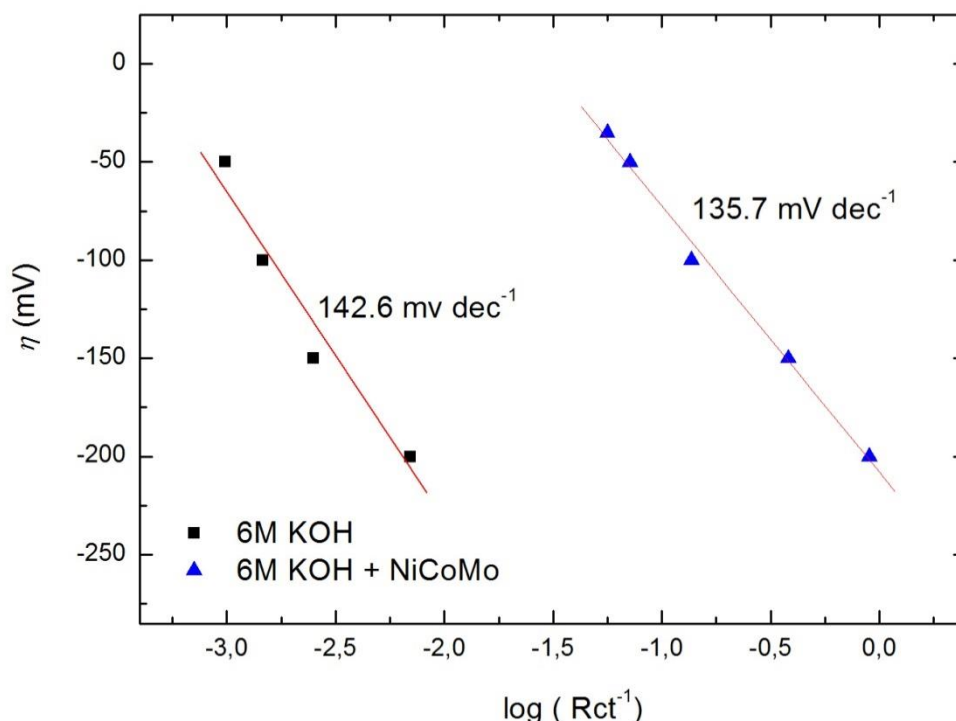
Složenost procesa prenosa mase je velika zbog kompleksnog mehanizma jonskih aktivatora na bazi NiCoMo dodavanih *in situ* u standardni elektrolit 6M KOH.

Jedan od procesa koji se dešava je i proces elektrohemijskog taloženja čestica nikla, kobalta i molibdena na katodi. Ostali procesi koji su povezani sa prenosom mase pri visokim frekvencijama se vezuju za etilen-diaminske ligande kompleksa kobalta koji je korišćen.

Amstrongovo kolo je korišćeno za fitovanje *in situ* aktiviranog elektrolitičkog sistema sa trokomponentnim jonskim aktivatorima. Poređenje parametara dobijenih na nadnaponu od 150mV na 298 K pokazuju značajno smanjenje ukupnog otpora elektrolitičke ćelije. Otpor elektrolita aktiviranog sa trokomponentnim jonskim aktivatorom NiCoMo je oko $0.473 \Omega\text{cm}^{-2}$ i malo je veći u poređenju sa vrednošću standardnog elektrolita na sobnoj temperaturi $0.365 \Omega\text{cm}^{-2}$, što može da se pripiše različitoj mobilnosti jonskih vrsta i interakciji katjona nikla, kobalta i molibdena u koncentrovanom rastvoru kalijum hidroksida. Glavno odstupanje se uočava kod vrednosti otpora prenosu naelektrisanja koji je 150 puta manji u slučaju korišćenja trokomponentnog sistema NiCoMo ($2.63 \Omega\text{cm}^{-2}$) u poređenju sa vrednošću kalijum hidroksida ($400.9 \Omega\text{cm}^{-2}$). Ovo značajno smanjenje vrednosti otpora prenosu naelektrisanja je u saglasnosti sa vrednostima gustina struje izmene dobijene polarizacionim merenjima. Takođe, ovo poređenje EIS spektra pokazuje da je Volmerova reakcija određuje brzinu hemijske reakcije u mehanizmu reakcije izdvajanja vodonika na sobnoj temperaturi. Kodepozicija metalnih čestica na niklenoj elektrodi rezultuje značajnom povećanju vrednosti kapaciteta dvojnog sloja usled povećanja hrapavosti površine katode (faktor hrapavosti usled korišćenja jonskih aktivatora se kreće u intervalu 740 - 9124). Faktor hrapavosti se računa na taj način tako što se vrednost kapaciteta dvojnog sloja podeli sa $20 \mu\text{Fcm}^{-2}$, što je vrednost kapaciteta ravne elektrodne površine, koja je ranije korišćena u literaturi ⁽¹⁰²⁾. Povećanje operativne temperature elektrolitičke ćelije sa dodatkom trokomponentnog jonskog aktivatora NiCoMo rezultuje smanjenjem otpora prenosu naelektrisanja i povećanjem kapaciteta dvojnog sloja što je i očekivan rezultat s obzirom da faktor hrapavosti raste i katodna površina dobija 3D strukturu. Na katodnoj površini dolazi do stvaranja velikog broja aktivnih mesta za adsorpciju vodonika kao i procesa prenosa mase što je povezano sa vrednostima pseudo otpornosti, R_p i pseudo kapacitivnosti, C_p . Pseudo otpornost usled adsorpcije vodonika se ne menja značajno sa povećanjem temperature i nadnapona. Ovakvi rezultati dovode do zaključka da je Hejrovski reakcija ta koja određuje brzinu hemijske reakcije kada se dodaju NiCoMo jonski aktivatori u 6M KOH kao što je i zaključeno u polarizacionim merenjima. Eksperimentalno dobijene polarizacione krive za niklenu elektrodu aktiviranu jonskim

aktivatorima pokazuju dve jasne regije sa različitim vrednostima Tafelovog nagiba što odgovara teoretskom Volmer-Hejrovski mehanizmu reakcije izdvajanja vodonika. Kada je Tafelov nagib 120 mV/dec brzinu hemijske reakcije može da odredi jedan od dva koraka ukupne reakcije.

Na Slici 33. je prikazano da promena otporu prenosa naelektrisanja određuje brzinu hemijske reakcije za reakciju izdvajanja vodonika na niklenoj elektrodi u standardnom rastvoru elektrolita daje nagib od 142,6 mV/dec što je dosta blizu teorijske vrednosti od 120 mV/dec za Volmerovu reakciju. Dobijeni nagib od 135,7 mV/dec u slučaju korišćenja jonskih aktivatora NiCoMo takođe ukazuje na Volmerovu reakciju da određuje brzinu hemijske reakcije kod mehanizma reakcije izdvajanja vodonika.



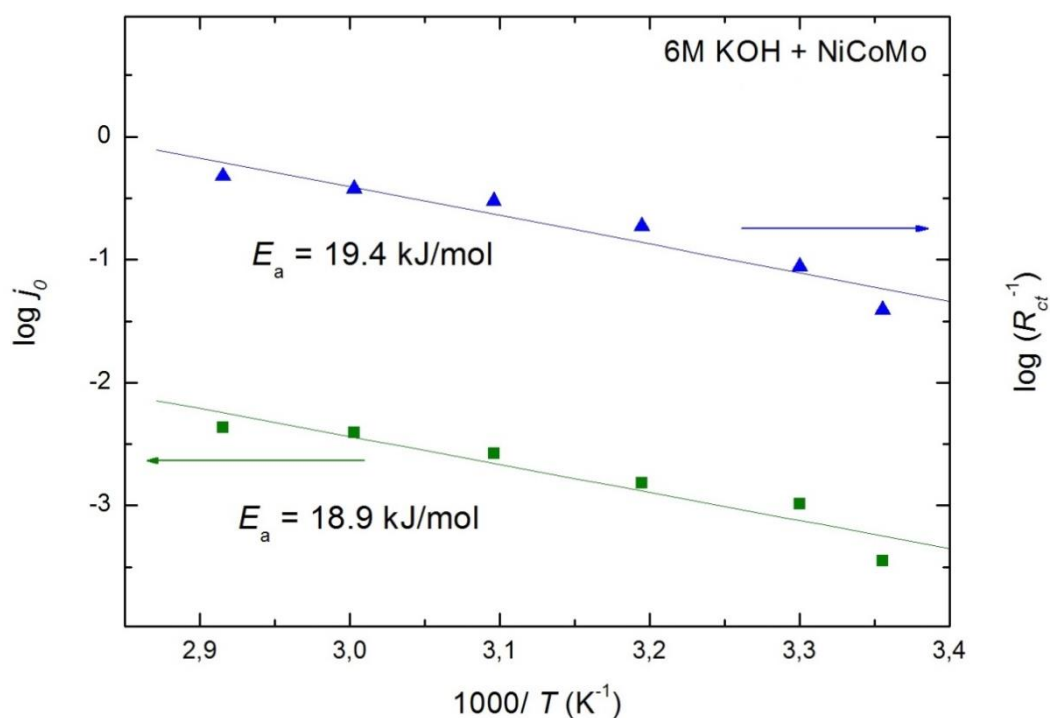
Slika 33. Dijagram za reakcije izdvajanja vodonika u standardnom elektrolitu i sa dodatkom jonskog aktivatora na 298K dobijen iz merenja elektrohemijske impedansne spektroskopije. Ovo ukazuje da promena oblika polarizacione krive ne mora da dovede do promene mehanizma reakcije izdvajanja vodonika.

Ispitivanjem temperaturske zavisnosti brzine posmatrane elektrohemijske reakcije se može analizirati aktivnost dobijenih prevlaka. Za termalno aktivirani proces, čija je brzina limitirana jednim sporim reakcionim stupnjem, Arenijusova zavisnost se može predstaviti semilogaritamskom zavisnosti gustine struje izmene od inverzne temperature, jednačina 77.

$$\ln j = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (77)$$

Gde je A (s^{-1}) predeksponencijalni faktor, E_a (kJ/mol) je energija aktivacije, R (8.314 J/Kmol) je gasna konstanta i T (K) je apsolutna temperatura. Predeksponencijalni faktor je konstanta proporcionalnosti koja uzima u obzir brojne faktore kao što je orijentacija reakcionih čestica i učestalost sudara. Udeo molekula u gasnoj fazi čija je energija jednaka ili viša od aktivacione energije na određenoj temperaturi je predstavljen izrazom $-\frac{E_a}{RT}$.

Temperaturna zavisnost kinetičkih parametara dobijenih iz polarizacionih i EIS merenja su prikazani Arenijusovim dijagramom za sistem sa i bez jonskih aktivatora, Slika 34.



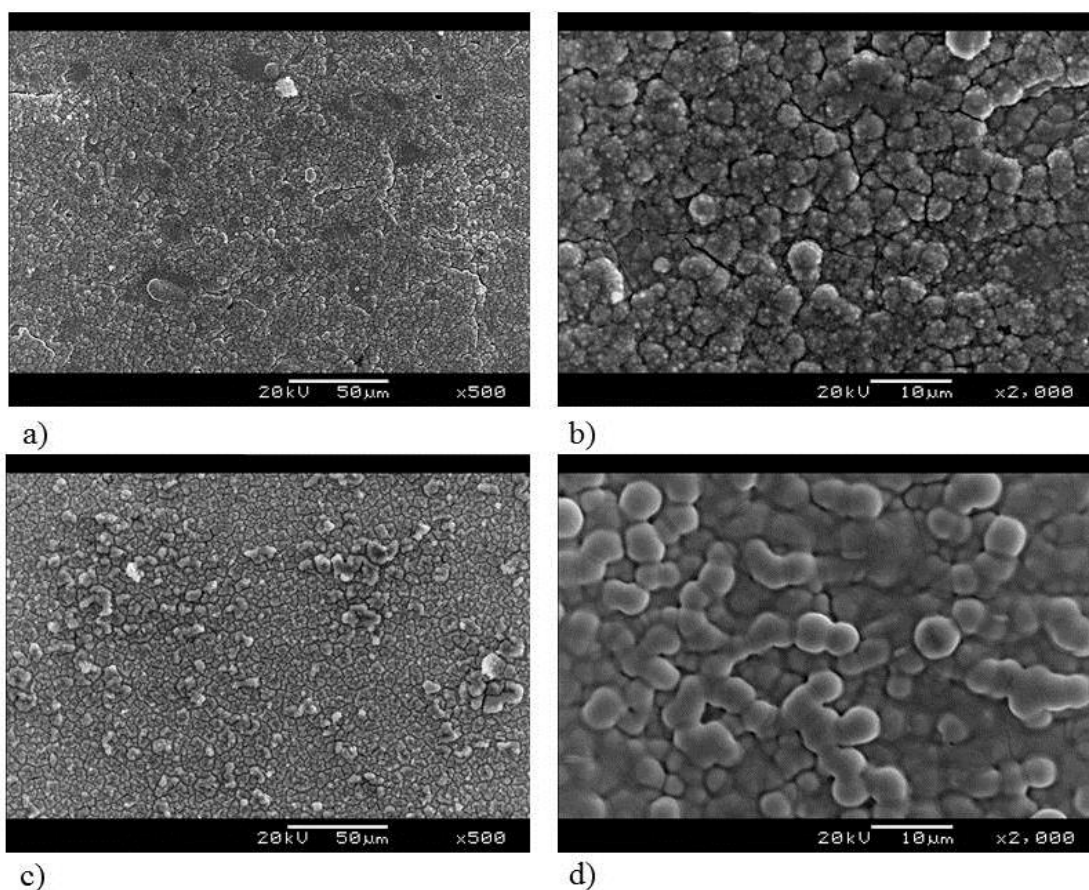
Slika 34. Zavisnost temperature (Arenijusov dijagram) od gustine struje izmene za NiCoMo jonski aktivator; promena otpora prenosu naelektrisanja za NiCoMo jonski aktivator u zavisnosti od temperature. Plavom linijom su predstavljene fitovane rezultati dobijeni iz izračunatog otpora prenosu naelektrisanja, a zelenom linijom rezultati dobijeni od gustine struje izmene

Uzimajući u obzir vrednosti gustine struje izmene kao meru kinetike reakcije izdvajanja vodonika i otpora prenosu naelektrisanja dobijenog iz EIS merenja, dobijene su veoma dobre vrednosti između aktivacione energije računane iz nagiba Arenijusove prave od 18,9 kJ/mol odnosno 19,4 kJ/mol. Ove vrednosti su značajno manje u odnosu na aktivacionu energiju na čistoj niklenoj elektrodi koja iznosi 40 kJ/mol u rastvoru kalijum hidroksida što nedvosmisleno ukazuje na izuzetno dobre katalitičke osobine prevlake. Ovo smanjenje aktivacione energije sa dodatkom jonskih aktivatora na bazi nikla, kobalta i molibdena, se

povezuje sa smanjenjem potrošnje energije u elektrolitičkoj ćeliji što je u skladu sa predhodnim rezultatima. Slične vrednosti energije aktivacije dobijene na osnovu različitih tehnika ukazuju da Volmerova reakcija određuje ukupnu brzinu hemijske reakcije pri korišćenju jonskih aktivatora na bazi d-metala.

-Morfološke karakteristike niklene elektrodenakon elektrolitičkog procesa sa dodatkom NiCoMo j.a.

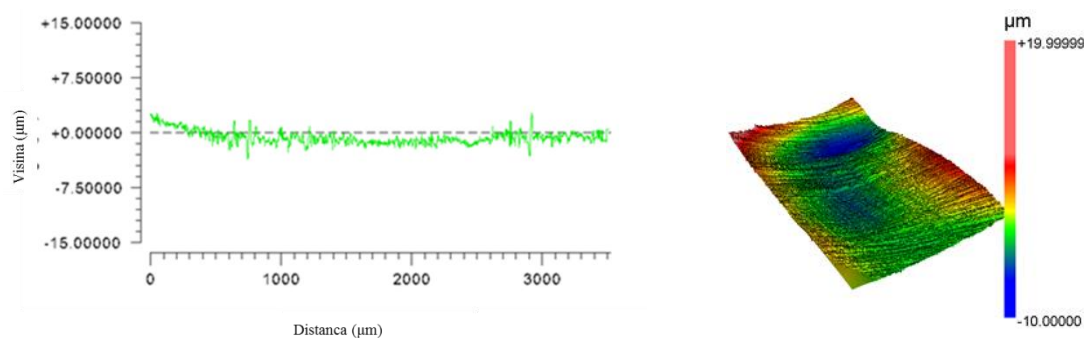
SEM slike katode posle elektrolitičkog procesa korišćenjem *in situ* dodatog jonskog aktivatora na bazi NiCuMo na čistoj niklenoj elektrodi, pokazuju ravnomerno razvijenu površinu istaloženog nikla, kobalta i molibdena. Površina elektrode je znatno razvijenija posle elektrolitičkog procesa na gustini struje od 20 mAcm^{-2} i 5h trajanja i 100 mAcm^{-2} i vremenu trajanja od 1h, izražen je rast sfernih čestica. Rezultati morfoloških karakteristika niklene katode posle elektrolitičkog procesa, predstavljeni su na Slici 35.



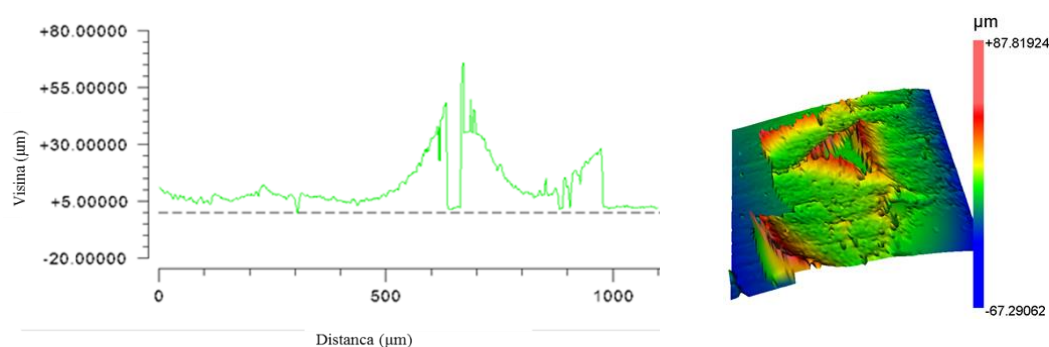
Slika 35. SEM slika niklene katode: a) posle 5h elektrolitičkog procesa na 20 mAcm^{-2} i uvećanju od x500 i x2000; b) posle 1h elektrolitičkog procesa na 100 mAcm^{-2} i uvećanju od x500 i x2000

SEM slike niklene katode posle elektrolitičkog procesa sa korišćenjem trokomponentnog jonskog aktivatora na bazi NiCoMo, pokazuju značajno razvijenu površinu nastalu kao posledica elektrodeponovanja nikla, kobalta i molibdena⁽¹⁰³⁾. Površina katode je dosta razvijenija u slučaju primenjivanja gustine struje od 100mAcm^{-2} , gde su sferne čestice dosta izraženije i veće. Veličina čestica se kreće od $2\mu\text{m}$ na gustinama struja od 20mAcm^{-2} i $3.5\text{--}4\mu\text{m}$ na gustina struje od 100mAcm^{-2} (104, 105). Dobijeni rezultati elektrodnih prevlaka posle elektrolitičkog procesa su u skladu sa predhodnim rezultatima^(106,107).

Na Slici 36. je prikazana profilometrijska analiza katode posle elektrolitičkog procesa taložena pri gustini struje od 100mAcm^{-2} u trajanju od 1h. Rezultati profilometrijske analize potvrđuju zaključke skenirajuće elektronske mikroskopije. Iz 2D profila se vidi da je visina sloja depozita koji se formira *in situ* dodavanjem NiCoMo jonskog aktivatora višestruko veća u poređenju sa čistom niklenom elektrodom Slika 36. a). Visina sloja depozita u snimanom segmentu katode iznosi i do $70\mu\text{m}$.



a)



b)

Slika 36. 2D profili i 3D mape niklene katode a) u rastvoru 6M KOH i b) sa *in situ* dodatkom jonskog aktivatora NiCoMo, posle 1h elektrolitičkog procesa na pri gustini struje izmene 100mAcm^{-2}

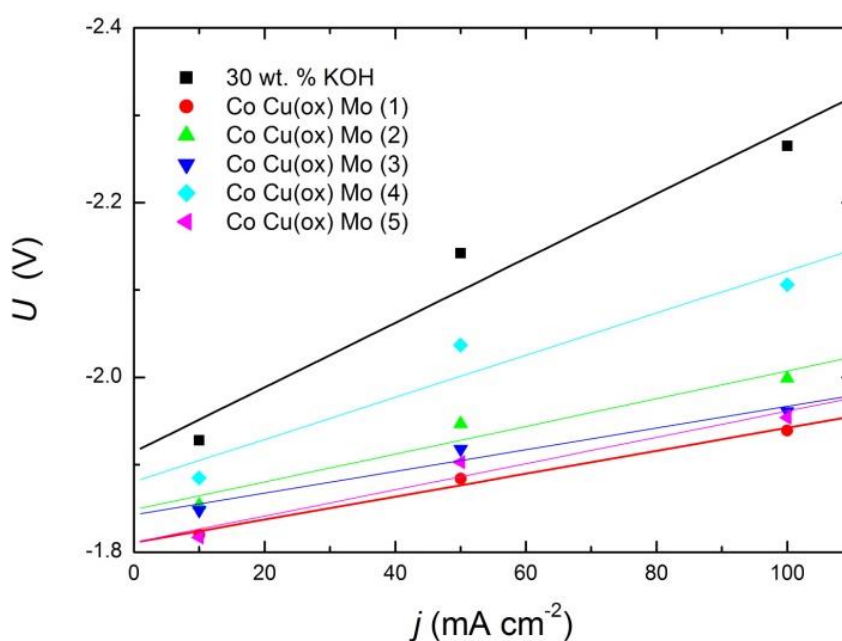
Zapažaju se značajne promene prosečne hrapavosti posmatranog depozita u odnosu na čistu niklenu elektrodu što se uočava kod 3D mape. Srednja vrednost faktora hrapavosi posle elektrolitičkog procesa na niklenoj elektrodi sa *in situ* dodatkom jonskog aktivatora NiCoMo iznosi $11.85 \mu\text{m}$, što je veće od srednje vrednosti hrapavosti za čistu niklenu elektrodu koja iznosi $3.01 \mu\text{m}$.

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da elektrode koje pokazuju veću elektrokatalitičku aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika imaju veću aktivnu površinu i veći broj aktivnih centara za izdvajanje vodonika.

- Određivanje optimalnog sastava CoCuMo j. a. i karakterizacija elektrolita

U ovom delu rada se analizira ponašanje jonskog aktivatora na bazi kompleksa kobalta i bakra sa soli molibdena dodatih direktno u rastvor elektrolita, 6M KOH. U elektrolitičkoj ćeliji za preliminarna ispitivanja je ispitan uticaj različitih d- metala na smanjenje napona u zavisnosti od primenjene gustine struje izmene.

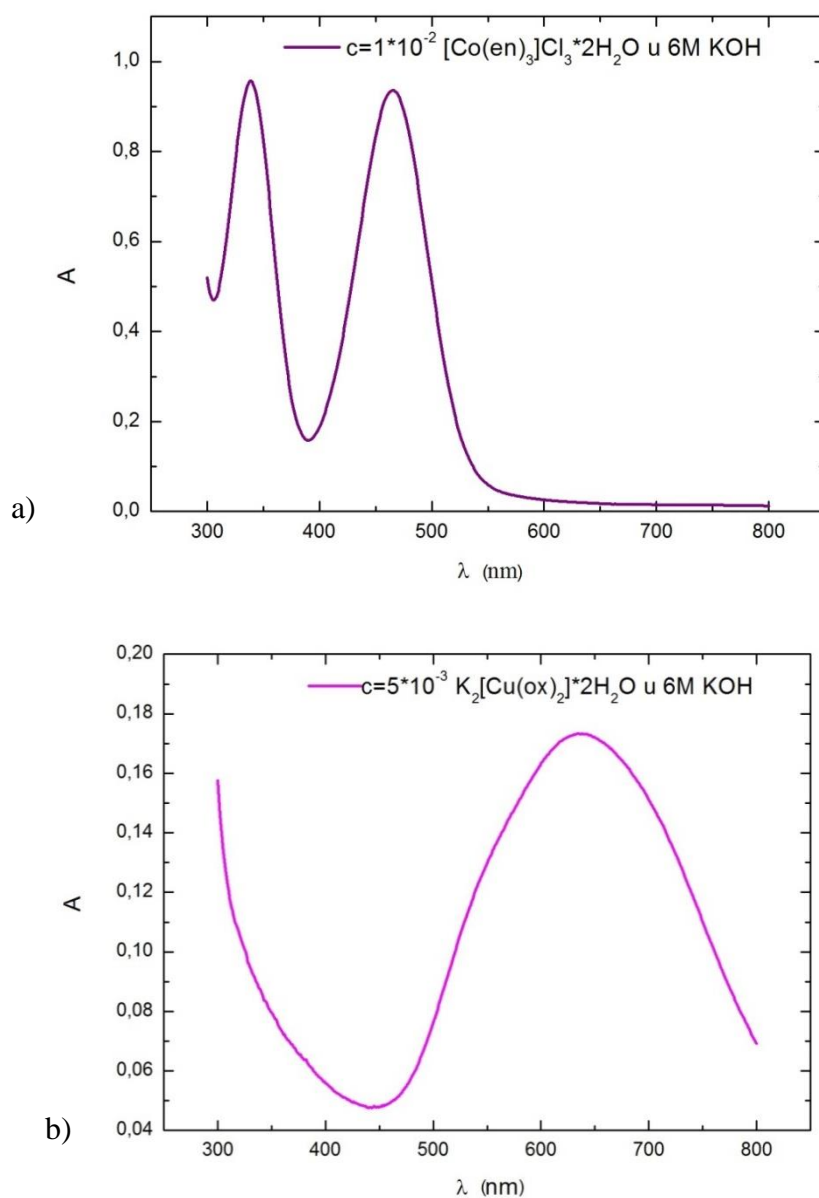
Sve testirane kombinacije jonskih aktivatora kao i njihov uticaj na uštedu energije u poređenju sa čistim 6M KOH prikazane su na Slici 37. Najbolji rezultat je pokazao rastvor pod rednim brojem 1 (Tabela 9.). gde je ušteda energije najveća. Iz toga razloga dalja ispitivanja su rađena sa njim.



Slika 37. Zavisnost napona od gustine struje na različitim koncentracijama kobalta, bakra i molibdena u standardnom elektrolitu, u poređenju sa čistim 6M KOH, na temperaturi od 298 K

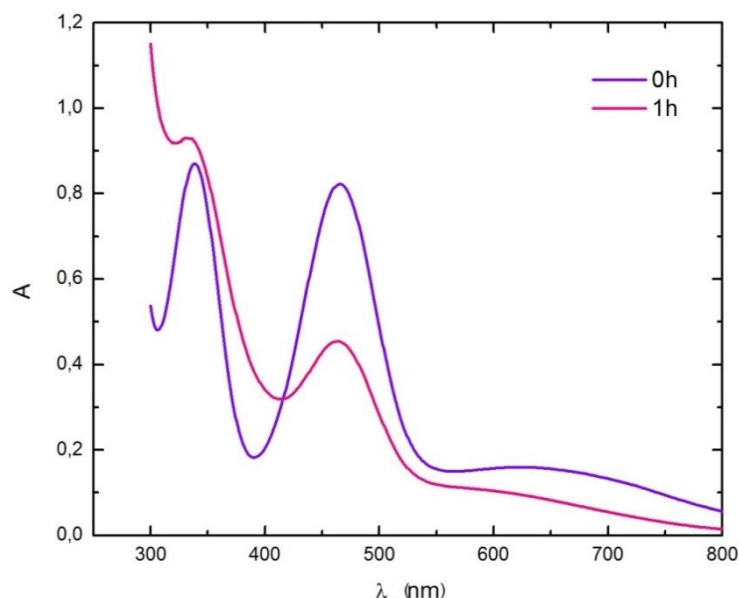
Korišćenje $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ jonskog aktivatora u kombinaciji sa molibdatom za *in situ* aplikaciju u standardni elektrolit, i dalja ispitivanja uticaja na reakciju izdvajanja vodonika, ispitano je u literaturi ^(108, 109).

Tokom elektrolitičkog procesa promene koje nastaju u elektrolitu za vreme procesa elektrolize su merene UV-VIS spektrofotometrom. Katjoni Co^{3+} i Cu^{2+} se nalaze u elektrolitu u formi kompleksa i oba od njih poseduju d-d elektronske prelaze. Kompleks kobalta, $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$, ima oktaedarnu simetriju, O_h , sa tri bidentalna etilendiaminska liganda.



Slika 38. UV-VIS adsorpcioni spektar kompleksa a) kobalta i b) bakra i rastvoru kalijum hidroksida

Adsorpcioni spektar kompleksa kobalta pokazuje spektralne linije dužine 340nm (d-d elektronski prelaz ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$) i 462nm (elektronski prelaz ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$), Slika 38., a). veoma širok pik sa maksimumom na 634nm je zapažen kod kompleksa bakra, $Cu(ox)_2^{2-}$, u 6M KOH, Slika 38., b). Tetragonalne geometrije ovog kompleksa odgovaraju ${}^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ i ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ prelazima^(110,111).



Slika 39. UV-VIS adsorpcioni spektar elektrolita sa početka i kraja elektrolitičkog procesa

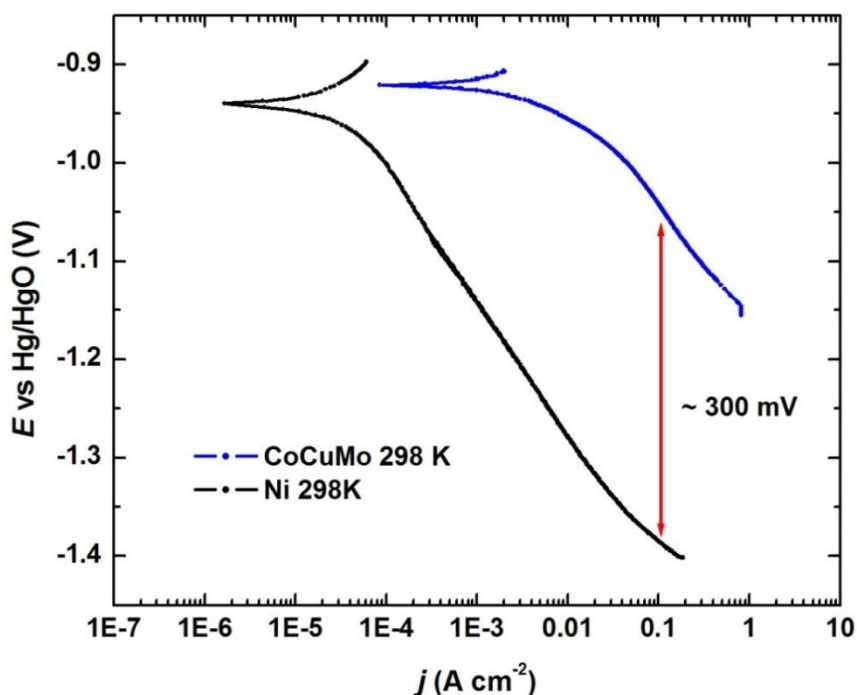
Na Slici 39. je prikazan UV-VIS spektar elektrolita sa početka i kraja elektrolitičkog procesa u trajanju od 1h u dvoelektrodnoj elektrolitičkoj ćeliji. Uočava se pad koncentracije kompleksa tokom elektrolize uzrokovan elektrohemijskim taloženjem metala.

Oba metala iz kompleksinih jedinjenja se deponuju na katodi stvarajući razvijenu površinu sa velikim brojem aktivnih centara za izdavanje vodonika. S druge strane, katalitička aktivnost etilendiamina koji je prisutan u elektrolitu posle rastvaranja kompleksa bakra, se objašnjava Rolandovim (eng. Rowland) efektom⁽⁷¹⁾. Efekat liganda etilendiamina je sličan Rolandovom efektu etilendiamintetrasirćetne kiselina (EDTA) gde EDTA čisti površinu katode uništavanjem i uklanjanjem filma eventualno prisutnih oksida pripremajući je za taloženje metala. Kao posledica toga aktivna elektrodna površina postaje razvijenija^(71,112). Dodatkom metala bakra kao hiper d-metala, u formi oksalata, dobro poznatog kompleksirajućeg sredstva dolazi, do degradacija ovog kompleksa. Ovo objašnjava jako dobar rezultat trokomponentnog sistema kobalta, bakra i molibdena, u uštedi energije samog elektrolitičkog procesa u poređenju sa drugim jonskim aktivatorima.

- Uticaj trokomponentnog CoCuMo j. a. na reakciju izdvajanja vodonika

Uticaj jonskog aktivatora na bazi CoCuMo dodatog *in situ* u standardni elektrolit na kinetiku elektrodne reakcije je predstavljen. Elektrohemijska impedansna spektroskopija je omogućila da se prouči mehanizam HER reakcije na niklenoj elektrodi u osnovnom elektrolitu i u prisustvu CoCuMo jonskog aktivatora.

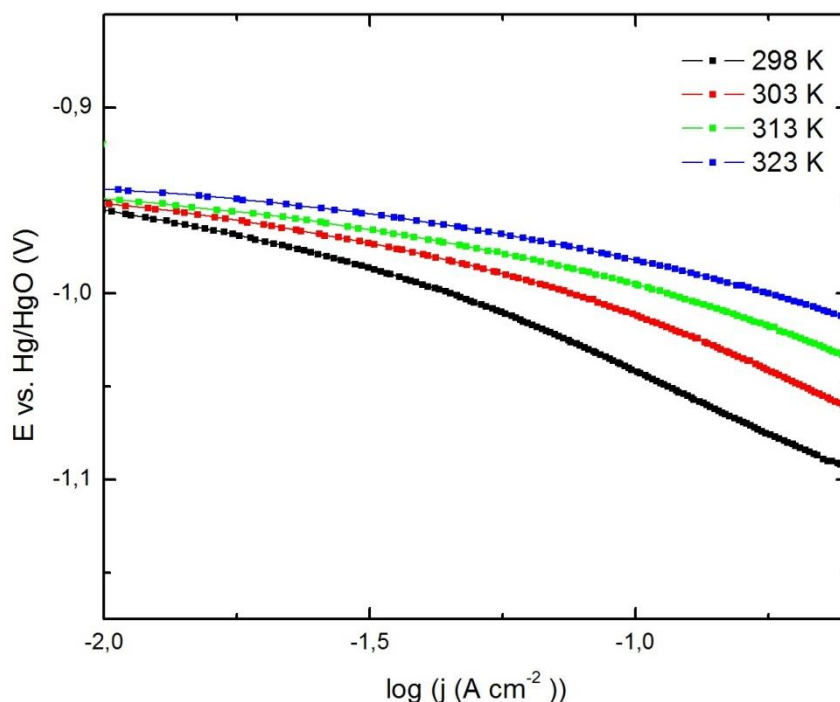
Na Slici 40. i 41. su prikazane polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika za sistem sa čistom niklenom elektrodom u standardnom elektrolitu i u elektrolitu sa dodatkom jonskog aktivatora CoCuMo.



Slika 40. Polarizaciona kriva za reakciju izdvajanja vodonika u 6M KOH sa i bez jonskih aktivatora na niklenoj elektrodi

In situ aktivacija sa CoCuMo jonskim aktivatorom rezultuje pomakom elektrodnog potencijala od oko 300 mV ka pozitivnijim vrednostima, na gustini struje od 100 mAcm⁻². Ovo ukazuje na značajno povećanje brzine reakcije izdvajanja vodonika, korišćenjem CoCuMo j.a.

Na Slici 41. je prikazan uticaj temperature na izgled polarizacione krive za *in situ* aktivirane elektrode.



Slika 41. Polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika sa CoCuMo jonskim aktivatorima dodatih *in situ* u 6M KOH na različitim temperaturama

Analizom linearnog dela semilogaritamskih polarizacionih krivih dobijeni su osnovni kinetički parametri: gustina struje izmene i Tafelov nagib, Tabela 12.

Tabela 12. Eksperimentalno dobijeni kinetički parametri za HER na niklenoj elektrodi u standardnom elektrolitu 6M KOH i sa dodatkom jonskog aktivatora na bazi CoCuMo na različitim temperaturama.

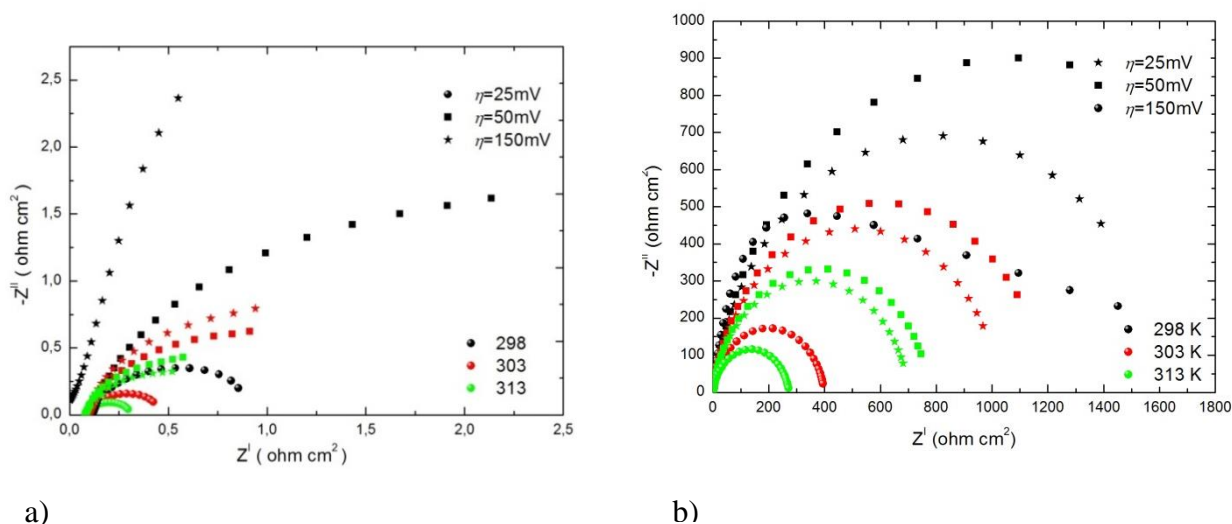
<i>T / K</i>	<i>Dodatak jonskih aktivatora</i>		<i>6M KOH</i>	
	<i>j_o / Acm⁻²</i>	<i>-b / mVdec⁻¹</i>	<i>j_o / Acm⁻²</i>	<i>-b / mVdec⁻¹</i>
298	1.196e-5	131.1	4.681e-7	102.2
303	1.132e-5	117.7	14.48e-7	112.1
313	1.103e-5	110.0	154.9e-7	125.8
323	1.265e-5	116.3	59.73e-7	107.0

Nagibi Tafelovih polarizacionih krivih se kreću oko -120 mV dec⁻¹ na svim ispitivanim temperaturama uz korišćenje CoCuMo jonskog aktivatora što ukazuje da je spori i odlučujući

stupanj reakcija Volmera u mehanizmu reakcije izdvajanja vodonika. Takođe se zapaža da su vrednosti Tafelovog nagiba svih krivih približno iste što dokazuje da dodatak jonskog aktivatora ne utiče na promenu mehanizma za izdvajanje vodonika. Vrednosti gustine struje izmene rastu sa porastom temperature. To znači da se karakteristike elektrode za HER poboljšavaju sa porastom temperature i uz prisustvo aktivatora.

Gustina struje izmene je mera katalitičke aktivnosti elektrode. Iz Tabele 12. se može videti da je vrednost gustine struje, u slučaju *in situ* dodatka CoCuMo jonskog aktivatora u standardni elektrolit, veća za oko dva reda veličine u poređenju sa vrednostima gustine struje za 6M KOH. Zapaža se da dodatak aktivatora u elektrolit aktivira elektrodnu površinu što se odražava na vrednost gustine struje izmene. *In situ* dodatkom trokomponentnog aktivatora u standardni elektrolit dodatno usložnjava mehanizam koji utiče na kinetiku reakcije izdvajanja vodonika. Elektrokatalitički efekti i ko-deponovanje kobalta, bakra i molibdena na niklenoj katodi znatno povećava aktivnu površinu i stvara više aktivnih centara za adsorpciju vodonika.

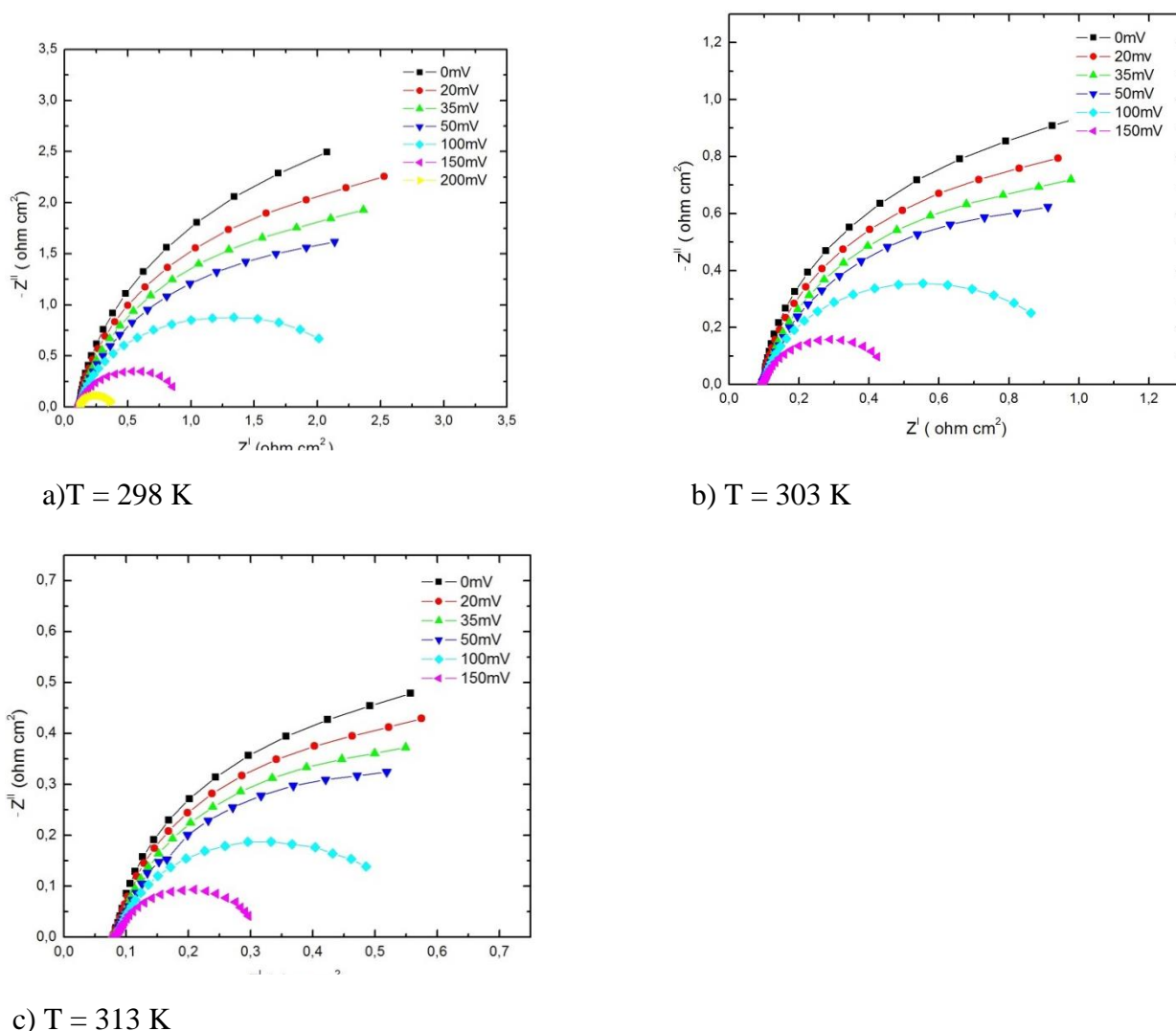
Elektrohemijska impedansna spektroskopija je korišćena radi određivanja kapacitivnosti i otpornosti, osnovnih elemenata električnog kola alkalnog elektrolizera zbog daljeg modelovanja i optimizacije elektrolitičkog procesa. EIS merenja takođe pružaju potrebne informacije o elektrokatalitičkoj aktivnosti elektrode nakon *in situ* dodatka jonskog aktivatora na bazi CoCuMo. EIS dijagrami predstavljeni na Slici 42.



Slika 42. Nikvistovi dijagrami za (a) CoCuMo jonski aktivator i (b) standardni elektrolit na nadnaponima od 20 mV, 50 mV i 150 mV i temperaturama od 298 K do 313 K

Sa slike za zapaža da je ukupan otpor niklene elektrode u standardnom elektrolitu za oko tri reda veličine veći u poređenju sa *in situ* aktiviranim sistemom jonskim aktivatorom CoCuMo.

Nikvistovi dijagrami predstavljeni na Slici 43. su dobijeni merenjem frekventnog odziva katode u elektrolitičkoj ćeliji sa slojem depozita CoCuMo jonskog aktivatora u temperaturnom opsegu 298 - 303 K. Značajno smanjenje ukupnog otpora katode sa povećanjem temperatura i nadnapona se zapaža. To je očekivano elektrokatalitičko ponašanje depozita i potvrđuje predhodne rezultate dobijene iz polarizacionih merenja.

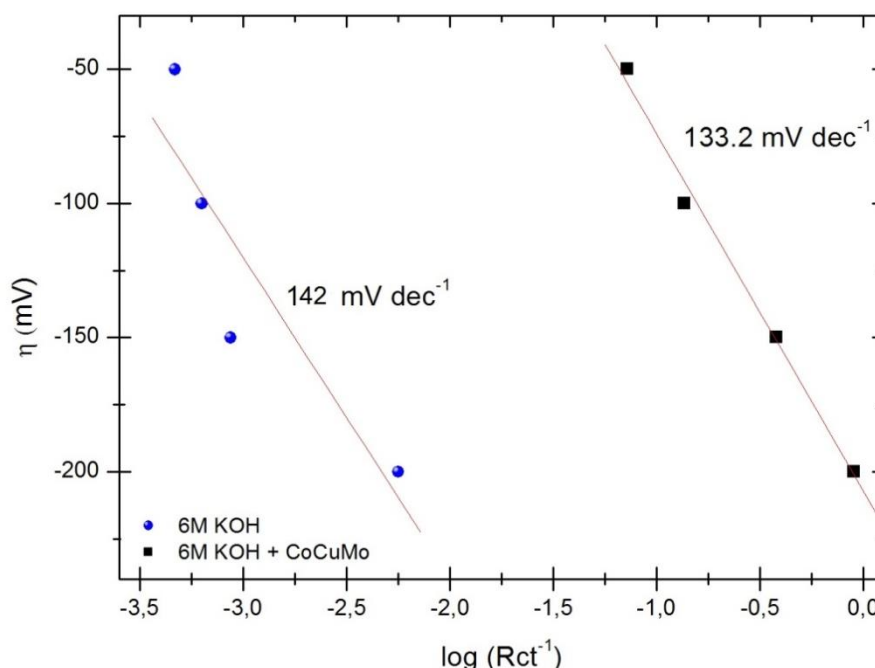


Slika 43. EIS dijagrami za HER na katodi dobijenoj postupkom *in situ* aktivacije jonskih aktivatora na bazi CoCuMo na temperaturama od 298 do 313K

Fitovanje eksperimentalnih rezultata elektrohemijske impedansne spektroskopije je rađeno po modelu Randlesovog ekvivalentnog kola za osnovni elektrolit i Armstrongovog ekvivalentnog

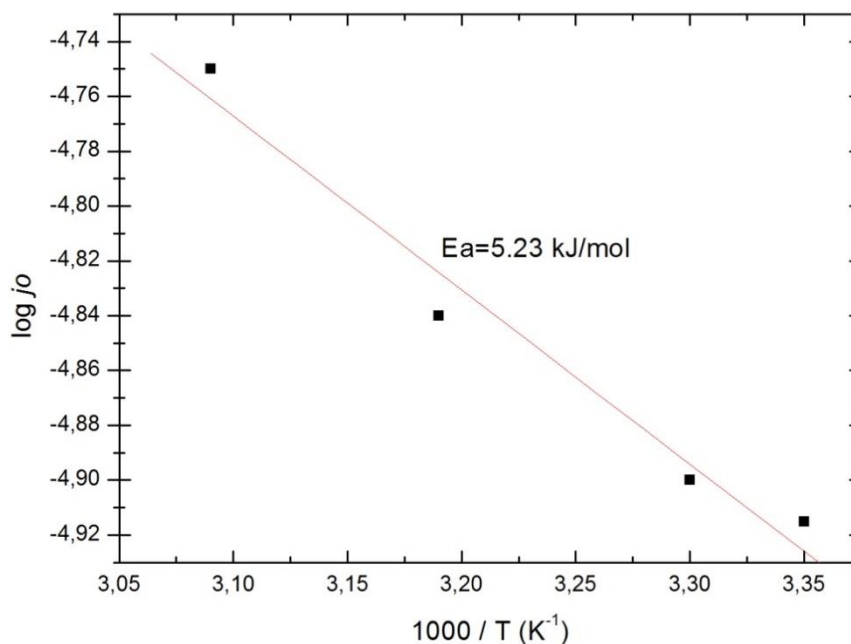
kola za korišćenje jonskih aktivatora. Poređenje dobijenih parametara za elektrolit sa jonskim aktivatorima i bez njega na temperatura od 298K zapaža se da je otpor prenosu naelektrisanja i do 500 puta manji u slučaju korišćenja *in situ* dodatog CoCuMo. Ovo dokazuje da je Volmerova reakcija ta koja određuje ukupnu brzinu reakcije u mehanizmu izdvajanja vodonika. Na sobnoj temperaturi kodepozicija metalnih čestica na niklenoj površini rezultuje značajnim povećanjem kapaciteta dvojnog sloja i koeficijenta hrapavosti površine. Otpor elektrolita se ne menja značajno i njegove vrednosti se kreću od $0.114 - 0.116 \Omega \text{ cm}^2$. Ostale vrednosti parametara na višim temperaturama su prikazane u Tabeli 23, Prilog II .

Iz parametara dobijenih iz EIS merenja se vidi da je Volmerova reakcija ta koja određuje ukupnu brzinu kod mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, Slika 44, gde je na čistoj niklenoj elektrodi u standardnom rastvoru elektrolita nagib prave 142 mV / dec što je dosta blisko teoretskoj vrednosti od 120 mV / dec za Volmerovu reakciju. U slučaju korišćenja CoCuMo katalizatora dobijeni nagib je 133.2 mV / dec što takođe potvrđuje da je otpor prenosu naelektrisanja odlučujući stupanj u reakciji izdvajanja vodonika.



Slika 44. $\eta - \log (R_{ct}^{-1})$ dijagram za reakciju izdvajanja vodonika na čistoj niklenoj elektrodi u rastvoru 6M KOH i sa dodatkom CoCuMo jonskog aktivatora na temperaturi od 298K

Analizom Arenijusove zavisnosti (jednačina 77), Slika 45 , dobijena je vrednost ukupne energije aktivacije za reakciju izdvajanja vodonika na niklenoj elektrodi sa *in situ* dodatkom CoCuMo jonskog aktivatora od 5.23 kJ / mol .

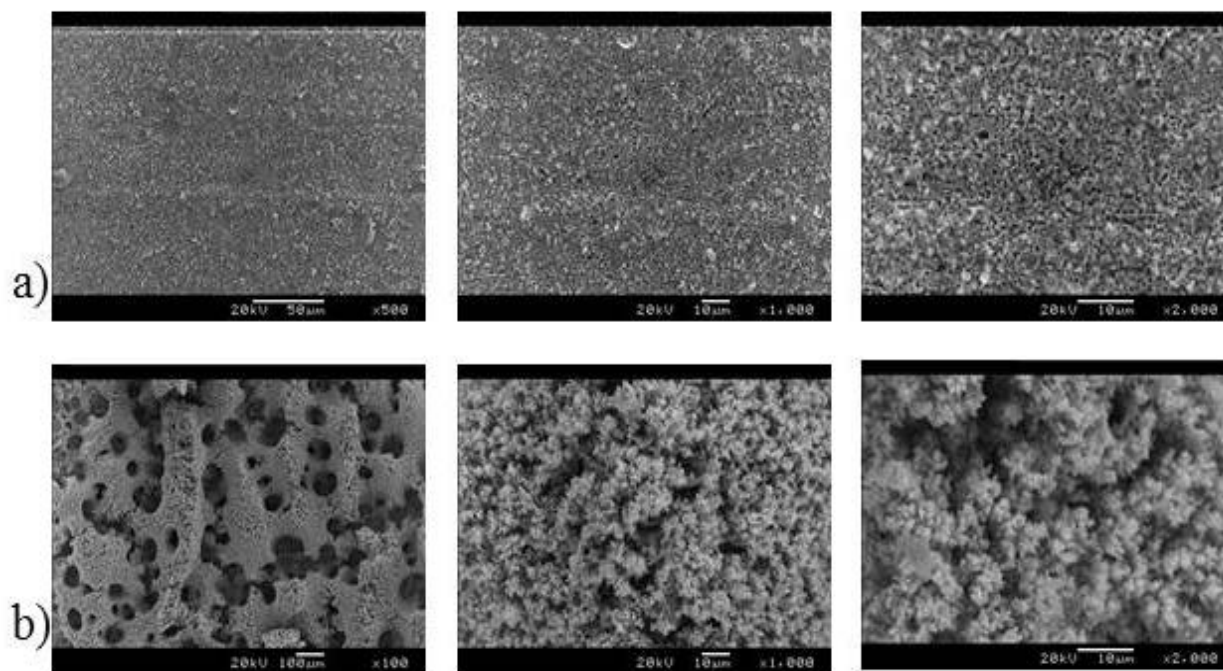


Slika 45. Arenijusova zavisnost za reakciju izdvajanja vodonika u 6M KOH na niklenoj elektrodi

Dobijeni rezultat pokazuje značajno povećanje katalitičkih osobina dobijenog depozita u odnosu na čistu niklenu elektrodu kod koje je ukupna energija aktivacije četiri puta veća.

- Morfološke karakteristike niklene elektrodenakon elektrolitičkog procesa sa dodatkom CoCuMo j.a.

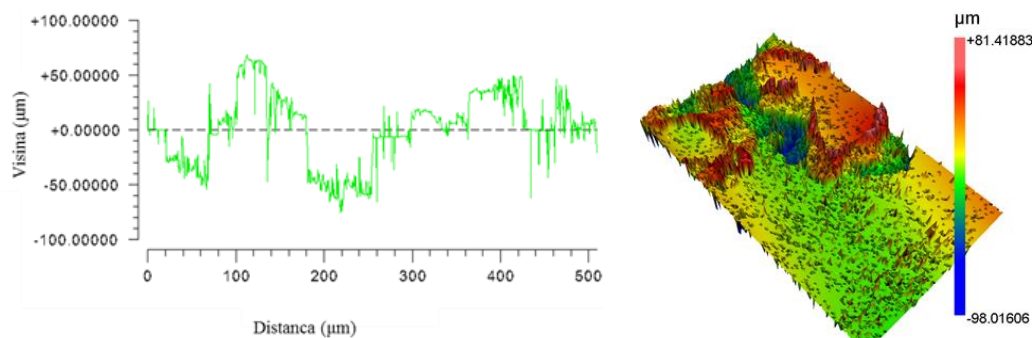
SEM slike pokazuju uticaj CoCuMo jonskih aktivatora na morfologiju dobijenih elektroda. Nakon elektrolitičkog procesa na elektrodama se stvara fini crni deposit. Sa Slike 46. se vidi razvijenost površine aktivirane elektrode nakon elektrolitičkog procesa. Morfolologija katode posle procesa elektrolize je prikazana na Slici 46. Elektrode su slikane nakon jednočasovnog procesa elektrolize *in situ* taloženja trokomponentog sistema na gustini struje od 100mAcm^{-2} i petočasnog taloženja sa zatom gustom struje od 20mA cm^{-2} .



Slika 46 . SEM slike niklene elektrode nakon elektrolitičkog procesa *in situ* dodavanog jonskog aktivatora na bazi CoCuMo: a) na gustini struje od 20 mA cm^{-2} i trajanju od 5h (uvećanja x500, x1000, x2000); b) na gustini struje od 100 mA cm^{-2} i trajanju od 5h (uvećanja x500, x1000, x2000)

Površine elektrode snimana posle petočasnog procesa elektrolize na gustini struje od 20 mA cm^{-2} ima skoro ravnomerno raspoređene sferne čestice, dok katoda posle jednočasovnog procesa elektrolize na gustini struje od 100 mA cm^{-2} prekrivena česticama suđerastog oblika. Ovaj rezultat objašnjava veliku aktivnost za nastajanje vodonika u poređenju sa čistom niklenom elektrodom.

Profilometrijska analiza katode posle elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodanim jonskim aktivatorom CoCuMo je prikazana na Slici 47.



a)

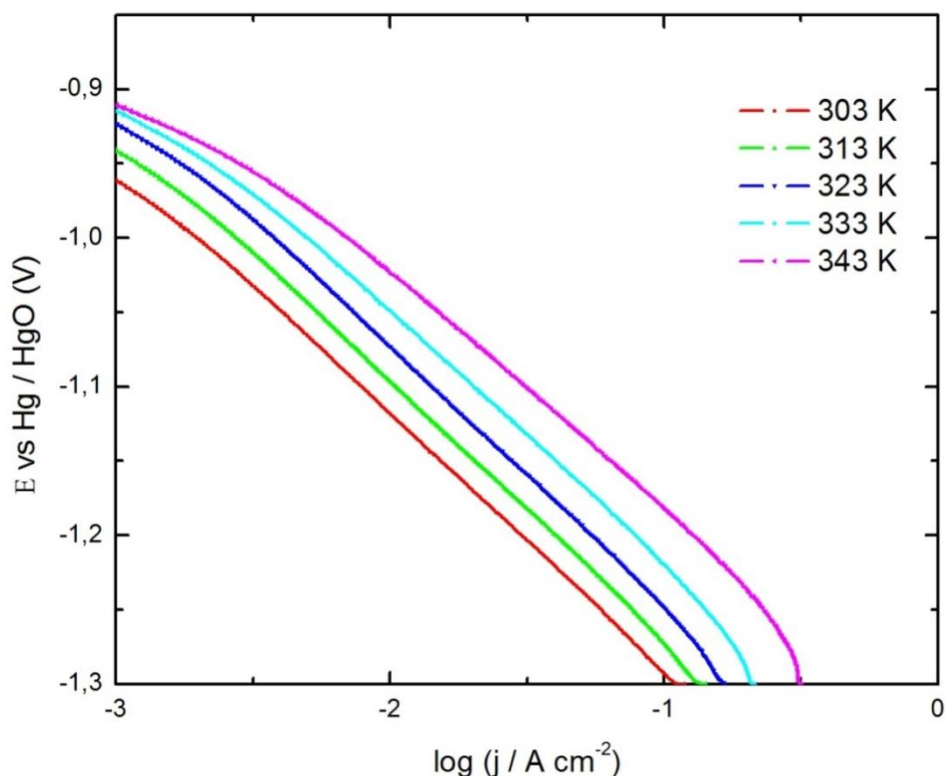
b)

Slika 47. 2D profil (a) i 3D mapa (b) niklene katode posle elektrolitičkog procesa sa dodatkom CoCuMo jonskog aktivatora na gustini struje izmene od 100 mAcm^{-2} i trajanju od 1h

Srednja vrednost faktora hrapavosti iznosi $26.43 \mu\text{m}$ što je devet puta veće u poređenju sa čistom niklenom elektrodom. Maksimalna visina sloja nastalog depozita u snimanom segmentu elektrode iznosi $179.44 \mu\text{m}$.

- Uticaj trokomponentnog NiCuMo j. a. na reakciju izdvajanja vodonika

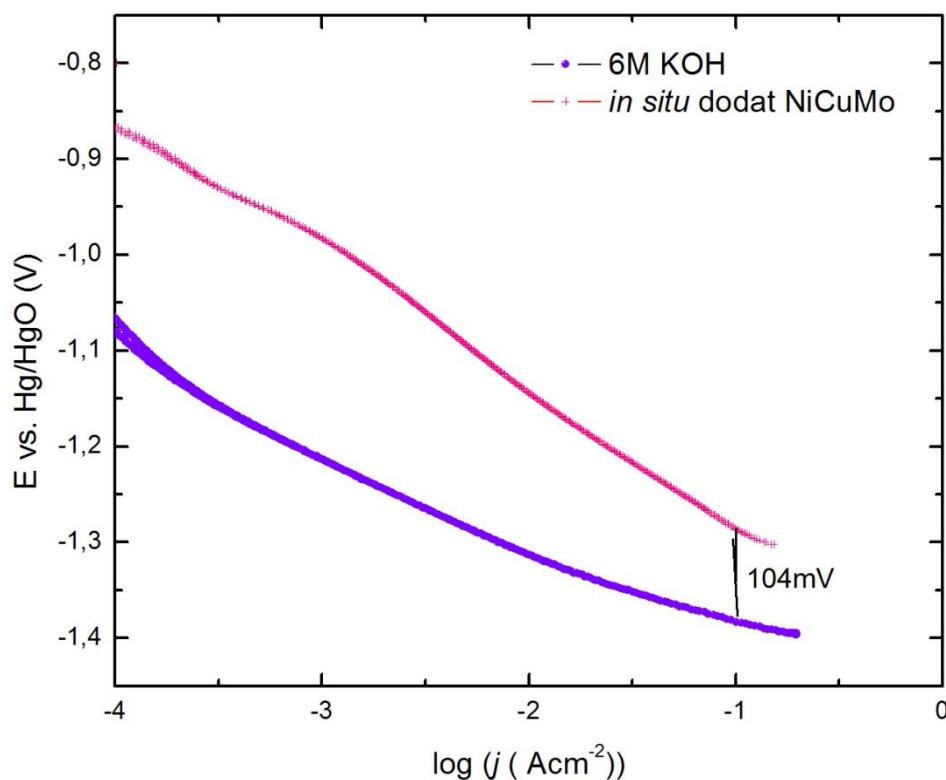
Elektrohemijska aktivnost dobijenih prevlaka nastalih *in situ* dodavanjem jonskih aktivatora na bazi NiCuMo ispitana je metodom Tafelove analize i elektrohemijske impedansne spektroskopije. Dobijene polarizacione krive, predstavljene na Slici 48., karakterišu uticaj temperature na promenu Tafelovog nagiba.



Slika 48. Polarizacione krive za HER sa NiCuMo jonskim aktivatorima dodatih *in situ* u 6M KOH na temperaturama od 303 do 343K

Izgled polarizacionih kriva se ne menja sa povišenjem temperature od 303K do 343K, tj. ne dolazi do promene Tafelovog nagiba, ali dolazi do evidentnog smanjenja potencijala reakcije izdvajanja vodonika, pri konstantnoj gustini struje. Sa povećanjem temperature ne dolazi samo do povećanja brzine reakcije usled smanjenja energije aktivacije, već dolazi takođe i do modifikacije površinskih aktivnih mesta. Uticaj temperature dovodi do porasta drugih paralelnih reakcija što takođe utiče na aktivnost katalizatora.

Na Slici 49. je data polarizaciona kriva za reakciju izdavanja vodonika na čistoj niklenoj elektrodi u čistom rastvoru elektrolita 6M KOH i u elektrolitu sa dodatkom jonskog aktivatora.



Slika 49. Polarizacione krive za HER u 6M KOH sa i bez jonskog aktivatora na niklenoj elektrodi

Sa Slike 49. se zapaža pomeraj elektrodnog potencijala od 104mV ka pozitivnijim vrednostima, pri gustini struje od 100 mAc^{m-2}. Osnovni kinetički parametri, gustina struje imene i Tafelov nagib, određeni su analizom linearnog dela semilogaritamskih polarizacionih krivih. su prikazani u Tabeli 13.

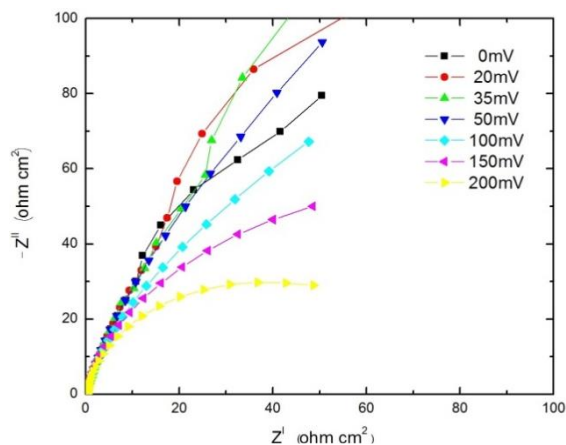
Tabela 13. Kinetički parametri za NiCuMo prevlaku u poređenju sa čistom niklenom elektrodom u standarnom elektrolitu, za reakciju izdvajanja vodonika

T / K	Dodatak jonskog aktivatora		6M KOH	
	j_o / Acm^{-2}	$-b / mVdec^{-1}$	j_o / Acm^{-2}	$-b / mVdec^{-1}$
298	7.715e-5	138.5	4.681e-7	102.2
303	9.273e-5	121.7	14.48e-7	112.1
313	8.851e-5	115.9	154.9e-7	125.8
323	8.766e-5	124.7	59.73e-7	107.0

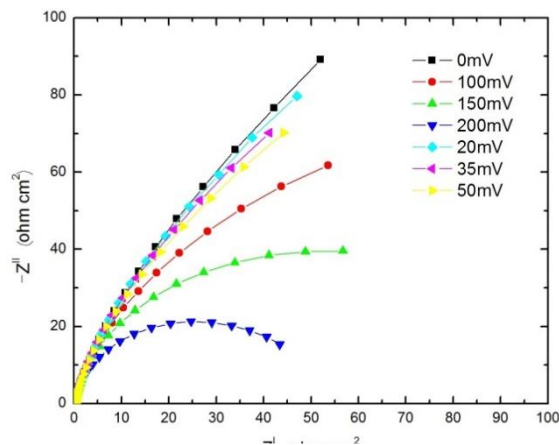
333	1.114e-4	119.4	133.6e-7	117.4
343	1.439e-4	114.1	524,7e-7	123.3

Vrednosti Tafelovog nagiba se kreću u opsegu od 114 mVdec⁻¹ do 138 mVdec⁻¹ pri temperaturama od 298K do 343K, za NiCuMo katalizator, Tabela 13. Sa porastom temperature ne dolazi do promene vrednosti nagiba Tafelovih polarizacionih krivih. Ovakve vrednosti nagiba ukazuju na to da je Volmerova reakcija spori stupanj u reakciji izdvajanja vodonika. Sa porastom temperature dolazi do rasta vrednosti gustine struje izmene. Vrednost gustine struje izmene elektrode sa prevlakom NiCuMo je za dva reda veličine veća u poređenju sa čistom niklenom elektrodom u rasvoru 6M KOH, što potvrđuje elektrokatalitičku aktivnost prevlake.

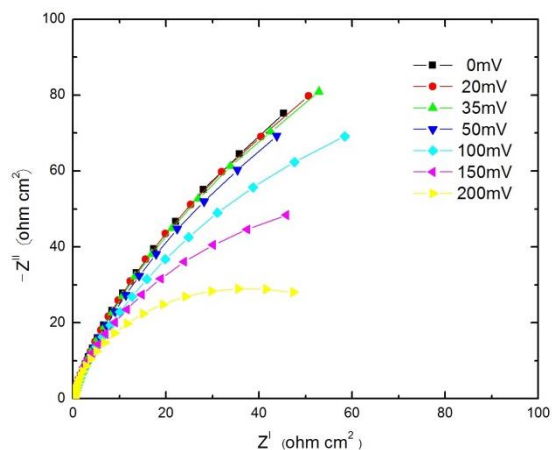
Elektrohemijska impedansna spektroskopija je korišćena za određivanje mehanizma elektrohemijjskih reakcija, ispitivanjem adsorpcionih površina i karakterizacijom elektroda. Dobijeni impedansni spektar radne elektrode sa *in situ* dodatkom jonskog aktivatora na bazi NiCuMo je predstavljen na Slici 50. Rezultati dobijeni iz elektrohemijske impedansne spektroskopije snimani na niklenoj elektrodi uz dodatak aktivatora, fitovani su korišćenjem Randelsovog ekvivalentnog kola kao modela, i prikazani su u Tabeli 24 u Prilogu II.



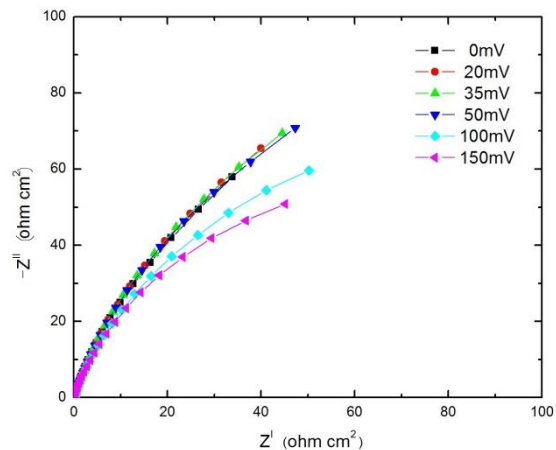
a) 298 K



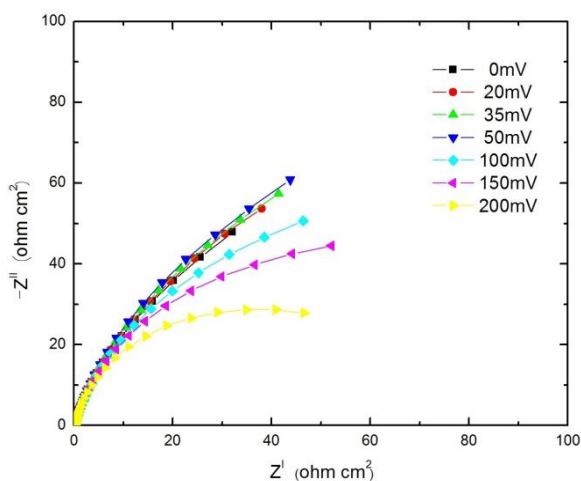
b) 303 K



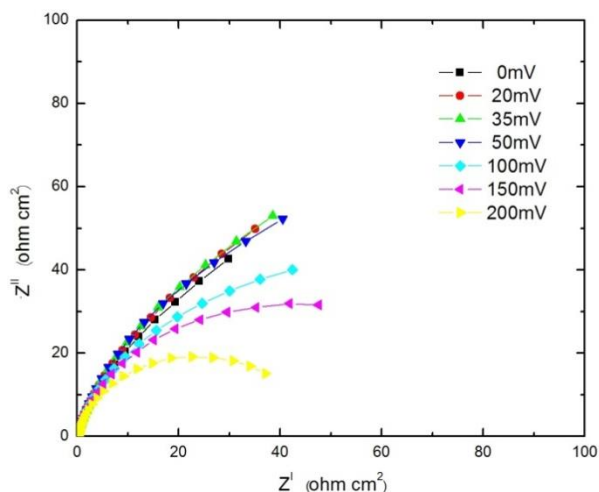
c) 313 K



d) 323 K



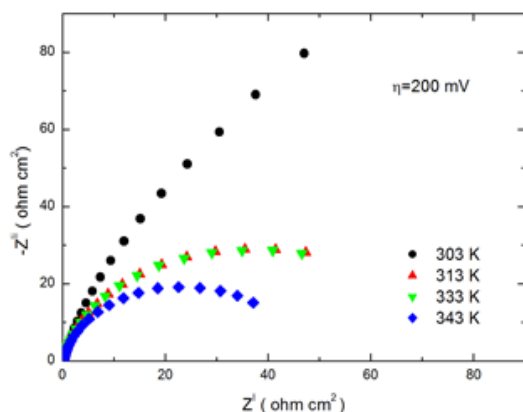
e) 333 K



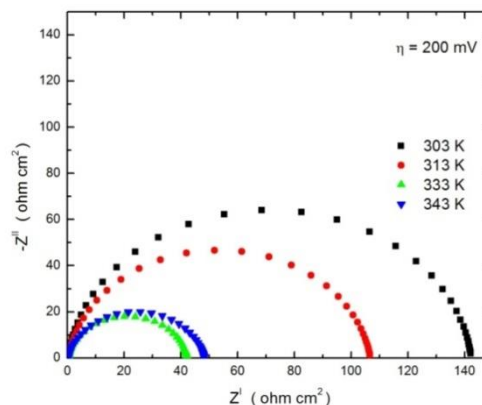
f) 343 K

Slika 50. Nikvistovi dijagrami NuCuMo katalizatora u 6M KOH na različitim temperaturama i nadnaponima

Izgled impedanskih dijagrama se značajno menja sa promenom temperature i nadnapona. Na višim temperaturama i višim nadnaponima dolazi do smanjenja otpora prenosu naelektrisanja što ukazuje na poboljšanje kinetike reakcije izdvajanja vodonika.



a) NiCuMo jonski aktivator 298K



b) 6M KOH 298 K

Slika 51. Temperaturna zavisnost EIS spektra snimljenih na nadnaponu od -200mV na niklenoj elektrodi sa dotkom NiCuMo (a) i u rastvoru 6M KOH (b)

Sa Slike 51. se vidi da je uticaj temperature, na process *in situ* aktivacije i elektrolitičku aktivnost dobijenih prevlaka, znatan. Impedansni odgovor sistema na najvišoj temperaturi predstavlja najmanji polukrug na dijagramu, a parametri iz Tabele 24, Prilog II, pokazuju da je katalitički najaktivnija prevlaka dobijena *in situ* aktivacijom na najvišoj temperaturi. Kapacitet dvojnog sloja se povećava sa temperaturom i vrednsoti se kreću od 9.57 do 17.12 mFcm⁻² pri nadnaponu od 100 mV. Otpor prenosu naelektrisanja opada sa porastom temperature i sa nadnaponom. Na najvišoj temperaturi od 343 K i primenjenom nadnaponu od 100 mV vrednost otpora prenosu naelektrisanja iznosi 91.99 Ωcm² što je dosta niže od vrednosti otpora prenosu naelektrisanja pri temperaturi od 298K koji iznosi 160 Ωcm².

Faktor hrapavosti određen iz kapaciteta dvojnog sloja pokazuje da realna površina prevlake raste sa povećanjem temperature i nadnapona (kreće se u intervalu od 400-500) i to je jedan od glavnih pokazatelja razvijenosti NiCuMo elektrode gde je broj aktivnih centara sve veći. Takođe, još jedan bitan parameter za ispitivanje katalitičkih osobina je vremenska konstanta, ($\tau=Rct \cdot Cdl$), koja predstavlja meru brzine relaksacije katode pri promeni potencijala. Iz Tabele 24, Prilog II, se vidi da sa povećanjem nadnapona vrednost vremenske konstante opada, što govori o bržem odgovoru sistema na primenjenu amplitudu ac napona.

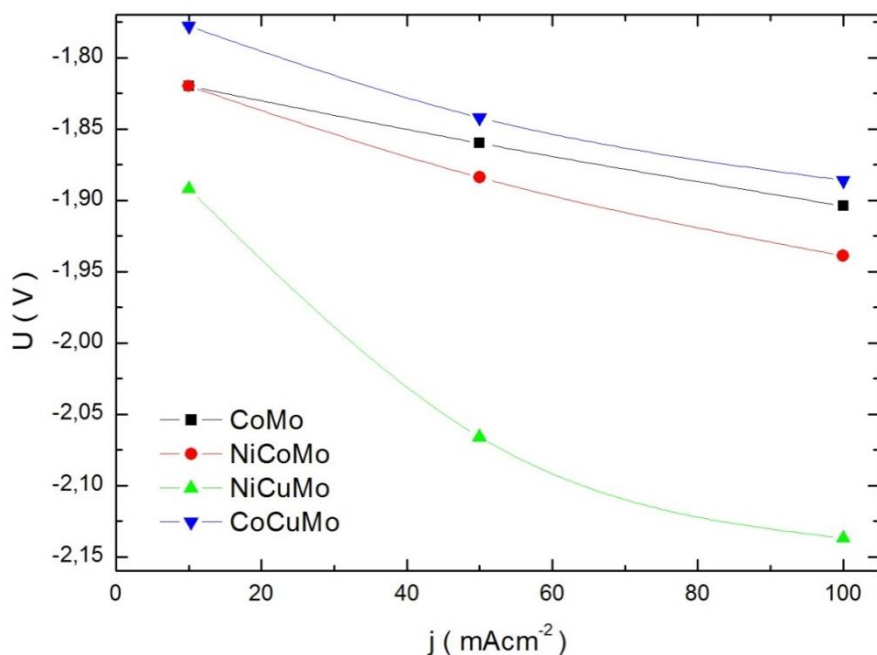
- Poređenje elektrokatalitičkih osobina ispitivanih jonskih aktivatora

Ispitan je uticaj najbolje koncentracije *in situ* dodatih jonskih aktivatora, na bazi različite kombinacije kompleksa nikla, kobalta i bakra u sinergiji sa soli molobdena u standardnom rastvoru elektrolita, na reakciju izdvajanja vodonika.

Polarizacione krive u slučaju NiCoMo aktiviranog sistema su pokazale dva nagiba: 42 mV/dec na nižim potencijalima i 143 mV /dec na višim potencijalima. Postojanje dva Tafelova nagiba dovode u vezu gustinu struje izmene sa elektronskom strukturom elektrodeponovanih kompozita. Nagibi Tafelovih pravih uz korišćenje CoCuMo jonskog aktivatora se kreću oko -120 mV dec^{-1} na svim ispitivanim temperaturama. Korišćenjem NiCuMo jonskog aktivatora vrednosti Tafelovog nagiba su na svim ispitivanim temperaturama su u opsegu od 114 do 138 mV/dec. Uočava se da na fiksnoj gustini struje od 0.1 A cm^{-2} dolazi do smanjenja nadnapona za oko 270 mV u poređenju sa niklenom elektrodom dok kod CoCuMo aktivatora ta vrednost iznosi 300 mV, a kod NiCuMo jonskog aktivatora smanjenje je oko 104 mV. SEM slike katode nakon *in situ* dodatka NiCoMo aktivatora pokazuju da je dosta razvijenija površina u slučaju primenjivanja gustine struje od 100 mA cm^{-2} , gde su sferne čestice dosta izraženije i veće. Veličina čestica se kreće od $2 \mu\text{m}$ na gustinama struja od 20 mA cm^{-2} i $3.5\text{-}4 \mu\text{m}$ na gustina struje od 100 mA cm^{-2} . Ono što izdvaja ovu prevlaku u poređenju sa drugim je njena stivilnost na svim ispitivanim temperaturama u opsegu od 298-343K i zato je ostatak rada posvećen ispitivanju ovog trokomponentnog jonskog aktivatora. Ko-depozicioni proces nikla, kobalta i molibdena na niklenoj elektrodi kao rezultat daje veliki broj aktivnih centara za adsorpciju vodonika sa sinergetskim efektom dajući elektronsku strukturu pogodnu za reakciju izdvajanja vodonika. Morfološke karakteristike elektrode nakon elektrolitičkog procesa sa dodavanjem CoCuMo aktivatora su pokazale čestice susednog oblika taložene na zadatoj gustini struje izmene od 100 mA cm^{-2} u trajanju od 1h. Sva merenja su rađena do 323 K s obzirom da elektrodna prevlaka nije stabilna na višim temperaturama.

Kaninski i autori^(90, 113) su dokazali da je uticaj jonskog aktivatora na bazi CoMo znatan i zato će dalja ispitivanja uvesti ovaj dvokomponentni katalizator kao poredbenu meru sa trokomponentnim sistemom koji je pokazao najbolje performanse do sada. Pokazano je da kompleks kobalta (3d-metal) u kombinaciji sa natrijum-molibdatom, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (molibden je d-metal) dovodi do katalitičkog efekta kod procesa elektrolitičkog izdvajanja vodonika.

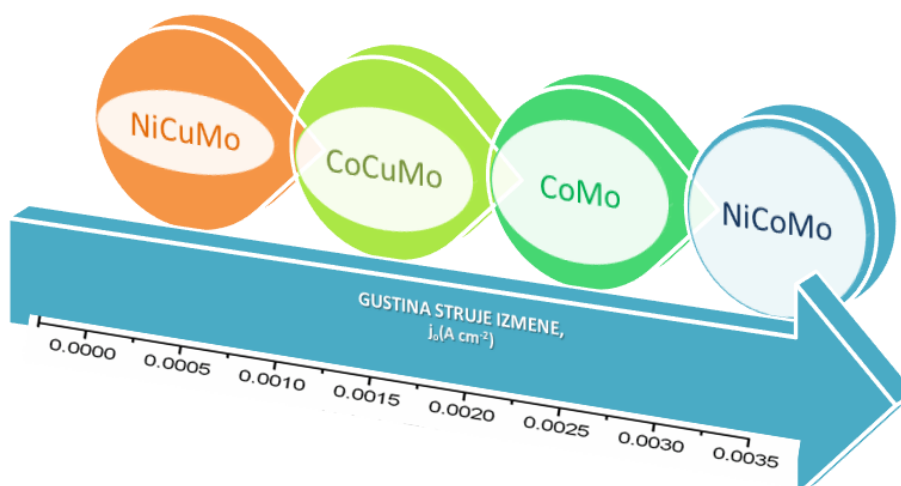
Poređenje uticaja ispitanih različitih kombinacija dvokomponentnog i trokomponentnih sistema na smanjenje napona u sistemu biće prikazani na Slici 52.



Slika 52. Zavisnost gustine struje izmene od napona pri ispitivanju sistema jonskih aktivatora sa optimalnim koncentracijama

Na osnovu strujno naponskih karakteristika se zapaža da su vrednosti napona za zadavanu gustinu prate vrlo sličan trend kod jonskih aktivatora CoCuMo, CoMo i NiCoMo dok je najveće odstupanje zapaženo kod NiCuMo.

Kod poređenja katalitičkih osobina ispitanih materijala kao parametar na osnovu kojeg se vršilo poređenje je gustina struje izmene, j_0 , Slika 53.



Slika 53. Poređenje katalitičkih osobina in situ dodatih jonskih aktivatora na osnovu gustine struje izmene

Pošto se kao parametar katalitičke aktivnosti koristila gustina struje izmene, aktivniji je onaj material na kome je gustina izmene veća, a to je u ovom slučaju trokomponentni jonski

aktivator NiCoMo i zato će se dalja ispitivanja u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 i laboratorijskom elektrolizeru bazirati sa ovim trokomponentnim aktivatorom i dvokomponentnim CoMo aktivatorom kao poredbenom merom.

5.2. Analiza potrošnje energije u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2

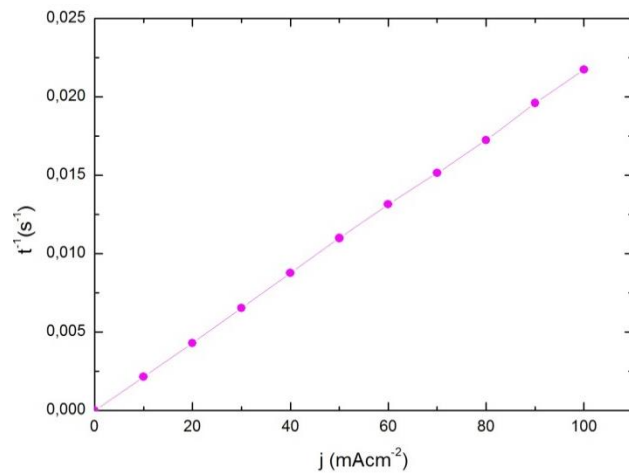
Uticaj jonskih aktivatora na smanjenje potrošnje energije po jedinici mase izdvojenog vodonika je ispitivan u elektrolitičkoj ćeliji koja je konstruisana i napravljena da funkcioniše po principu izdvajanja gasne smeše H_2/O_2 . Dizajn ćelije je napravljen kao *scale up* elektrohemijske ćelije za preliminarna ispitivanja pri čemu se težilo da se zadovolje zahtevi za termostatiranjem i merenjem zapremine izdvojene gasne smeše. Vreme izdvajanja gasa je mereno vodenim manometrom. Nastali vodonik i kiseonik su u molskom odnosu 2:1. Na Slici 54. je predstavljen grafik zavisnosti gustine struje od vremena izdvajanja preračunatog za vodonik. Teorijske vrednosti dobijenog vodonika na 298K i 1atm koji se izdvaja na katodi u standardnom elektrolitu 6M KOH se ne razlikuju od eksperimentalno dobijenih rezultata na istim uslovima. Jedan deo gustine struje ide na proces depozicije ali je on zanemarljiv u poređenju sa izdvajanjem gasa. Na osnovu Faradejevih zakona, teorijsko vreme izdvajanja gasa se računa na osnovu sledećih jednačina.

$$\frac{It}{nF} = n = \frac{V}{Vm} \quad (78)$$

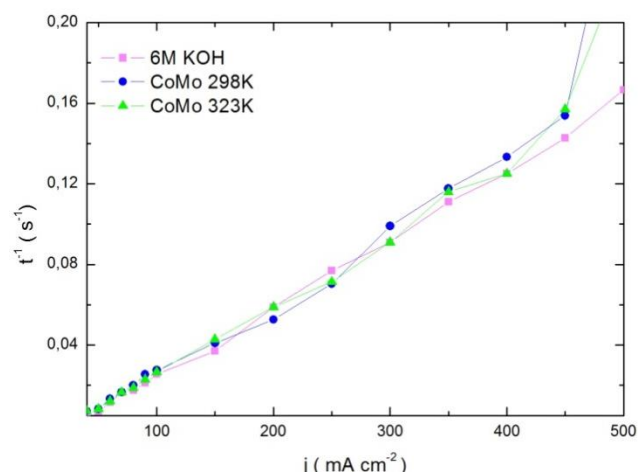
$$t = \frac{V n F}{I Vm} \quad (79)$$

Pri čemu je F Faradejeva konstanta, I (A) je jačina struje elektrolize, n je broj molova, V je zapremina i Vm je molekulska zapremina.

Kako dodatak jonskih aktivatora u standardnom rastvoru elektrolita, na temperaturi od 298K i 323K u alkalnom elektrolizeru, utiče na vreme izdvajanje vodonika na različitim gustinama struja prikazano je na Slici 54.



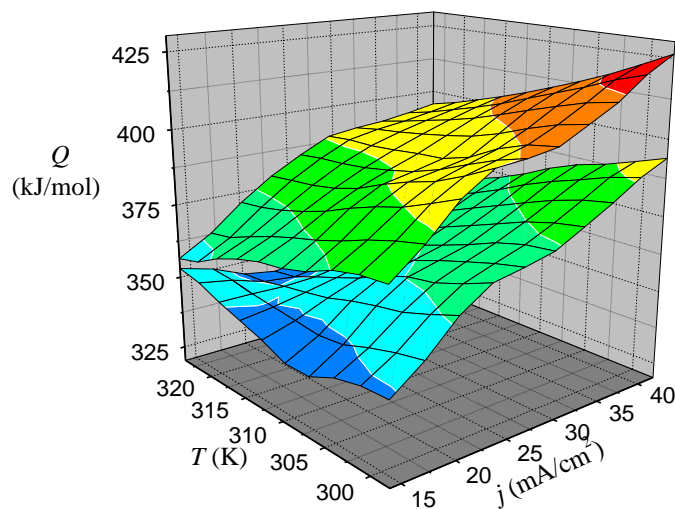
a)



b)

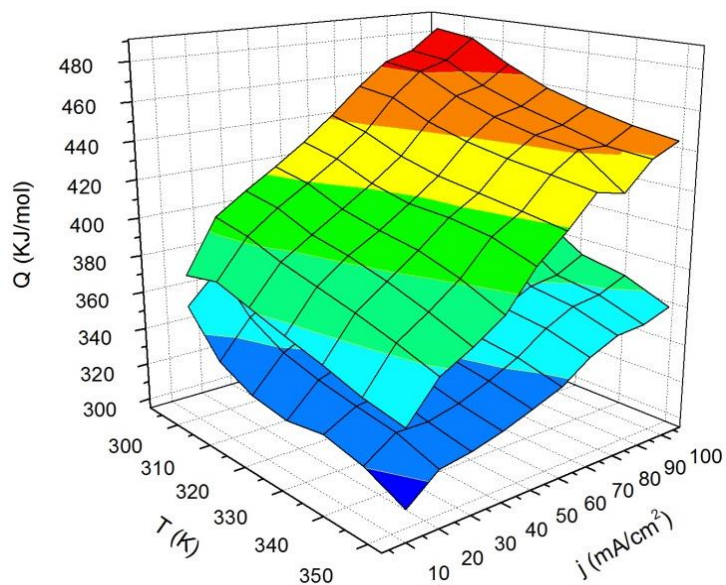
Slika 54. Eksperimentalno dobijeno vreme izdvajanja vodonika u zavisnosti od gustine struje za a) standardni rastvor elektrolita 6M KOH; b) standardni rastvor elektrolita 6M KOH i dodatak jonskog aktivatora na temperaturi od 298K i 323K

Pri ispitivanju potrošnje energije prilikom elektrolitičkog dobijanja vodonika iz alkalnih rastvora pri industrijskim uslovima (visoka temperatura i gustina struje izmene), osnovnom elektrolitu je dodavan jonski aktivator na bazi CoMo i NiCoMo, Slika 55 i 56.



Slika 55. Potrošnja energije u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasova H_2/O_2 , gornja površina je standardni elektrolit, 6M KOH, donja površina je sa dodatkom jonskog aktivatora na bazi CoMo. Temperaturni opseg je od 298K do 330K, ^(90,108,114). Slika preuzeta sa dozvolom iz *Journal of Power Sources- Comparison of different electrode materials-energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process*, autora M. Kaninski, 157: 758-764, copyright (2006) Elsevier

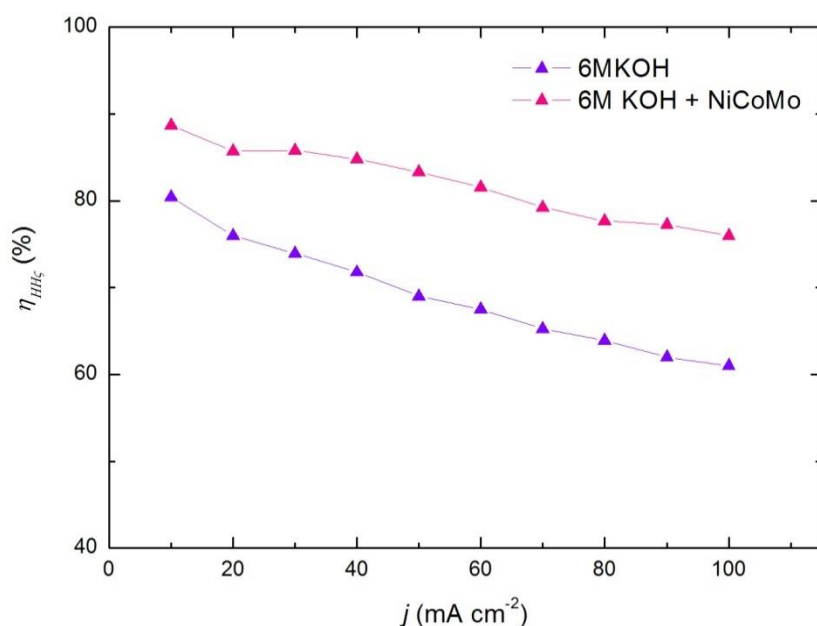
Dijagram potrošnje energije u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasova H_2/O_2 za trokomponentni aktivator na bazi kobalta, bakra i molibdena, koji u ovom delu nije uzet u razmatranje, prikazan je na Slici 80, Prilog III.



Slika 56. Potrošnja energije u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasova H_2/O_2 , gornja površina je standardni elektrolit, 6M KOH, donja površina je sa dodatkom jonskog aktivatora na bazi NiCoMo. Temperaturni opseg je od 298K do 353K

Energetski bilans elektrolize je predstavljen utroškom energije po molu proizvedenog vodonika. Trodimenzioni grafici, $Q = f(j, T)$, pokazuju očekivani tip zavisnosti. Potrošnja električne energije opada sa porastom temperature (što je temperatura veća, veće su i brzine odigravanja reakcija), uz upotrebu jonskih aktivatora na bazi CoMo i NiCoMo. Kada se uporede dobijeni rezultati za 6M KOH i *in situ* dodat jonski aktivator, jasno se vidi da je potrošnja energije znatno niža na svim ispitivanim gustinama struje u datom temperaturnom opsegu. Takođe, sa povećanjem gustine struje elektrolize, potrošnja energije je veća. Pošto su uslovi pri kojima radi elektrolitička ćelija za izdvajanje smeše gasova H_2/O_2 približni industrijskim, ovako dobijeni rezultati su od izuzetne važnosti za dalju primenu. Korišćena je kombinacija d-metala sa leve strane vulkanske krive, nikla i kobalta, i metala sa desne strane krive, molibdena. Kao što rezultati pokazuju, povećana je aktivnost katode, a takođe su skupi materijali, poput platine, zamenjeni jeftinijim.

Uzimajući u obzir potrošnju energije na 298K, dalje se može odrediti ukupna energetska efikasnost procesa elektrolize. U svrsi definisanja efikasnosti, koristi se HHV vrednost vodonika. Izračunata energetska efikasnost za 6M KOH i za aktiviran sistema sa trokomponentnim jonskim aktivatorom, predstavljena je na Slici 57.



Slika 57. Poređenje vrednosti η_{HHV} na 298K za standardni elektrolit i dodatak NiCoMo jonskog aktivatora

Alkalna elektroliza vode je poznata po tome da je veoma efikasan proces, pri čemu je izračunata energetska efikasnost u slučaju korišćenje osnovnog elektrolita, 6M KOH, između 60% i 80%, u zavisnosti od primenjene gustine struje. Sa Slike 57. se vidi da dodatak

trokomponentnog NiCoMo jonskog aktivatora u 6M KOH rezultuje povećanjem energetske efikasnosti koja se sada kreće u intervalu od 80% do 88% u zavisnosti od primenjene gustine struje. Razlika između izračunatih vrednosti energetske efikasnosti na najvišim gustinama struje izmene, 100mAcm^{-2} , je 18%. U Tabeli 14. je predstavljeno poređenje potrošnje energije i energetske efikasnosti elektrolitičke ćelije za izdvajanje smeše gasova H_2/O_2 korišćenjem NiCoMo jonskog aktivatora sa standardnim elektrolitom na 298K i 100mAcm^{-2} .

Tabela 14. Potrošnja energije u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 korišćenjem standardnog rastvora elektrolita i dodatka jonskog aktivatora na bazi NiCoMo

<i>Elektrolit</i>	Q / kJmol^{-1}	$Q / \text{kWhm}^{-3} \text{H}_2$	$REC^a / \%$
6M KOH	450.49	5.59	-
Dodatak jonskog aktivatora NiCoMo	372.92	4.62	17.22

^aREC, reduction of energy consumption, smanjenje potrošnje energije.

Vrednosti iz Tabele 14. pokazuju značajno smanjenje potrošnje energije elektrolitičke ćelije za ~18% kada se jonski aktivator doda *in situ* direktno u standardni elektrolit.

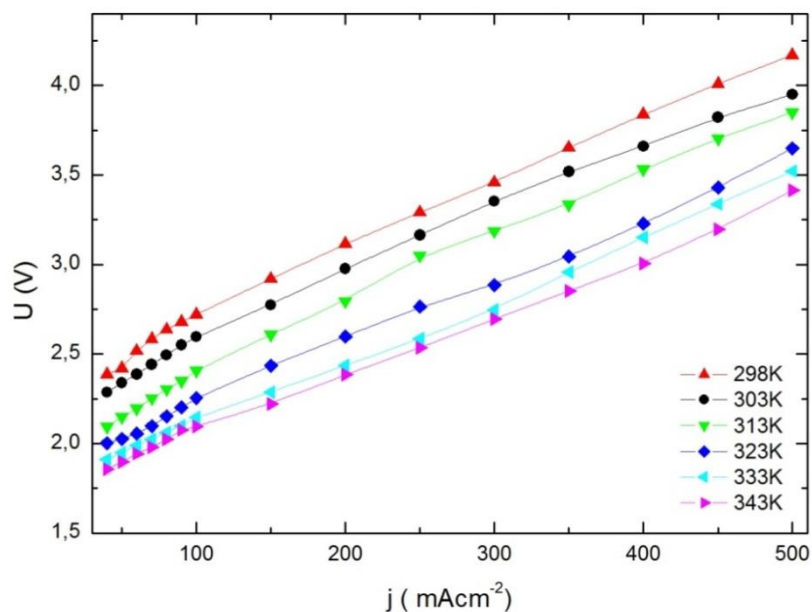
Tokom rada elektrolitičke ćelije za izdvajanje smeše gasova H_2/O_2 , elektrode su posedovale izuzetnu stabilnost u datim radnim uslovima, tj. nepromenjenu aktivnost tokom trajanja elektrolize u zahtevanom vremenskom periodu.

5.3. Laboratorijski elektrolizer

Razvijen prototip laboratorijskog alkalnog elektrolizera ima veliki značaj u ovom istraživanju. Prototip simulira alkalni elektrolizer koji kao elektrodne materijale koristi čist nerđajući čelik (SS 304) kao i niklenu prevlaku na nerđajućem čeliku. Jako bitna stvar u pravljenju alkalnog elektrolizera je njegova stabilnost i efikasnost tokom rada na čemu je i bio akcenat u daljim ispitivanjima. Od elektrodnih materijala su korišćeni: nikl, nerđajući čelik i niklena prevlaka na nerđajućem čeliku.

U ovom poglavlju je ispitana efikasnost i stabilnost komercijano dostupnog nerđajućeg čelika na različitim temperaturama i gustinama struje. Površina elektrode je aktivirana *in situ* dodatkom jonskih aktivatora na bazi kobalta, molibdena i nikla.

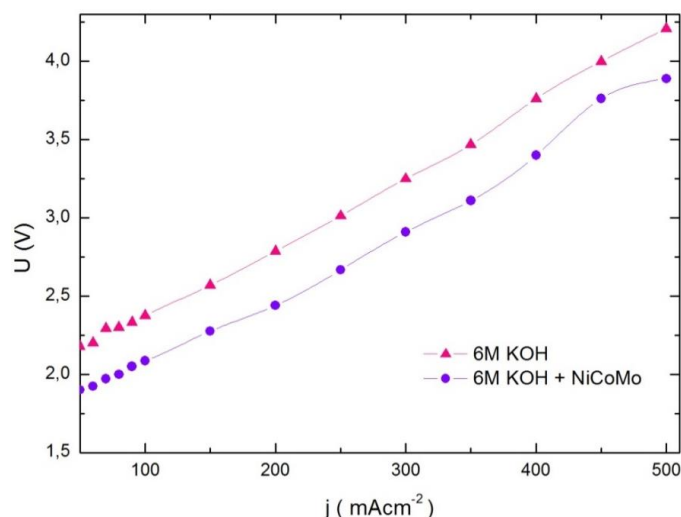
Napon ćelije je taj koji određuje potrošnju struje, kao i troškove energije, i on se može smanjiti optimizovanjem elektrolitičkog procesa uz iskorišćenje energije unutar samog sistema. Na sledećoj Slici 58. su prikazane strujno naponske krive snimane na različitim temperaturama.



Slika 58. Strujno naponska kriva na temperaturama od 298K do 343K na nerđajućem čeliku SS 304

Jasno se uočava da je na povišenim temperaturama napon niži što se može povezati sa očekivanom kinetikom reakcije razlaganja vode, i u skladu je sa ispitivanjima mehanizma i kinetike vršenim u troelektrodnoj ćeliji. Povećanje temeperature rezultira povećanjem brzine reakcije.

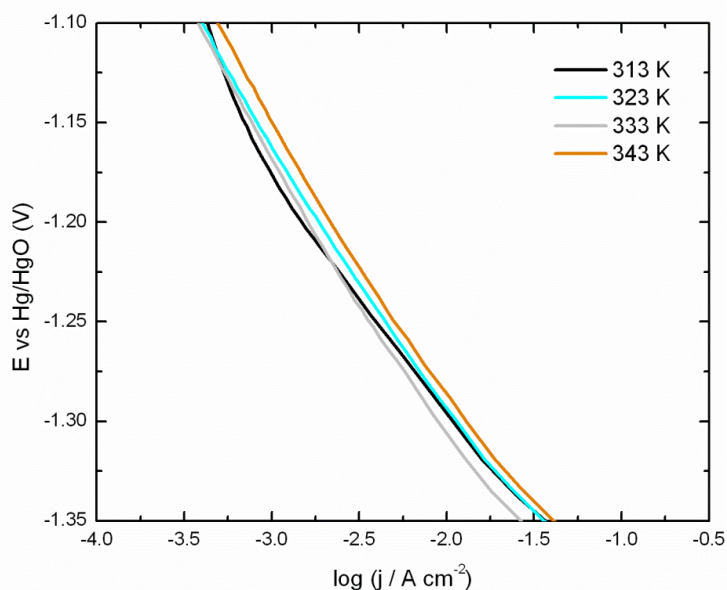
Na smanjenje troškova alkalnog elektrolizera se može uticati korišćenjem jeftinijih i dostupnijih jonskih aktivatora kao elektrokatalitičkih materijala. Katalizatori dovode do povećanja aktivne površine za izdvajanje vodonika što utiče na smanjenje napona i regulaciju troškova. Iz tog razloga se koristi katalizator na bazi kobalta, nikla i molibdena koji su relativno jeftin i dostupan, a njihov sinergetički efekt utiče na povećanje efikasnosti elektrolitičkog procesa. Uticaj *in situ* dodatih jonskih aktivatora na bazi nikla, molibdena i kobalta na efikasnost procesa elektrolize u poređenju sa standardnim rastvorom elektrolita na temperaturi 313K u napravljenom prototipu laboratorijskog alkalnog elektrolizera, prikazan je na Slici 59.



Slika 59. Zavisnost gustine struje od napona sistema sa dodatim jonskim aktivatorom i sa standardnim elektrolitom u laboratorijskom elektrolizeru

Uočava se da je na svim gustinama struje napon elektrolitičke ćelije manji kod aktiviranog sistema. Kako raste gustina struje raste i napon ćelije i može se zapaziti da tokom čitavog procesa napon raste ravnomerno bez bilo kakvih odstupanja u sistemu.

Radi daljeg ispitivanja ponašanja elektroda od nerđajućeg čelika u standardnom rastvoru, 6M KOH, urađena je elektrohemijaska analiza elektrode u troelektrodnoj ćeliji. Na Slici 60. su prikazane Tafelove polarizacione krive za reakciju izdvajanja vodonika na čistoj elektrodi od nerđajućeg čelika, SS 304, u rastvoru kalijum hidroksida na različitim temperaturama.



Slika 60. Tafelove polarizacione krive snimane na elektrodi od SS 304 na različitim temperaturama u rastvoru 6M KOH

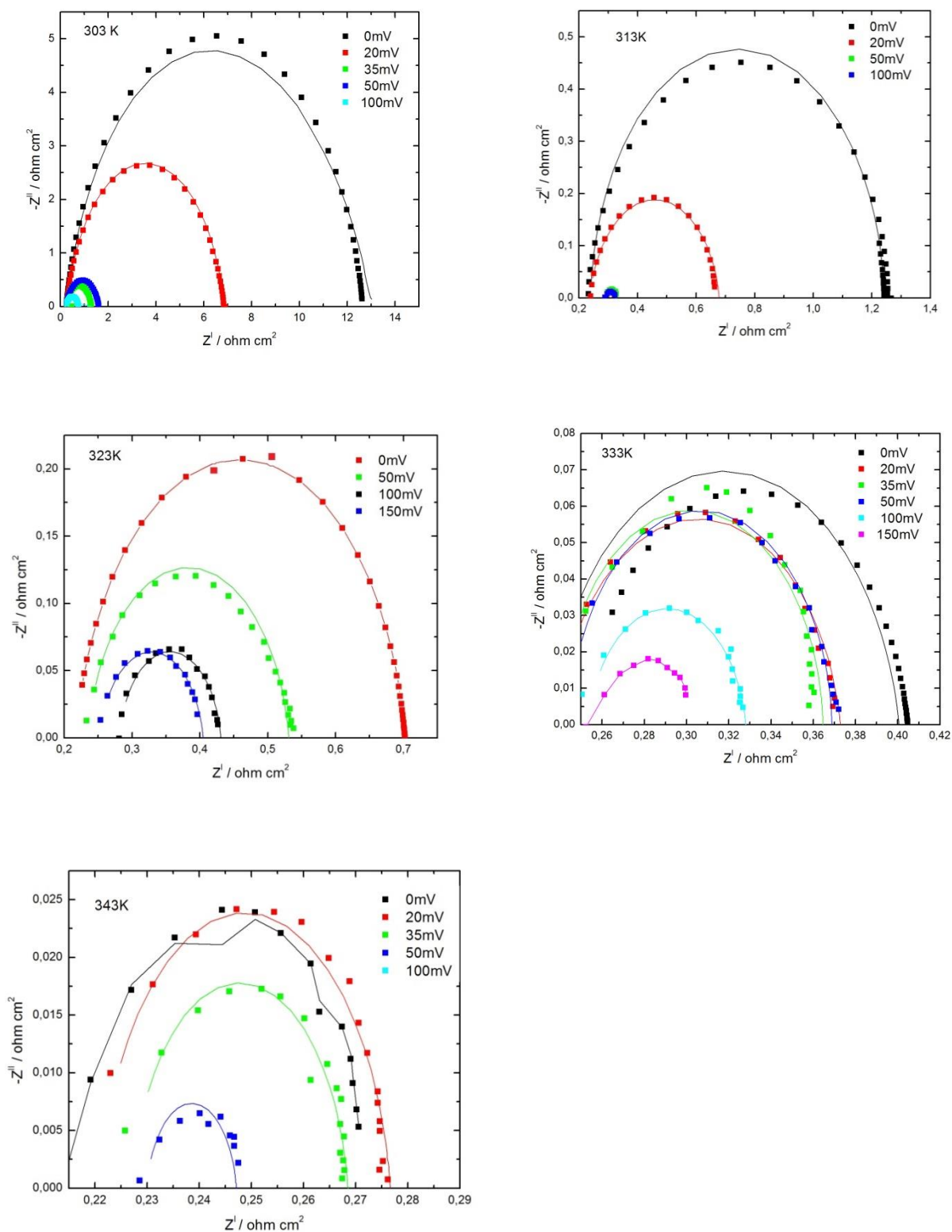
Uticaj temperature predstavlja fundamentalan aspekt elektrohemijske kinetike i od velikog je praktičnog značaja u elektrohemijskim tehnologijama. U laboratorijskom elektrolizeru, elektrohemijski procesi se odigravaju na višim temperaturama kako bi se povećala brzina odgovarajućih elektrohemijskih reakcija preko smanjenja napona reakcija i omskog pada napona u elektrolizeru ⁽⁵⁶⁾. Vrednost Tafelovog nagiba ima vrednost $\sim -120 \text{ mV dec}^{-1}$ što ukazuje da prvi reakcioni stupanj elektrohemijske adsorpcije kontroliše ukupnu brzinu reakcije. U literaturi su prisutna brojna istraživanja koja opisuju ponašanje nerđajućeg čelika u koncentrovanim alkalnim rastvorima, njegovu stabilnost pri datim uslovima kao i uticaj njegove čistoće na aktivnost ⁽¹¹⁵⁾. Dobijeni kinetički parametri iz Tafelove analize su prikazani u Tabeli 15.

Tabela 15. Kinetički parametri za reakciju izdvajanja vodonika na elektrodi od nerđajućeg čelika, dobijeni iz polarizacionih merenja

T / K	$-b / \text{mVdec}^{-1}$	j_0 / Acm^{-2}
313	123.9	1.213e-6
323	142	50.77e-6
333	145.8	142.8e-6
343	147.2	259.3e-6

Treba napomenuti da nikl nije aktivniji od nerđajućeg čelika već je njegova glavna osobina bolja stabilnost na koroziju. Kada se uporede aktivnost i stabilnost elektroda od nerđajućeg čelika i nikla, jedan od glavnih uslova za komercijalnu upotrebu u alkalnim elektrolizerima je upravo ekonomičnost celokupnog procesa.

Na Slici 61. su predstavljeni rezultati elektrohemijske impedansne spektroskopije na elektrodi od čistog nerđajućeg čelika u rastvoru kalijum hidroksida.



Slika 61. Nikvistovi dijagrami za SS 304 elektrodu. Tačkama su predstavljani eksperimentalni podaci, a punom linijom podaci dobijeni fitovanjem korišćenjem Randlesovog ekvivalentnog kola. Opseg temperature je od 303K do 343K

Sa Slike 61. se uočava smanjenje ukupnog otpora u elektrolitičkoj ćeliji sa porastom temperature. Randelsovo kolo je korišćeno za fitovanje rezultata dobijenih elektrohemijom impedansnom spektroskopijom. Fitovanjem dobijeni parametri eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona za elektrodu od nerđajućeg čelika u rastvoru 6M KOH su predstavljeni u Tabeli 25., Prilog II. Parametri za otpor prenosu naelektrisanja dobijeni na nadnaponu od 100 mV pokazuju vrednost od $0.029 \Omega\text{cm}^2$ na temperaturi od 298K i $0.017 \Omega\text{cm}^2$ na temperaturi od 343K. Otpor elektrolita se ne menja mnogo sa povećanjem temperature i nadnapona i njegove vrednosti se kreću od 0.229 do $0.3 \Omega\text{cm}^2$.

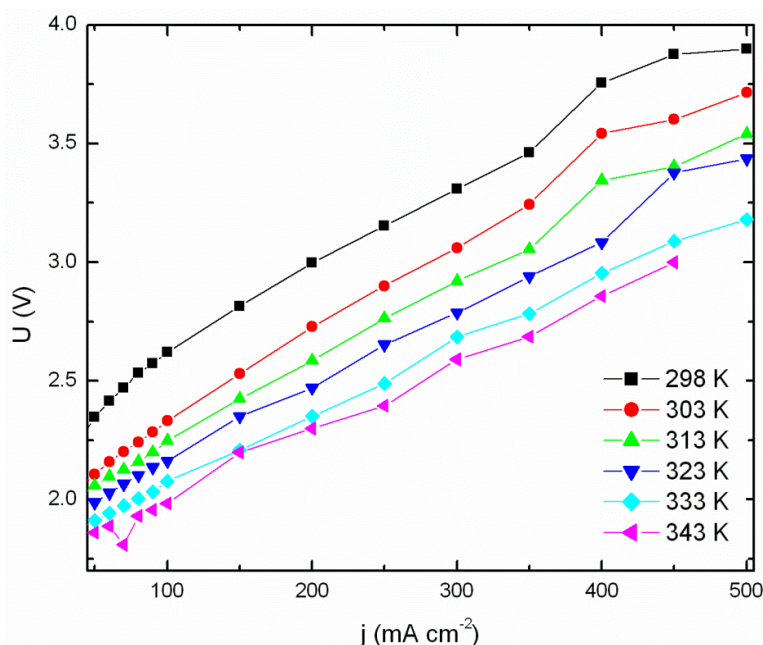
Impedansna merenja pokazuju da se klasičan mehanizam izdvajanja vodonika na nerđajućem čeliku ne može primeniti zbog prisustva oksida na površini elektrode na potencijalima izdvajanja vodonika. Predloženi novi mehanizam uzima u obzir ulogu površinskih oksida gde ukupnu brzinu reakcije izdvajanja vodonika kontroliše stupanj reakcije oksida:



Gde na aktivnim centrima na površini metala dolazi do hemijske redukcije vode:

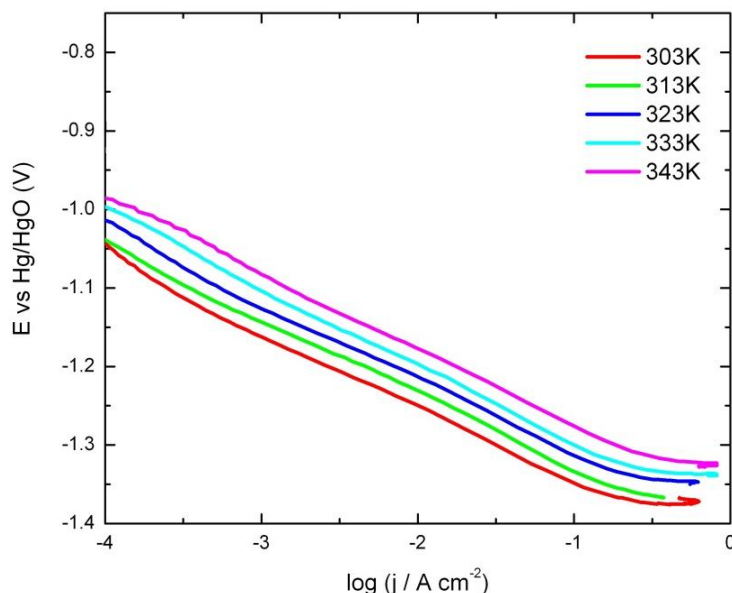


Procesom galvanizacije nanošen je sloj nikla na glatku površinu nerđajućeg čelika, a rezultati dobijeni korišćenjem niklene prevlake na čeliku su prikazani na Slici 62.



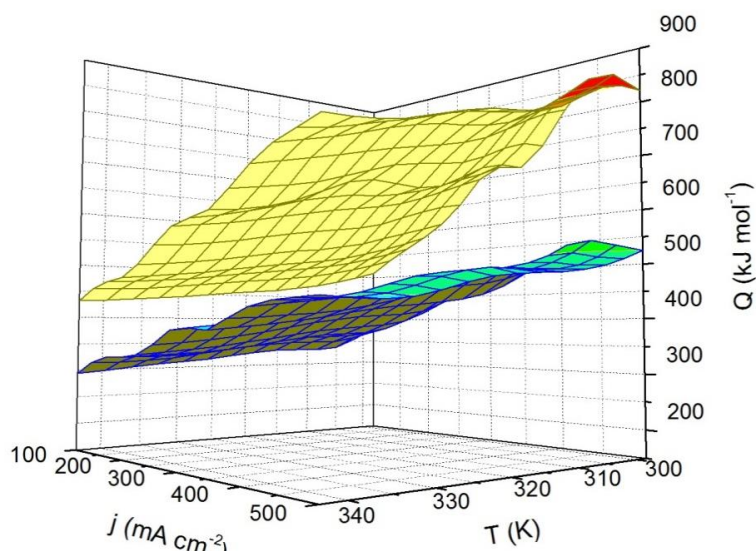
Slika 62. Strujno naponska kriva na temperaturama od 298K do 343K na prevlaci od nikla

Kao što se može zaključiti sa Slike 65. najbolji rezultati su na visokim temperaturama gde je gustina struje gotovo ista kao ona koja se koristi u industrijskim elektrolizerima, a vrednosti napona su niže pri temperaturama od 343K na svim gustinama struje. Polarizacione krive na Slici 63. pokazuju da sa porastom temperature dolazi do povećanja gustine struje i smanjenja napona.



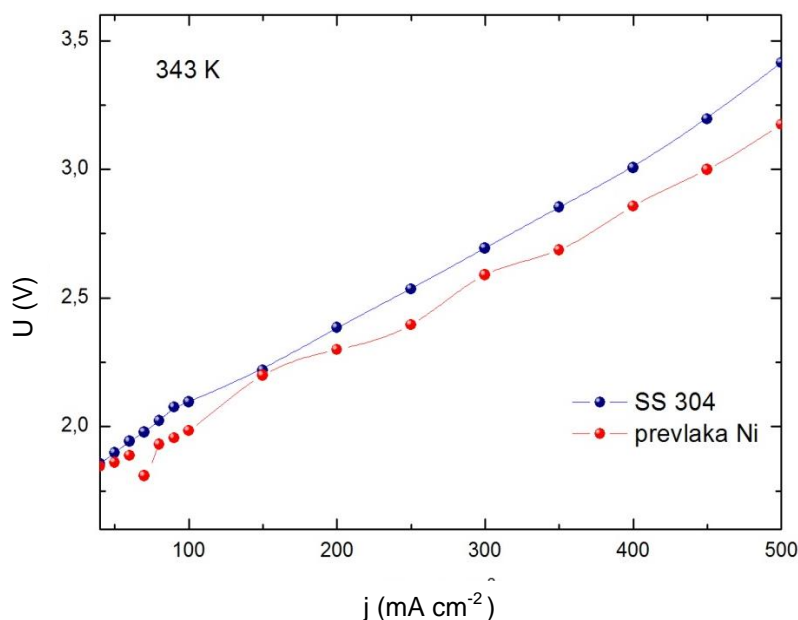
Slika 63. Polarizacione krive za HER na elektrodi od prevlake niklau 6M KOH

Trodimenzioni dijagram poređenja potrošnje energije u zavisnosti od gustine struje i temperature na elektrodi od nerđajućeg čelika i niklenom prevlakom je prikazan na Slici 64.



Slika 64. 3D dijagram poređenja potrošnje energije u zavisnosti od gustine struje i temperature na elektrodi od nerđajućeg čelika i niklenom prevlakom. Gornja površina je elektroda od nerđajućeg čelika, a donja površina je niklena prevlaka na nerđajućem čeliku

Pošto je smanjenje napona jedan od glavnih ciljeva za smanjenje potrošnje energije alkalnog elektrolizera urađena je strujno naponska karakteristika elektrode od nerđajućeg čelika i elektrode sa niklenom prevlakom na idustrijskim uslovima, temperatura od 343 K i gustina struje izmene od 50-500 mA cm⁻², Slika 65.



Slika 65. Strujno naponske karakteristike elektrode od nerđajućeg čelika i elektrode sa niklenom prevlakom na temperaturi od 343 K

Sa Slike 65. se uočava da je na svim gustinama struje dobijen niži napon laboratorijskog alkalnog elektrolizera korišćenjem elektroda sa niklenom prevlakom, ali radi optimizovanja čitavog procesa elektrolitičkog dobijanja vodonika i ekonomskih ušteda dalja su ispitivanja rađena na nerđajućem čeliku. Još jedan od razloga zašto je za dalja ispitivanja izabran nerđajući čelik, iako je aktivnija elektroda sa niklenom prevlakom, je taj što prevlaka nikla nije stabilna sa vremenom. Posle dužeg rada elektrolizera prevlaka počinje da se ljušti i da puca na određenim mestima, s obzirom da elektrolizer radi na visokim temperaturama i gustinama struje u jakoj bazi.

-Uticaj in situ dodatka NiCoMo j.a. na povećanje energetske efikasnosti

Dobijanje veće količine vodonika alkalnom elektrolizom, se ne zasniva samo na povećanju gustine struje, već i drugi faktori imaju uticaja na to. Rad na alkalnom elektrolizeru predstavlja težnju uspostavljanja veze između energetske efikasnosti i produktivnosti. Elektrohemijska ćelija odaje toplotu na potencijalima iznad 1.48V i prima toplotu na

potencijalima ispod ove vrednosti pod uslovom da se temperatura ćelije održava konstantnom. Nadnapon, višak napona iznad teorijskog potreban da dođe do vidljivog izdvajanja gasa, bi se trebao održavati niskim da bi se maksimizirala efikasnost i minimizovala proizvodnja toplote unutar samog elektrolizera. S druge strane, što je niži nadnapon biće sporija reakcija. Jedan od najboljih načina za povećanje jačine struje bez povećanja nadnapona je da se poveća oblast kontakta elektrode i elektrolita kao i korišćenje jonskih aktivatora i njihovo deponovanje na elektrodi.

Troškovi elektroda utiču na kapitalne troškove elektrolizera i ukupnu efikasnost. Iz tog razloga, nerđajući čelik se koristi kao elektrodni materijali u ovom elektrolizeru kako bi se minimizirao nadnapon za reakciju izdvajanja vodonika i povećala efikasnost samog elektrolizera. Prevlaka nikla se nije dalje koristila zbog povećanja troškova u poređenju sa nerđajućim čelikom, što je i opisano u predhodnom poglavlju. Nerđajući čelik je ekonomski najdostupniji materijal za elektrodu alkalnog elektrolizera, a *in situ* dodatak nikla, kobalata i molibdena u rastvor elektrolita dodatno utiče na poboljšanje procesa te su iz tog razloga ovi materijali odabrani za ispitivanje u alkalnom elektrolizeru.

U alkalnom elektrolizeru je ispitivana efikasnost elektrolitičkog procesa poređenjem uticaja dvokomponentnog i trokomponentnog jonskog aktivatora. Rezultat je prikazan u Tabeli 16. Dodatak kompleksa nikla u sistem kobalta i molibdena za rezultat ima povećanje efikasnosti procesa, pogotovu na višim temperaturama za 6-10% u zavisnosti od primenjene gustine struje.

Tabela 16. Potrošnja energije po 1mol-u H₂ u zavisnosti od temperature i gustine struje za dodatak jonskog aktivatora CoMo i NiCoMo u 6M KOH

	CoMo			NiCoMo		
	$Q / \text{kJ mol}^{-1}$			$Q / \text{kJ mol}^{-1}$		
	T / K			T / K		
j / mAcm^{-2}	298	303	313	298	303	313
100	457.67	441	435	438	414	396
200	532	523	514	432	480	460

300	665	645	631	630	645	586
400	754	743	706	710	700	652
500	805	751	727	800	749	697

Cena električne energije je dominantni činilac kod povećanja kapitalnih troškova. Treba imati u vidu da je primarni cilj razvoja elektrolizera, povećanje efikasnosti sistema. Iz tih razloga, u ovom poglavlju su predstavljeni rezultati uticaja jonskog aktivatora na bazi trokomponentnih d-metala na poboljšanje procesa. Iz Tabele 16 se vidi da je najbolje ponašanje u alkalnom elektrolizeru pri industrijskim uslovima rada pokazao aktivator na bazi NiCoMo. Potrošnja energije po 1 molu H₂ na različitim temperaturama i gustinama struje, je manja kod sistema sa dodatkom nikla sa kobaltom i molibdenom.

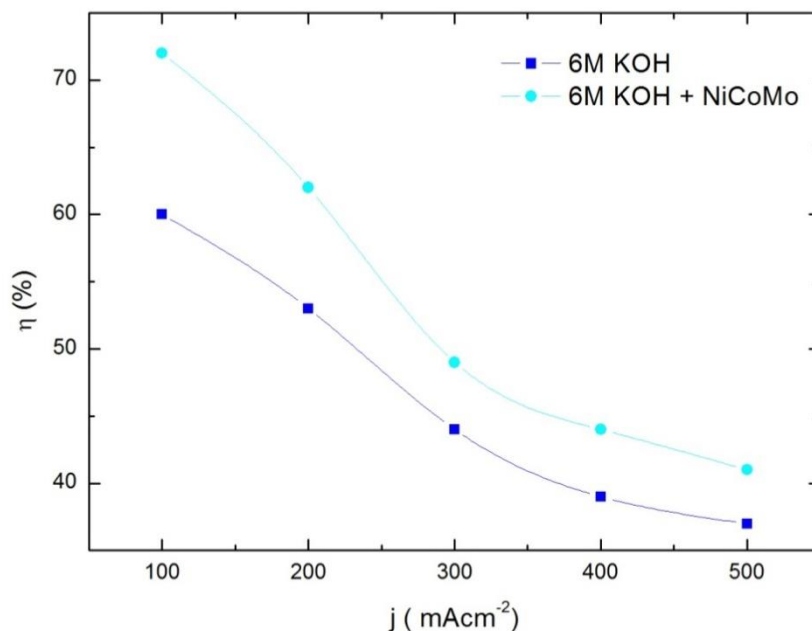
Tabela 17. Smanjenje energetske potrošnje kod alkalnog elektrolizera korišćenjem standardnog rastvora elektrolita i dodatka jonskog aktivatora u rastvor kalijum hidroksida

<i>Elektrolit</i>	j / mAcm^{-2}	Q / kJmol^{-1}	$Q / \text{kWhm}^{-3} \text{H}_2$	<i>REC</i> / %
6M KOH	100	466.71	5.81	-
<i>In situ</i> dodat NiCoMo u alkalni elektrolit		396.78	4.92	15.32

U Tabeli 16. su prikazani rezultati smanjenja potrošnje energije aktiviranog sistema, gde je pokazano da na gustini struje od 0.1 Acm⁻² smanjena potrošnja energije ~ 15.5% u slučaju korišćenja katalizatora na bazi nikla, kobalta i molibdena.

U ovom radu se isključivo računa potrošnja energije samog elektrolizera koji je korišćen za izračunavanje efikasnosti, dok potrošnja energije pomoćnih sistema nije uzeta u obzir. Očigledno je da dodatak jonskih aktivatora, nikla, kobalta i molibdena, u standardnom elektrolitu koji se koristi u alkalnim elektrolizerima, kao rezultat daje povećanje energetske

efikasnosti uz veće koncentracije kompleksa nikla. Upotreba jonskih aktivatora smanjuje potrošnju energije za proizvodnju jedinice mase vodonika za oko 16% u poređenju sa sistemom koji nije aktiviran. Dobijeni rezultati su veoma važni, jer doprinose poboljšanju energetske efikasnosti alkalnog elektrolizera. Na Slici 66. je prikazana efikasnost alkalnog elektrolizera za slučaj standardnog elektrolita i dodatkom NiCoMo j.a.

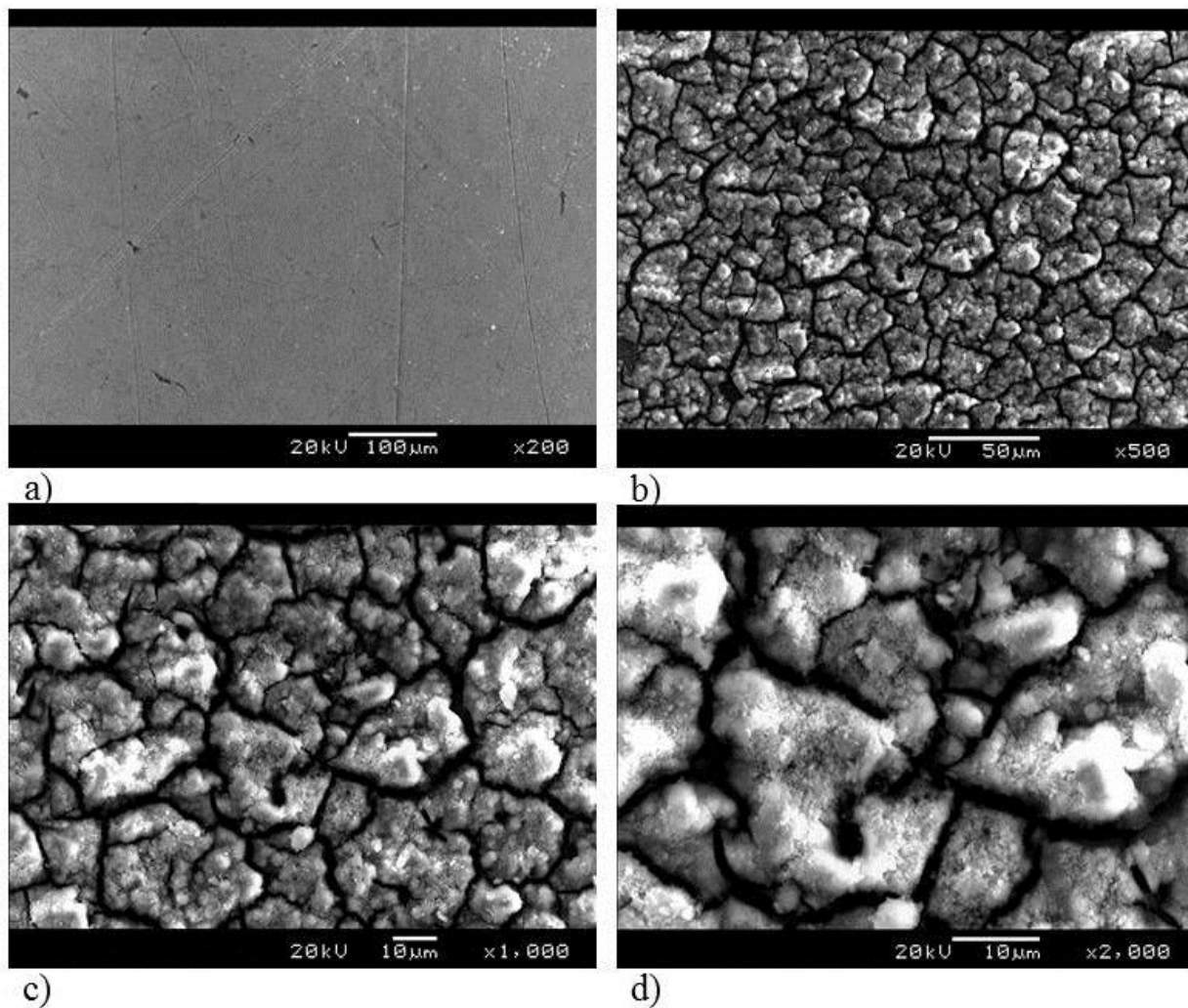


Slika 66. Poređenje η_{HHV} vrednosti za standardni elektrolit i *in situ* aktiviran elektrolit korišćenjem NiCoMo jonskog aktivatora.

Najveća postignuta efikasnost procesa elektrolize na primenjenoj gustini struje od 0.1 Acm⁻² i ona iznosi ~75%. Sa povećanjem gustine struje dolazi do blagog smanjenja efikasnosti sistema, što znači da tada dolazi do naglog povećanja procesa stvaranja vodonika na katodi na jako malom prostoru. Mehurići gasa dovode do smanjene aktivacije elektrodne površine formiranjem fizičke barijere. Da bi se taj problem rešio potreban je adekvatan protok elektrolita da postoji u sistemu, kao i optimizovanje dizajna elektrolitičke ćelije.

- Karakterizacija katode i membrane nakon elektrolitičkog procesa u laboratorijskom elektrolizeru

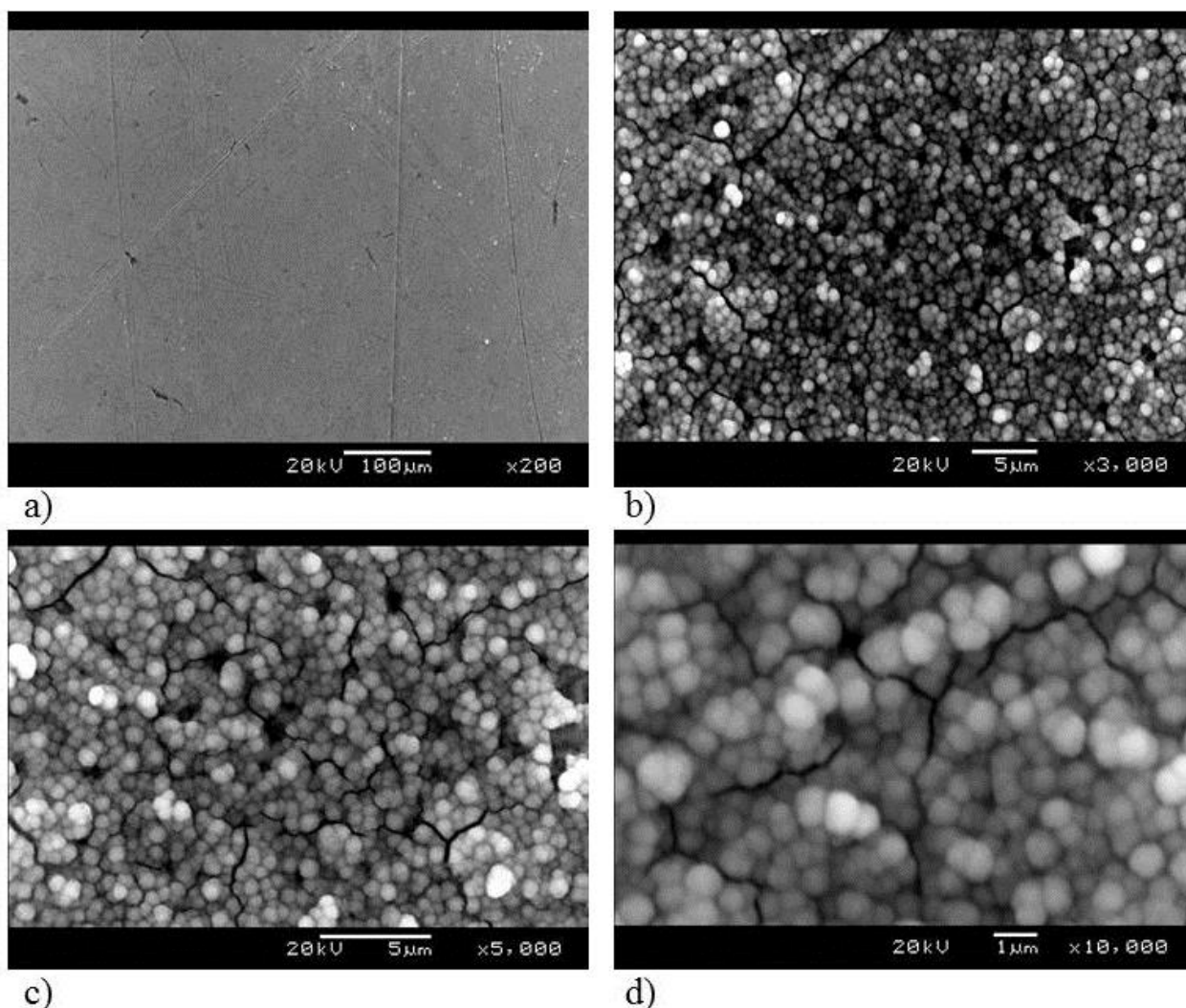
Radi detaljnog proučavanja efekta jonskog aktivatora na proces elektrolize u alkalnom elektrolizeru, praćene su promene koje se dešavaju na elektrodama od nerđajućeg čelika pre i posle petočasnog procesa na gustinama struje do 0.5 Acm⁻². Na Slici 67. su predstavljene SEM fotografije elektroda od nerđajućeg čelika pre i posle elektrolitičkog procesa.



Slika 67. SEM slika katode od nerđajućeg čelika, SS304: a) pre početka elektrolitičkog procesa, uvećanje x200; b) posle *in situ* dodatog trokomponentnog NiCoMo aktivatora na 0.5 Acm⁻² u trajanju od 5h, uvećanje x500, c) x1000 i d) x2000

Može se zapaziti da je razvijenost površine dosta velika i da se na većim uvećanjima lako uočava prisustvo pukotina koje su nastale kao razlike u naprezanju između materijala podloge i materijala koji se taloži. Morfologija *in situ* dodavanog dvokomponentnog sistema u standardni elektrolit je ispitivana korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na elektrodoj površini, nerđajućem čeliku SS 304, na uvećanijama od x500, x3000, x5000. Pokazano je da morfologiju svih uzoraka karakteriše prisustvo pora. Dakle, nastale prevlake su porozne strukture. Uzrok nastajanja pora se može pripisati intenzivnom izdvajanju vodonika tokom procesa taloženja.

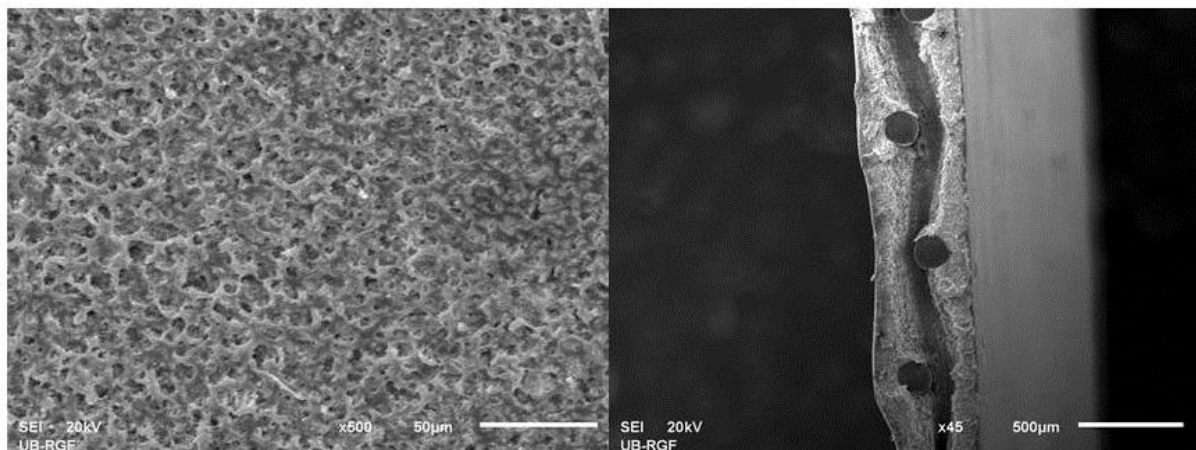
Na Slici 68. je predstavljena SEM slika katode pre i posle elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodatkom jonskog aktivatora na bazi kobalta i molibdena.



Slika 68. SEM slika katode od nerđajućeg čelika: a) pre početka elektrolitičkog procesa, uvećanje x200; b) posle *in situ* dodatka dvokomponentnog CoMo aktivatora, na 0.5 Acm^{-2} u trajanju od 5h, uvećanje x3000, c) x5000 i d) x10000

Morfologiju elektrode nakon elektrolitičkog procesa karakteriše prisustvo sfernih čestica ravnomerno raspoređenih na katodnoj površini. Pri većim uveličanjima se uočava prisustvo mikropukotina čiji je uzrok nastajanja intenzivno izdvajanje vodonika za vreme taloženja.

Membrana posle elektrolitičkog procesa je snimana na SEM uređaju i ustanovljeno je da nije došlo ni do kakvih promena u njenoj strukturi. Jonski aktivatori su se istaložili na elektrodi, dok je membrana tokom čitavog elektrolitičkog procesa vršila svoju jonoizmenjivačku funkciju. SEM slike membrane posle procesa elektrolize prikazane su na Slici 69. Snimana je membrana na uvećanju od x500 i sniman je poprečni presek membrane na uvećanju od x45.



a)

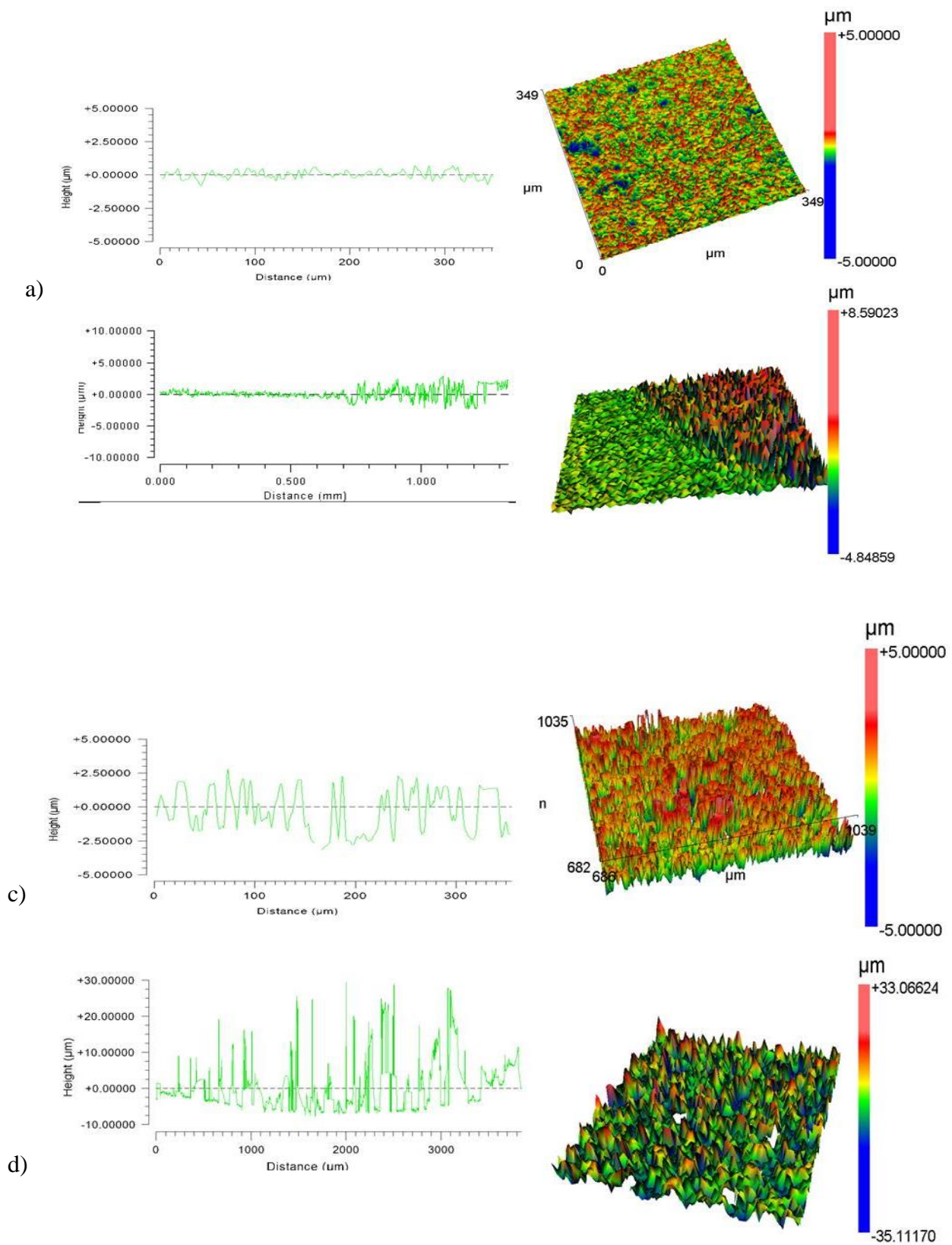
b)

Slika 69. SEM slika membrane posle procesa elektrolize, (a) na uvećanju od x500 i (b) poprečni presek x45

Slika membrane nakon elektrolitičkog procesa pokazuje armaturu cirkonijum oksida i polimera bez narušavanja početne kompozicije pod uticajem jonskih aktivatora za vreme elektrolitičkog procesa.

Dvodimenziona i trodimenziona beskontaktna profilometrijska analiza je urađena da bi se odredili odgovarajući profili oblasti centra katode gde se tačno uočava razvijenost površine u poređenju sa čistom elektrodom, kao i granica na čistoj elektrodnoj površini gde počinje stvaranje depozita.

Na Slici 70. su prikazani rezultati profilometrijske vizualizacije oblasti katode pre i posle elektrolitičkog procesa u vidu 2D profila čiste katode od nerđajućeg čelika i katode sa depozitom *in situ* dodatog jonskog aktivatora na bazi kobalta i molibdena i nikla, kobalta i molibdena, kao i 3D mapa istih. Razvijena površina katode posle elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodatkom jonskog aktivatora je analizirana korišćenjem beskontaktnog optičkog profilometra (Zygo NewView 7100), na uvećanju x10. Trodimenzioni prikaz CoMo katode pri datim eksperimentalnim uslovima je predstavljen na Slici 73.



Slika 70. 2D profili i 3D mape katoda pre i posle elektrolitičkog procesa: a) čista katoda od nerđajućeg čelika; b) granica odakle kreće formiranje depozita na katodi od nerđajućeg čelija; c) katoda sa dodatkom CoMo; d) katoda sa dodatkom NiCoMo

Rezultati profilometrijske analize potvrđuju zaključke mikroskopske analize. Profilometrijska analiza kvantitativno određuje promenu prosečne hrapavosti i srednju visinu izbačenog materijala. Iz 2D profila se može videti visina sloja depozita u posmatranom delu katode koja je nastala kao posledica taloženja d-metala na katodu od nerđajućeg čelika. Može se videti da se formiraju oblasti povećane hrapavosti u odnosu na osnovnu površinu legure, uz formiranje izbočina nepravilnog oblika. Visina sloja depozita trokomponentnog jonskog aktivatora iznosi $\sim 30\mu\text{m}$, što je značajno veća vrednost nego kod dvokomponentnog jonskog aktivatora gde je visina $6\mu\text{m}$. Ova činjenica ukazuje na to da dodatak kobalta i nikla koji se vezuje za elektrodnu površinu čime razvijaju svežu površinu metala, dok je doprinos molibdena znatan jer dobijena prevlaka dobija performanse visoke stabilosti i otpornosti na koroziju. Istovremeno ima značajnih promena prosečne hrapavosti posmatranih elektroda odnosu na čistu površinu uz formiranje izbočina nepravilnog oblika, što se uočava sa 3D mape gde je vrednost prosečne hrapavosti depozita veoma visoka.

Rezultati profilometrijske analize pokazuju da srednja vrednost faktora hrapavosti, R_a , posle elektrolitičkog procesa sa *in situ* dodatkom jonskog aktivatora NiCoMo iznosi $5.83\mu\text{m}$ dok kod Co Mo aktivatora faktor hrapavosti iznosi $0.43\mu\text{m}$, što je znatno veće u poređenju sa vrednostima čiste katode od nerđajućeg čelika u rasvoru elektrolita, 6M KOH, koja iznosi $0.08\mu\text{m}$. Trend povećanja srednje vrednosti faktora hrapavosti se može uočiti sa Slike 70 b) gde je snimana granica čiste katode i početak formiranja depozita na katodi. Uporenim prikazom katodnih površina koje se sastoje od velikog broja udubljenja i ispupčenja, zaključuje se da je kod depozita NiCoMo uočeno rastojanje najviše i najniže tačke na površini čak od $68.2\mu\text{m}$, što je četiri puta veće nego kod depozita CoMo na nerđajućem čeliku kod koje je to rastojanje $14.28\mu\text{m}$.

5.4. Termodinamička analiza i modelovanje laboratorijskog alkalnog elektrolizera

Za bolje razumevanje smanjenja napona usled poboljšane katalitičke aktivnosti dobijenih elektroda nakon *in situ* dodatka jonskih aktivatora primenjen je matematički model rađen na osnovu Ullebergovih ⁽⁹⁵⁾ jednačina na eksperimentalne rezultate. U ovom delu rada je predstavljen matematički model rađen u softverskom paketu MatLab za alkalni elektrolizer baziran na Ulleberg-ovim jednačinama. Osnova modela je bazirana na kombinaciji fundamentalnih elektrohemijskih, termodinamičkih i električnih jednačina.

Elektrodna kinetika elektrolitičke ćelije se modeluje korišćenjem strujno-naponskih podataka.

Strujno naponske korelacije su prikazane u sledećoj Ullebergovoj jednačini:

$$U = U_{rev} + \frac{r}{A} I + \text{slog}\left(\frac{t}{A} I + 1\right) \quad (82)$$

Gde je U (V) operativni napon ćelije, U_{rev} (V) reverzibilni napon ćelije, r (Ω) omska otpornost elektrolita, s i t su koeficijenti nadnapona na elektrodama, A (m^2) je površina elektrode i I (A) operativna struja ćelije. Ukupan napon ćelije se sastoji od tri člana: prvi član (U_{rev}) je funkcija temperature i pritiska, drugi član ($\frac{r}{A} I$) je povezan sa omskim otporom i treći član ($\text{slog}(\frac{t}{A} I + 1)$) je funkcija t elektrodne razvijene površine.

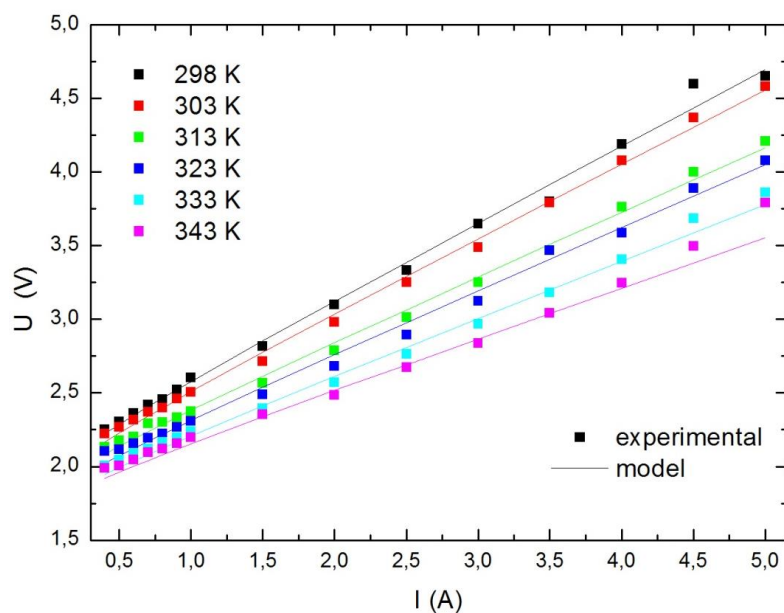
Detaljna analiza predhodne jednačine, gde se predstavlja zavisnost parametara r , s i t , od temperature, je predstavljena u sledećoj jednačini:

$$U = U_{rev} + \frac{r_1 + r_2 T}{A} I + (s_1 + s_2 T + s_3 T^2) \log\left(\frac{t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}}{A} I + 1\right) \quad (83)$$

$$U_{rev} = 1.5184 - (1.5421 \cdot 10^{-3} \cdot T_K) + (9.523 \cdot T_K \cdot \ln T_K) + (9.84 \cdot 10^{-8} \cdot T_K^2) \quad (84)$$

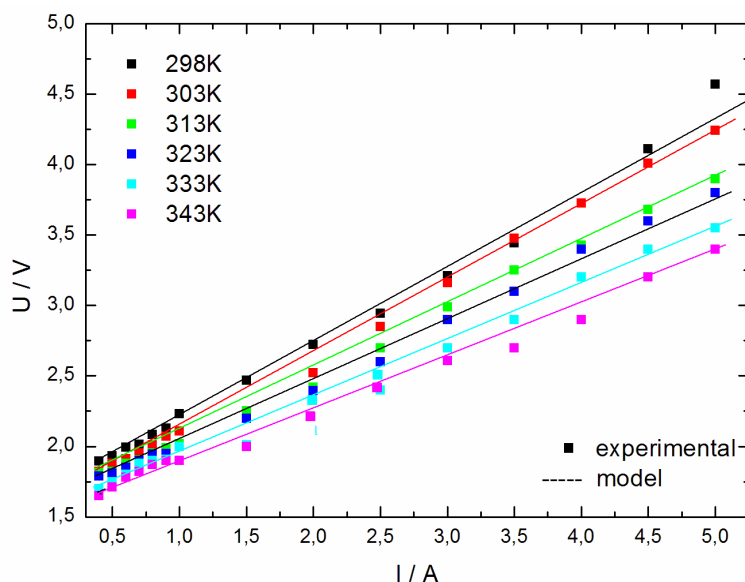
Eksperimentalni podaci su dobijeni jednodnevnim radom alkalnog elektrolizera sa osnovnim elektrolitom i sa *in situ* dodatim jonskim aktivatorima na bazi NiCoMo metala sa ulaznim podacima struje i temperature i dobijenog napona. Rezultati dobijeni simulacijom sistema su jako bliski eksperimentalnim.

Kombinacijom rezultata dobijenih modelom i eksperimentalnim putem pokazano je da se ovaj model može koristiti u predviđanju ponašanja napona elektrolitičke ćelije pri različitim strujama i temperaturama. Na Slici 71. su prikazane polarizacione krive dobijene putem modela i eksperimentalnim putem na različitim temperaturama za osnovni elektrolit 6M KOH.



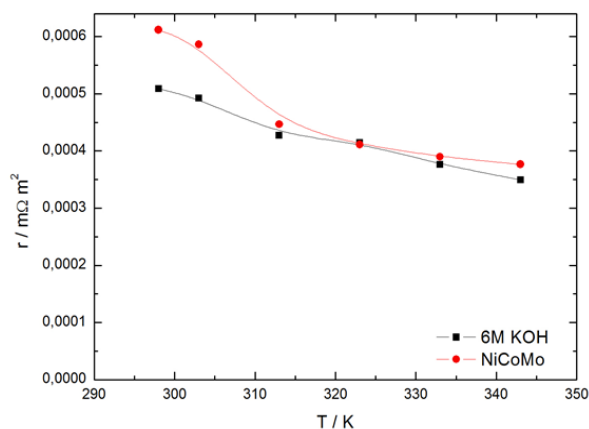
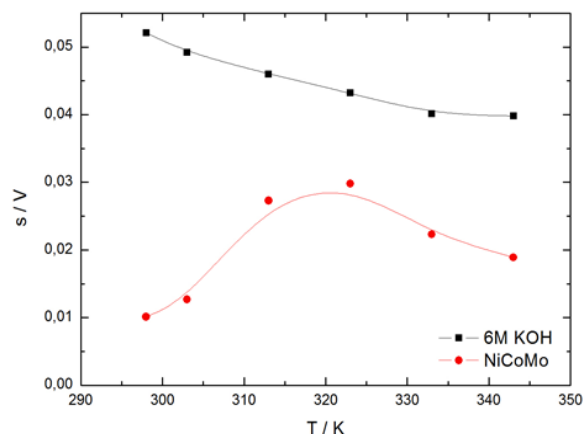
Slika 71. Polarizacione krive dobijene modelom u poređenju sa eksperimentalnim podacima pri radu alkalnog elektrolizera sa osnovnim elektrolitom 6M KOH

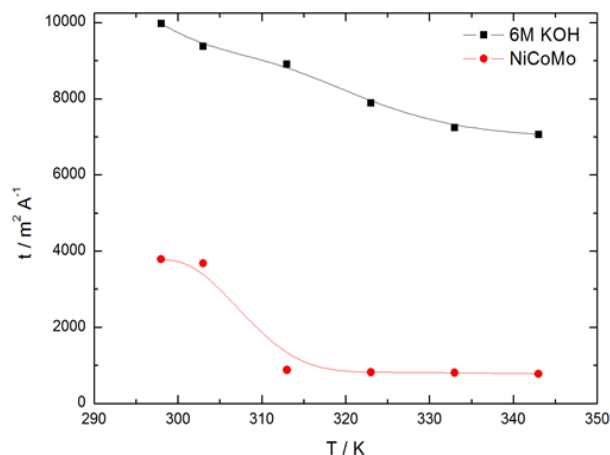
Alkalni elektrolizer je radio pri temperaturnom opsegu od 298-343K dok su zadavane struje bile u intervalu od 0.4-5A. Sa Slike 71. se vidi da rezultati modela dosta dobro prate eksperimentalne podatke. Uticaj jonskih aktivatora na bazi d-metala dodatih u osnovni elektrolit na napon ćelije je takođe razmatran i rezultati modela ponašanja napona pri zadatim strujama u temperaturnom opsegu od 298-343K su prikazani na Slici 72.



Slika 72. Polarizacione krive dobijene modelom u poređenju sa eksperimentalnim podacima pri radu alkalnog elektrolizera sa *in situ* dodatkom jonskih aktivatora u kombinaciji nikla, kobalta i molibdena. Temperaturni opseg je od 298K do 343K

Sa Slike 72. se vidi da je ukupan napon u prisustvu jonskih aktivatora smanjen od 0.5V pa naviše u čitavom opsegu primenjenih struja i temperatura, što je u skladu sa predhodno dobijenim rezultatima iz merenja energetske potrošnje. Vrednosti napona rastu sa porastom vrednosti gustine struje dok sa porastom temperature vrednosti napona opadaju. Pored toga, očigledno je da Ullebergov elektrohemijski model jasno odgovara eksperimentarnim rezultatima za sve operative uslove. Kako bi se dobile simulirane krive eksperimentalnim podacima u modelu, neophodno je bilo izvršiti fitovanje određenih parametara modela prikazanih u jednačini. Procedura fitovanja parametara otpornosti elektrolita, r , i koeficijenta nadnapona s i t , je rađena pomoću alata za fitovanje krivih u Matlab-u. Rezultati parametara dobijenih fitovanjem kako za osnovni elektrolit, tako i za *in situ* dodatak jonskog aktivatora na bazi trokomponentnog sistema NiCoMo u zavisnosti od temperature, grafički su ilustrovani na Slici 73.

a) $r=f(T)$ b) $s=f(T)$

c)) $t=f(T)$

Slika 73. Uticaj temperature na parametre otpornosti elektrolita korišćenih za fitovanje $I-U$ krivih. Poređenje standardnog elektrolita sa jonskim aktivatorom

Rezultati sa Slike 73. pokazuju da parametri otpornosti elektrolita opadaju sa temperaturom. Vrednost parametara otpornosti elektrolita je veća kod dodatka jonskih aktivatora na bazi trokomponentnog sistema NiCoMo u poređenju sa standardnim elektrolitom, 6M KOH. To se objašnjava time da je korišćenjem osnovnog elektrolita, koji je jaka baza, pokretljivost OH^- jona u rastvoru jako velika, dok dodatkom kompleksa nikla i kobalta formiraju se ligandi (aglomerati) koji su daleko veći i niže jonske pokretljivosti i samim tim je i otpornost elektrolita veća. To se takođe može povezati i sa transportnim brojem, gde je kod osnovnog elektrolita odnos parcijalne jonske provodljivosti i ukupne provodljivosti elektrolita veći u poređenju sa dodatkom jonskog aktivatora na bazi nikla, kobalta i molibden. Koeficijenti nadnapona elektroda, t , posmatrani korišćenjem jonskog aktivatora, imaju zapažen trend opadanja sa temperaturom. Vrednosti parametara dobijenih fitovanjem su prikazani u Tabeli 26 i 27 u Prilogu IV. Vrednost koeficijenta nadnapona elektroda, t , sistema aktiviranog jonskim aktivatorom pri temperaturi od 298K je duplo manja u poređenju sa osnovnim elektrolitom. Ovakve vrednosti parametara nadnapona elektroda pokazuju da upotrebom *in situ* jonskih aktivatora dolazi do formiranja prevlake na elektrodama i do stvaranja većeg broja aktivnih centara za izdvajanje vodonika na elektrodama pri čemu su performanse ovakvih elektroda bolje u poređenju sa korišćenjem neaktiviranog sistema. Korišćenje elektroda *in situ* aktiviranim trokomponentnim jonskim aktivatorom na bazi NiCoMo povećava se efikasnost i minimizuje proizvodnja toplote unutar samog elektrolizera što je i potvrđeno termalnim modelom laboratorijskog alkalnog

elektrolizera. Slaganje modela sa eksperimentalnim rezultatima elektrohemijskih merenja potvrđuje primenljivost modela, a dobijeni parametri modela potvrđuju povećanje površine elektrode i smanjenje napona elektrolizera pod uticajem jonskih aktivatora.

- Termički model laboratorijskog elektrizera

Termički model prati temperaturni trend elektrolitičkog sistema u funkciji zadatog napona i gustine struje. Temperatura elektrolitičke ćelije dosta utiče na odnos napona i struje. U tom cilju će u ovom delu rada biti predstavljen temperaturni odziv sistema pri radu elektrolizera na industrijskim uslovima (visoke gustine struja i visoke temperature) sa osnovnim elektrolitom 6M KOH. Kako bi se napravio termički model i predstavilo temperaturno ponašanje sistema, definisani su svi indukovan izvor toplote. Ovde su razmotreni sledeći vidovi toplotne energije: entropija, termodinamika hemijskih komponenti (gasovi i voda), eksterna ambijentalna temperatura i Džulov efekat uslovljen prolaskom struje kroz sistem. Osnovni princip održanja energije sistema se koristi kako bi se opisao termalni model sistema. Za dobijanje vrednosti toplotne energije hemijske reakcije koristi se termoneutralni napon, $U_{th}=1.48V$. Vrednost termoneutralnog napona je konstantna vrednost i ne menja se sa temperaturom. Jednačine koje su korišćene kako bi se izračunao termalni model sistema na temperaturi od 343K i gustini struje od $0.5Acm^{-2}$ su sledeće:

$$C_p \frac{d(T-T_a)}{dt} = (U - U_{th})I - h(T - T_a) \quad (84)$$

Gde parametri redom predstavljaju: $C_p(J/K)$, $h(W/K)$, $u=(U-U_{th})I$, $h(T-T_a)$, ukupan toplotni kapacitet elektrolizera, ukupnu toplotnu provodnost elektrolizera, prolaz toplote uslovljen hemijskom reakcijom koja se odigrava i prolaz toplote uslovljen dovođenjem toplote u sistem. Jednačina se može predstaviti u sledećem obliku:

$$\frac{dx}{dy} = -\frac{h}{C_p}x + \frac{1}{C_p}u \quad (85)$$

Radi lakšeg rešavanja jednačine, može se predstaviti linearna diferencijalna jednačina prvog reda.

$$\frac{dx}{dy} + ax - b = 0 \quad (86)$$

Sa rešenjem

$$x(t) = \left((T - T_a)p - \frac{b}{a} \right) \exp(-at) + \frac{b}{a} \quad (87)$$

$$a = \frac{h}{C_p}, b = \frac{u}{C_p}, x = T - T_a \quad (88)$$

Sa T_a je označena ambijentalna temperatura i njena vrednost je 298K, dok izraz $(T-T_a)p$ označava početnu razliku temperatura elektrolizera i ambijentalne temperature.

Parametri koji trebaju da se indentifikuju u linearnom termičkom modelu, prema jednačini (84), su C_p i h . Primenom Laplasove transformacije postojeći model dobija prenosnu funkciju sledećeg oblika:

$$\mathcal{L}t(p) = \frac{\frac{1}{h}}{C_p p + 1} \quad (89)$$

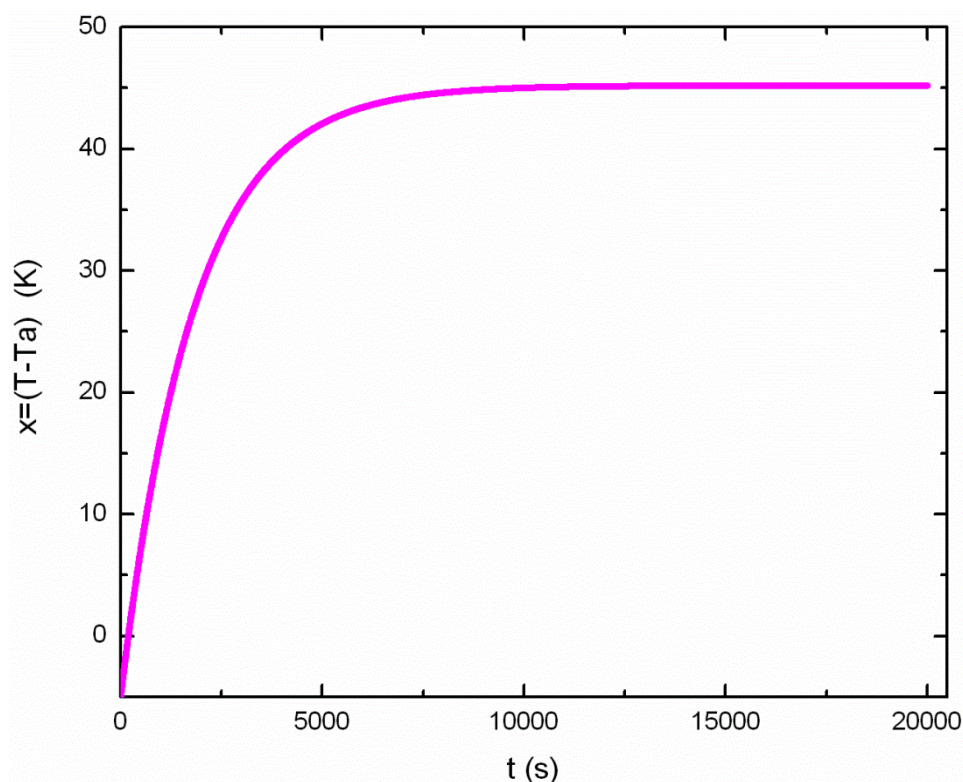
Kako bi dobili vrednosti za C_p i h , korišćeni su eksperimentalni podaci napona, struje i temperature i sledeće jednačine:

$$h = \frac{(U_f - U_{th})I}{(T_f - T_a)} \quad (90)$$

$$tr = 3 \frac{C_p}{h} \rightarrow C_p = \frac{tr h}{3} \quad (91)$$

Sa U_f je označena krajnja vrednost napona pri radu elektrolizera na najvišoj temperaturi, $T_f=343K$, dok je tr vreme odziva i ono je eksperimentalno utvrđeno za ovaj laboratorijski elektrolizer 5400s. Kako bi dobili vrednosti toplotnog kapaciteta i prolaza toplote korišćene su eksperimentalne vrednosti snimane na industrijskim uslovima pri struji od 5A i naponu od 3.74V na najvišoj temperaturi od 343K. Kao ambijentalna temperatura u proračunu je korišćena temperatura od 298K. Vrednosti parametara za 6M KOH i jonski aktivator NiCoMo korišćeni u termalnom modelu prizani su u Tabeli 28., Prilog IV.

Dobijeni temperaturni odziv sistema, tačnije vreme predviđeno modelom za koje može da se postigne radna temperatura elektrolizera sa osnovnim elektrolitom 6M KOH je predstavljeno na Slici 74., koja predstavlja prenosnu funkciju termalnog modela elektrohemijske ćelije.



Slika 74. Dobijeni temperaturni odziv sistema za primenjenu struju od 5A i napon od 3.74V
Slika predstavlja termički model pri struji od 5A i naponu od 3.74V na temperaturi 298K. Dobijen model je prihvatljiv za temperaturni opseg elektrolizera od 298K do 343K.

Toplota generisana u sistemu za vreme elektrolitičkog procesa je izračunata za tri zadavane temperature prikazana je u Tabeli 18.

Tabela 18. Toplota generisana u elektrolitičkoj ćeliji u funkciji temperature za osnovni elektrolit i dodatak trokomponentnog jonskog aktivatora

T / K	Q_{gen} / W	
	6M KOH	NiCoMo
298	31.2	30.1
303	30	27.6
313	27.3	24.2

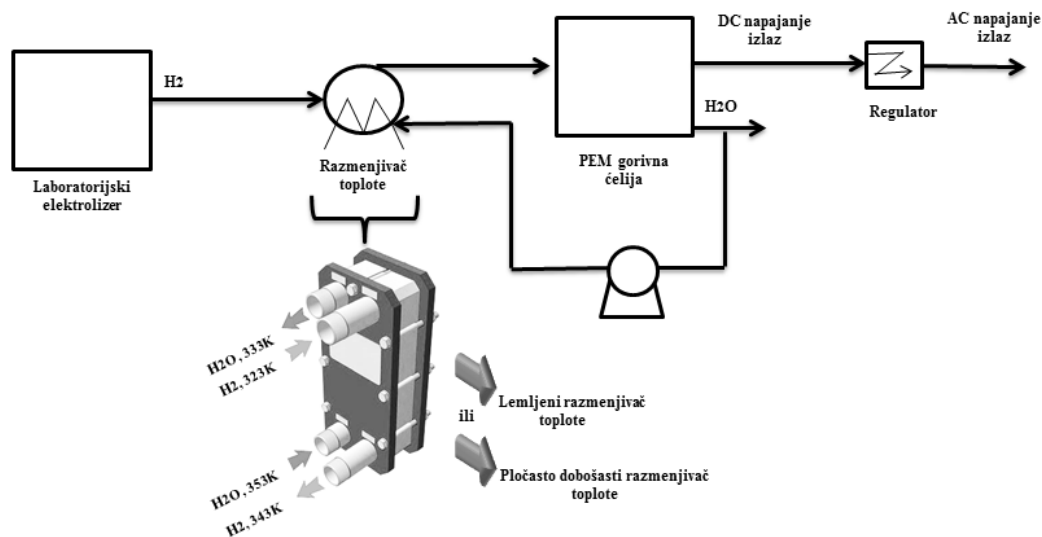
Korišćenjem trokomponentnog jonskog aktivatora došlo je do smanjenja generisane toplote u sistemu za 11.3% na najvišoj ispitivanoj temperaturi pa samim tim i do smanjenja toplotnih gubitaka jer nema potrebe za odvođenjem toplote usled optimalnog rada elektrolizera.

Rezultat pokazuje da korišćenjem NiCoMo aktivatora u alkalnom elektrolizeru smanjuju se toplotni gubici pa samim tim dolazi do znatno veće uštede primenjene primarne energije. Iz manje potrošnje primarne energije i veće energetske efikasnosti proizilazi manja količina otpadne toplote. Oslobođena toplota se koristi za održavanje radne temperature elektrolita kako bi se povećala brzina odgovarajućih elektrohemijskih reakcija, i dovodi do smanjenja omskog pada napona u elektrolizeru.

5.5. Mogućnosti integrisanja razmenjivača toplote u proces proizvodnje vodonika

Jedan od važnih zadataka u mnogim procesnim industrijama je očuvanje energije u sistemu. Povećanje energetske efikasnosti elektrolitičkog procesa postiže se toplotnom integracijom procesa, odnosno povezivanjem razmenjivača toplote sa elektrolizerom i gorivnom ćelijom.

Laboratorijski elektrolizer sa trokomponentnim jonskim aktivatorima radi na industrijskim uslovima (343K i 5A) pri čemu se dobija čist vodonik koji ulazi u razmenjivač toplote kako bi se zagrejavao do temperature potrebne za rad PEM gorivne ćelije. Gorivna ćelija kao pogonsko gorivo koristi čist vodonik dok je jedini nus proizvod voda. Voda iz gorivne ćelije izlazi na temperaturi od 363K pri čemu se koristi kao grejni fluid u razmenjivaču toplote kako bi se iskoristila kompletno dobijena toplotna energija u sistemu, Slika 75.



Slika 75. Tehnološka šema integrisanja razmenjivača toplote u sistem iskorišćenja energije vodonika

Razmenjivači toplote koji mogu da se integrišu u ovako postavljenom sistemu su:

-lemljeni razmenjivači toplote,

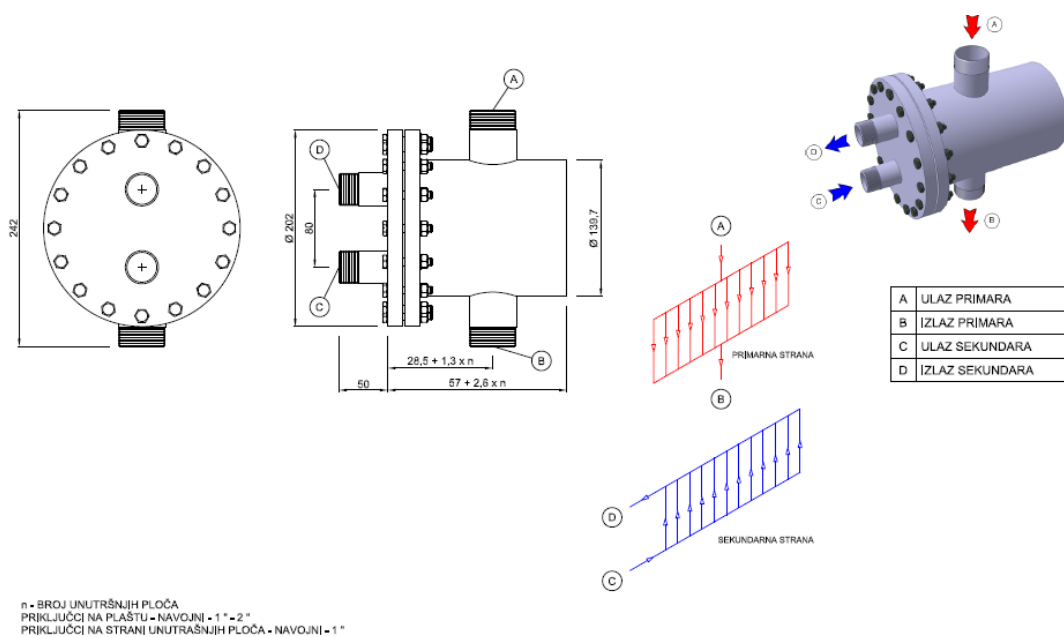
-pločasto dobošasti razmenjivači toplote;

Na Tabeli su prikazane tehničke karakteristike pločasto dobošastog razmenjivača koji bi se u ovom slučaju mogao koristiti prilikom povezivanja elektrolizera sa gorivnom ćelijom. Proračun je rađen i za lemljeni razmenjivač, ali je cena dvostruko veća i ima veliki deo neiskorišćene površine pa su to razlozi zašto nije uzet dalje u razmatranje.

Tabela 19. Tehničke karakteristike pločasto dobošastog razmenjivača toplote

	<i>Primarna strana</i>	<i>Sekundarna strana</i>
Radni režim		
Radni fluidi	Voda	Vodonik
Toplotni kapacitet (kW)	$83.79 \cdot 10^{-9}$	
Ulazna temperatura (K)	353	323
Izlazna temperatura (K)	333	343
Pad pritiska (kPa)	$25/18 \cdot 10^{-18}$	25/6
Zapreminski (maseni) protok (l/min)	$61.34 \cdot 10^{-9}$	0.2
Površina razmene (m ²)	0.09	
Rezerva površine (%)	220000	
Karakteristike fluida		
Gustina (kgm ⁻³)	977.68	0.087
Specifična toplota kJ K ⁻¹ kg ⁻¹	4.19	0.014
Viskozitet (kg m ⁻¹ s ⁻¹)	0.0004	0.0004
Konstruktivni podaci		
Broj unutrašnjih ploča (kom)	10	

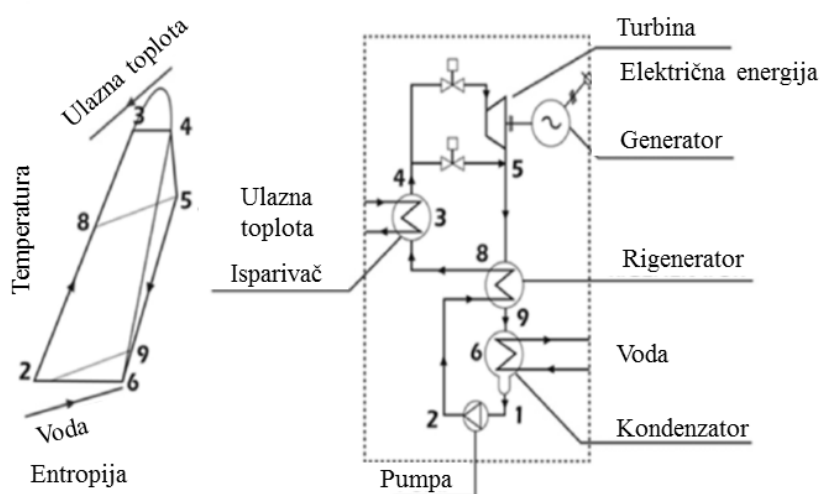
Materijal unutrašnjih ploča	ALSI304,ALSI316	
Debljina unutrašnjih ploča (mm)	0.6	
Materijal usmerivača protoka	EPDM	
Materijal doboša	Č0361	
Radni pritisak (bar)	NP25	
Ispitni pritisak (bar)	37	
Maksimalna radna temperatura (K)	173	
Minimalna radna temperatura (K)	573	
Tip priključaka	navojni	navojni
Dimenzija priključaka	1"	1/2"



Slika 76. Tehnički crtež pločasto dobošastog razmenjivača toplote

Kako se u ovom slučaju alkalni elektrolizer povezuje sa PEM gorivnom ćelijom koja radi na 363K potrebno je bilo zagrijati gas po izlasku iz elektrolizera. Za to su date mogućnosti instaliranja razmenjivača toplote tipa vodonik-voda kako bi se postigla potrebna temperatura gasa korišćena na ulazu u gorivnu ćeliju⁵⁰. S obzirom da je protok vodonika iz elektrolizera mali, potrebno je povezati više njih paralelno ili dodatno povećati dimenzije elektrolizera. Kao proizvod rada gorivne ćelije dobija se električna energija i toplota⁴⁹. Dobijena toplotna energija može da se iskoristi na još jedan način, a to je korišćenje Rankinovog ciklusa sa organskim fluidima (ORC). ORC nam pomaže da toplotu niskog kvaliteta (temperature već od 343K) uspešno dalje iskoristimo.

Princip rada Rankinovog Ciklusa (RC) zasniva se pretvaranju termičke energije u mehaničku, i na kraju u električnu upotrebom električnog generator (Slika 77).



Slika 77. Princip rada Rankinovog ciklusa

Razlika između ORC i RC je u tome što ORC se koristi ogranski fluid koji može biti bilo koje organsko jedinjenje (parafin, aklohol, estar, aldehid itd). Bez obzira što sadašnje evropske direktive o industrijskim emisijama ne uvode limite za emisiju toplote u okolinu, ona se posredno reguliše preko direktive vezane za energetska efikasnost po kojoj se zahteva da se otpadna toplota iskoristi za dodatno grejanje ili hladjenje, naravno u slučajevima kada dobit prevazilazi troškove implementacije. S druge strane, upotrebom ove otpadne toplote mi u stvari smanjujemo potrošnju goriva u energetski intenzivnim industrijama, odnosno povećavamo održivost tih industrija.

Kada govorimo o toploti niskog kvaliteta, mi u stvari govorimo o otpadnoj toploti iz različitih procesa u nekom industrijskom postrojenju, koja ne može biti iskorišćena dalje u procesu, ili u nekom sistemu van procesa, a treba napomenuti da takva otpadna toplota čini više od 90% ukupnog otpadnog toplotnog sadržaja.

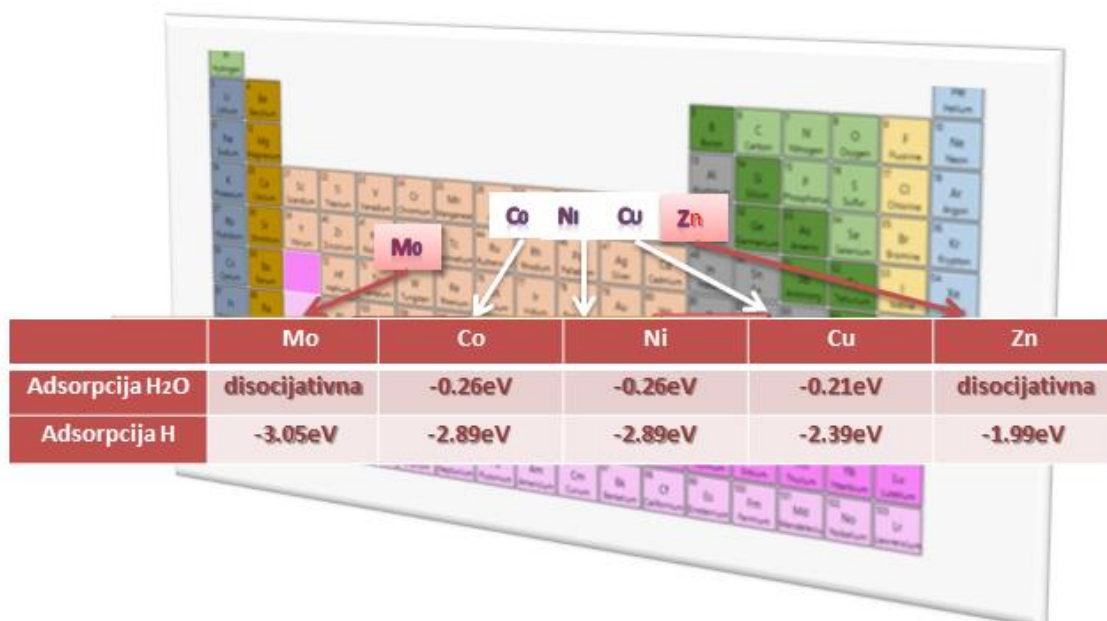
Uspostavljanjem veze razmenjivača toplote sa alkalnim elektrolizerom i gorivnom ćelijom predstavljenja je mogućnost povećanja energetske efikasnosti toplotnom integracijom elektrolitičkog procesa.

5.6. Korelacija trendova katalitičke aktivnosti trokomponentnih aktivatora sa sopstvenim svojstvima materijala –fundamentalni aspekt

Iako se mnogo studija bavi pronalaženjem novih katalitičkih materijala za izdvajanje vodonika, jos uvek je mali broj onih koje obuhvataju korelaciju svojstava materijala sa dobijenom aktivnošću. U ovom poglavlju pažnja će biti posvećena korelaciji i generalizaciji trendova i iznalaženju veze ponašanja trokomponentnih sistema sa svojstvima polaznih komponenata, modifikaciji tih svojstava i poreklu modifikacija.

Osnovni parametri katalitičke aktivnosti za HER u alkalnoj sredini su energija vezivanja vode (E_{ads,H_2O}) i energija vezivanja vodonika ($E_{ads,H}$), s obzirom da ove dve vrste predstavljaju ključne reaktante u reakcijama Volmera i Hejrovskog respektivno. Interakcija H_2O-M mora biti dovoljno jaka da bi omogućila disocijaciju molekula vode i obrnuto, energija $H-M$ mora biti dovoljno slaba da bi omogućila desorpciju vodonika. Shodno ovom razmatranju Volmerov korak je odlučujući korak u mehanizmu reakcije izdvajanja vodonika.

U skladu sa Breverovom teorijom (Brewer theory) hipo-hiper d-metali koji imaju sparene d elektrone olakšavaju prenos elektrona na vodu, a metali koji imaju polu prazne d orbitale imaju lakšu adsorpciju vodonika. Drugim rečima, energija veze vode trebalo bi da raste duž periode dok energija veze vodonika duž periode opada. Literaturni podaci za energije vezivanja vode i vodonika na čistim metalima koji su sastavni delovi trokomponentnih jonskih aktivatora dati su na Slici 78.



Slika 78. DFT izračunate energije adsorpcije vode i vodonika na metalima od interesa, preuzete iz literaturnih podataka ¹¹⁶

Analiza DFT energija vezivanja vode i vodonika preuzetih iz dostupne literature ^(116, 117) potvrđuje periodičnost ovih svojstava. U slučaju Mo i Zn adsorpcija vode je snažna i energija adsorpcije je dovoljno velika da omogući spontanu disocijaciju vode na ovim površinama. U slučaju Co, Ni i Cu adsorpcija vode je umereno jaka. Energija adsorpcije vodonika takođe pokazuje očekivanu periodičnost. U slučaju Mo adsorpcija vodonika je jača od optimalne za katalizu HER (-2.70 eV na Pt ¹¹⁸), a u slučaju Cu i Zn adsorpcija je previše slaba i shodno tome očekuje se sporiji prenos naelektrisanja tokom desorpcije.

Tumačenje aktivnosti elektroda aktiviranih trokomponentnim jonskim aktivatorima u smislu Breverove teorije ¹¹⁹ je znatno komplikovanije nego kad su u pitanju dvokomponentni sistemi ^(120, 121). Ipak, u slučaju sistema kod kojih ne postoje drastične razlike u elektronskoj strukturi d-orbitala, može se aproksimirati da će svaki od metala bar do izvesnog stepena zadržati svojstva čistog metala za elektrokatalizu izdvajanja vodonika.

U Tabeli 20. su sumirana najvažnija svojstva elektroda aktiviranih trokomponentnim jonskim aktivatorima, koja su od značaja za katalitičku aktivnost.

Tabela 20. Najvažnija svojstva ispitivanih trokomponentnih sistema od značaja za katalitičku aktivnost i stabilnost, u poređenju sa čistom Ni elektrodom

<i>298K</i>	<i>Čista Ni elektroda</i>	<i>NiCoMo</i>	<i>ZnCoMo</i>	<i>CuCoMo</i>	<i>NiCuMo</i>
j_0, Acm^{-2}	$4.68 \cdot 10^{-7}$	$3.56 \cdot 10^{-4}$	$4.50 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-5}$	$7.72 \cdot 10^{-5}$
Ušteda u energiji, %	0	17.22	10.22	15.00	10.01
Stabilnost prevlake	Stabilna	Stabilna na svim temperaturama	Stabilna na svim temperaturama	Nestabilna na visokim temperaturama	Nestabilna na visokim temperaturama

U tom smislu dodavanje Zn i Mo u trokomponentni aktivator trebalo bi da obezbedi bržu disocijaciju vode u odnosu na čistu niklenu elektrodu, s obzirom da ova dva metala ispoljavaju najveću reaktivnost za adsorpciju vode. Na ovaj način, u slučaju NiCoMo jonskog aktivatora, dobijeno povećanje aktivnosti u odnosu na čistu Ni elektrodu može se pripisati prisustvu optimalne količine molibdena na površini elektrode, pri čemu Ni i Co doprinose kontroli količine Mo na katodi i ukupnom održanju stabilnosti elektrode, s obzirom na to da je njihovo ponašanje u katalizi HER u fundamentalnom smislu veoma slično ponašanju čiste Ni elektrode. Ključna uloga Mo u modifikaciji katalitičke aktivnosti aktivirane Ni elektrode potvrđena je takođe pomoću teorije funkcionala gustine, pri čemu je energija vezivanja vode na ispitivanim NiCoMo/Ni površinama bila veća u odnosu na čistu Ni elektrodu za i do 2 eV, što je dovoljno da obezbedi spontanu disocijaciju vode na H i OH, pri čemu su preferencijalna mesta u svim slučajevima bila Mo-koordinisana^(122, 123).

Slično, u slučaju ZnCoMo jonskog aktivatora dobijena poboljšana katalitička aktivnost se može pripisati povećanoj reaktivnosti Zn i Mo za disocijaciju vode, dok prisustvo Co i Mo u aktivatoru ima za ulogu da održi energiju vezivanja vodonika na dovoljno visokom nivou da se osigura prenos naelektrisanja u koraku Hejrovskog.

U svim sistemima je od ključnog značaja da se pri aktivaciji održi optimalna vrednost energije veze vode i vodonika ¹²⁴. U tom smislu problem može predstavljati svaki višak metala koji prejako vezuje vodonik ili vodu, kao i višak metala sa velikom kohezivnom energijom i bitno različitim svojstvima rešetke u odnosu na Ni.

6. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji su ispitivane mogućnosti uštede energije prilikom elektrolitičkog dobijanja vodonika u alkalnim elektrolizerima. Ova ispitivanja su rađena korišćenjem različitih kombinacija trokomponentnih jonskih aktivatora, na bazi nikla, kobalta, cinka, molibdena i bakra, dodatih direktno u standardni elektrolit, 6M KOH. S obzirom da je u slučaju ZnCoMo aktivirane elektrode postignuto slično poboljšanje aktivnosti kao u slučaju NiCoMo, uz duplo veću cenu aktivatora, ovaj sistem je pre svega ispitan sa tačke gledišta fundamentalnog poboljšanja aktivnosti, dok su preliminarna ispitivanja rađena za ostala tri trokomponentna aktivatora.

Preliminarna ispitivanja različitih kombinacija prelaznih metala: NiCoMo, CoCuMo i NiCuMo, su vršena ispitivanjem više koncentracija svakog pojedinačnog jonskog aktivatora u galvanostatskom režimu u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Na ovaj način je, za svaki ispitivani jonski aktivator, određena optimalna koncentracija kompleksa i soli nikla, kobalta, molibdena i bakra, pri kojoj je izmeren najniži napon elektrolitičke ćelije. Ove koncentracije jonskih aktivatora su korišćene pri daljem ispitivanju mehanizma i kinetike reakcije izdvajanja vodonika (HER). Za određivanje kinetičkih parametara, kao i mehanizama reakcije korišćena su kvazi-potenciostatska merenja, Tafelova analiza i impedansna merenja. Merenja su vršena za NiCoMo, NiCuMo i CoCuMo jonske aktivatore, kao i 6M KOH, kako na sobnoj, tako i na povišenim temperaturama.

Ispitivanjem mehanizma reakcije izdvajanja vodonika korišćenjem ova tri tipa jonskih aktivatora je utvrđeno da je odlučujući stupanj Volmerova reakcija, što je slučaj i za standardni elektrolit, 6M KOH, na niklenim elektrodama. U slučaju NiCoMo jonskog aktivatora su dobijena dva Tafelova nagiba, što je ukazivalo na promenu mehanizma reakcije. Impedansnim merenjima je pokazano da je odlučujući stupanj Volmerova reakcija, a postojanje dva nagiba je objašnjeno postojanjem sinergetskog efekta deponovanih čestica Ni, Co i Mo. Ovime je nedvosmisleno dokazana potreba da se za analizu mehanizma reakcije izdvajanja vodonika, pored Tafelove analize, koristi i elektrohemijska impedansna spektroskopija.

Analizom polarizacionih krivih za sva tri ispitivana jonska aktivatora, i poređenjem sa 6M KOH je utvrđeno značajno sniženje nadnapona potrebnog za izdvajanje vodonika. Ove vrednosti se, za gustinu struje od 0.1 A cm^{-2} , kreću od oko 100 mV do 300 mV. Ovakvi rezultati ukazuju na značajno poboljšanje kinetike reakcije izdvajanja vodonika. Dobijeno sniženje je posledica uticaja tri efekta. Prvi je *in situ* depozicija metalnih čestica na površini niklene elektrode, povećavajući na taj način broj aktivnih centara za adsorpciju vodonika.

Ovo je dokazano merenjima sastava elektrolita pre i posle procesa elektrolize, korišćenjem UV/VIS spektrometra. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom katoda nakon elektrolize je utvrđeno postojanje depozita veoma velike površine, koji se razlikuju po morfološkim osobinama u zavisnosti od tipa jonskog aktivatora i uslova pri kojima je vršena depozicija. Drugi efekat je sinergetski efekat korišćenih d-metala, u skladu sa Brojerovom teorijom. Ovaj sinergizam je dokazan ispitivanjem mehanizma reakcije izdvajanja vodonika za sva tri tipa jonskih aktivatora. Treći katalitički efekat je Rolandov efekat korišćenih liganada iz etilen diaminskog kompleksa, koji vezuje nečistoće sa površine niklene elektrode, pripremajući je za depoziciju metalnih jona. Ispitivanje mehanizma i kinetike izdvajanja vodonika na povišenim temperaturama je pokazalo povećanje elektrokatalitičke aktivnosti, kada se koriste jonski aktivatori, što je u skladu sa Arenijusovim zakonom. Za svaki ispitivani jonski aktivator je određena energija aktivacije, a njenim poređenjem sa 6M KOH, kao elektrolitom, je utvrđeno značajno sniženje i do 55% za NiCoMo jonski aktivator.

Dodatak trokomponentnih jonskih aktivatora u standardni elektrolit u elektrolitičkoj ćeliji za izdvajanje gasne smeše H_2/O_2 dovodi do smanjenja potrošnje energije po jedinici mase izdvojenog vodonika. Upotreba jonskih aktivatora smanjuje potrošnju energije po jedinici mase izdvojenog vodonika za oko 18% u poređenju sa sistemom koji nije aktiviran. Efikasnost procesa elektrolize na primenjenoj gustini struje od 0.1 Acm^{-2} iznosi oko 75%. Analizom elektrodnih materijala u laboratorijskom elektrolizeru (nerđajući čelik i niklena prevlaka na nerđajućem čeliku) je pokazano da je na svim gustinama struje dobijen niži napon laboratorijskog alkalnog elektrolizera korišćenjem elektroda sa niklenom prevlakom, ali radi optimizovanja čitavog procesa elektrolitičkog dobijanja vodonika i ekonomskih ušteda sva ispitivanja su rađena na nerđajućem čeliku. Nerđajući čelik, kao katodni materijal je izabran jer je njegova stabilnost u baznoj sredini i visokim temperaturama veoma visoka dok je prevlaka nikla nestabilna sa vremenom. Dodatak kompleksa nikla u sistem kobalta i molibdena za rezultat ima povećanje efikasnosti procesa, pogotovu na višim temperaturama za 6-10% u zavisnosti od primenjene gustine struje. Potrošnja energije po 1 molu H_2 na različitim temperaturama i gustinama struje, je niža kod sistema sa dodatkom NiCoMo jonskog aktivatora za oko 15%, u poređenju sa standardnim 6M KOH. Ovako dobijen depozit je stabilan pri industrijskim uslovima rada alkalnog elektrolizera. Elektrokatalitičke osobine odabranog NiCoMo jonskog aktivatora, kao i značajna sniženja potrošnje energije za izdvajanje vodonika u laboratorijskom alkalnom elektrolizeru i njegove performanse ukazuju na dalju mogućnost upotrebe jonskih aktivatora u komercijalne svrhe.

U ovom radu je razvijen matematički model laboratorijskog elektrolizera u softverskom paketu MatLab u cilju praćenja termodinamičkih i procesnih parametara. Kombinacijom rezultata dobijenih modelom i eksperimentalnim putem pokazano je da se ovaj model može koristiti u predviđanju ponašanja napona elektrolitičke ćelije pri različitim strujama i temperaturama. Korišćenjem elektroda *in situ* aktiviranih sa trokomponentnim jonskim aktivatorom na bazi NiCoMo povećava se efikasnost i minimizuje proizvodnja toplote unutar samog elektrolizera što je i potvrđeno termičkom modelu laboratorijskog elektrolizera. Analizom termičkog modela pokazano je da korišćenjem jonskih aktivatora došlo je do smanjenja generisanja toplote u sistemu pa samim tim i do smanjenja toplotnih gubitaka u sistemu jer nema potrebe za odvođenjem toplote usled optimalnog rada elektrolizera. Analizom mogućnosti integracije alkalnog elektrolizera sa PEM gorivnom ćelijom prikazana je tehnička specifikacija pločasto dobošastog razmenjivača toplote koji bi mogao da se koristi u ovakvom sistemu. Iskorišćenje toplote na temperaturama od 343K moguće je uskladiti korišćenjem Rankinovog ciklusa sa organskim fluidima pri čemu je moguće iskoristi otpadnu toplotu za dodatno grejanje ili hladjenje, naravno u slučajevima kada dobit prevazilazi troškove implementacije.

Korelacijom trendova katalitičke aktivnosti trokomponentnih jonskih aktivatora sa sopstvenim materijalima zaključeno je da se slučaju NiCoMo jonskog aktivatora, dobijeno povećanje aktivnosti u odnosu na čistu Ni elektrodu može pripisati prisustvu optimalne količine molibdena na površini elektrode, pri čemu Ni i Co doprinose kontroli količine Mo na katodi i ukupnom održanju stabilnosti elektrode, s obzirom na to da je njihovo ponašanje u katalizi HER u fundamentalnom smislu veoma slično ponašanju čiste Ni elektrode.

7. LITERATURA

- ¹ N. Muradov and T. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6804 (2008).
- ² S.M.M. Ehteshami and S.H. Chan, *Energy Policy* **73**, 103 (2014).
- ³ G. Nicoletti, *Int. J. Hydrogen Energy* **20**, 759 (1995).
- ⁴ Đ. Stojaković and N. Rajić, *Opšta Hemija II* (TMF, Beograd, 2009).
- ⁵ S. Sharma and S.K. Ghoshal, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43**, 1151 (2015).
- ⁶ P.E. Dodds, I. Staffell, A.D. Hawkes, F. Li, P. Grünewald, W. McDowall, and P. Ekins, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 2065 (2015).
- ⁷ N.L. Garland, D.C. Papageorgopoulos, and J.M. Stanford, *Energy Procedia* **28**, 2 (2012).
- ⁸ O.V. Marchenko and S.V. Solomin, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 3801 (2015).
- ⁹ A. Tremel, P. Wasserscheid, M. Baldauf, and T. Hammer, *Int. J. Hydrogen Energy* **1** (2015).
- ¹⁰ R. Shinnar, *Technol. Soc.* **25**, 455 (2003).
- ¹¹ Y. Kalinci, A. Hepbasli, and I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy* **1** (2014).
- ¹² U. Wolfgang, Gerhartz, Barbara, Elvers, Fritz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A13*, 5th ed. (1989).
- ¹³ G. Gahleitner, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 2039 (2013).
- ¹⁴ O.B.I.Č. Áková and P. Straka, *Acta Geodyn. Geomater.* **7**, 175 (2010).
- ¹⁵ J. De Castro, R. Rivera-tinoco, and C. Bouallou, *Chem. Eng. Trans.* **21**, 163 (2010).
- ¹⁶ R. Soltani, M. a. Rosen, and I. Dincer, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 20266 (2014).
- ¹⁷ T.K. Khanmamedov, *Int. J. Hydrogen Energy* **20**, 767 (1995).
- ¹⁸ R. Roldán, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 2035 (2015).
- ¹⁹ P. Parthasarathy and K.S. Narayanan, *Renew. Energy* **66**, 570 (2014).
- ²⁰ Fuel Cell Hydrog. Energy Assoc. **3** (2006).
- ²¹ G.Sandstede, *Chem.Ing,Tech* **61**, 349 (1989).
- ²² T. Grundt and K. Christiansen, *Int. J. Hydrogen Energy* **7**, 247 (1982).
- ²³ R.L. Leroy, *Int. J. Hydrogen Energy* **8**, 401 (1983).
- ²⁴ J.H.R.L.J.N.A.P. Fickett, in edited by American Chemical Society Meeting (Chicago, 1973), pp. 24–40.
- ²⁵ V.M. Rosa, M.B.F. Santos, and E.P.D.A. Silva, *Int. J. Hydrogen Energy* **20**, 697 (1995).

- ²⁶ V. Ph., A. W., M. J., and L. R., *Int. J. Hydrogen Energy* **3199**, (1998).
- ²⁷ T.G. Douglas, *Development of an Ambient Temperature Alkaline Electrolyser for Integrating with the Electrical Grid and Renewable Energy Systems*, University of Strathclyde, Department of Electronic and Electrical Engineering, Glasgow, United Kingdom, 2013.
- ²⁸ S. Dunn, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 235 (2002).
- ²⁹ J. Kerres, G. Eigenberger, S. Reichle, V. Schramm, K. Hetzel, W. Schnurnberger, and I. Seybold, *Desalination* **104**, 47 (1996).
- ³⁰ Ö.F. Selamet, F. Becerikli, M.D. Mat, and Y. Kaplan, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 11480 (2011).
- ³¹ S. Siracusano, a. Di Blasi, V. Baglio, G. Brunaccini, N. Briguglio, a. Stassi, R. Ornelas, E. Trifoni, V. Antonucci, and a. S. Aricò, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 3333 (2011).
- ³² B. Koraisly, J.P. Meyers, and K.L. Wood, *Manufacturing of Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells* (n.d.).
- ³³ S.P.S. Badwal, S. Giddey, and F.T. Ciacchi, *Ionics* (Kiel). **12**, 7 (2006).
- ³⁴ M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4901 (2013).
- ³⁵ E. Rasten, G. Hagen, and R. Tunold, *Electrochim. Acta* **48**, 3945 (2003).
- ³⁶ J. Laurencin, D. Kane, G. Delette, J. Deseure, and F. Lefebvre-Joud, *J. Power Sources* **196**, 2080 (2011).
- ³⁷ M. Ni, M. Leung, and D. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 2337 (2008).
- ³⁸ X. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, X. Luo, and K. Stephan, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 12833 (2012).
- ³⁹ T.G. Douglas, A. Cruden, and D. Infield, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 723 (2013).
- ⁴⁰ a. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, a. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, and I. Nagashima, *Electrochim. Acta* **100**, 249 (2013).
- ⁴¹ E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C.N. Christodoulou, and G.N. Karagiorgis, *A Review on Water Electrolysis* (1978).
- ⁴² K. Zeng and D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **36**, 307 (2010).
- ⁴³ C.Z. Ibrahim Dincer, *Advanced Power Generation Systems* (Academic Press, London, UK ; Amsterdam, The Netherlands ; Waltham, MA, 2014).

- ⁴⁴ N. Nagai, M. Takeuchi, and M. Nakao, in (2003), pp. 3–9.
- ⁴⁵ D. Markovic, *Procesna I Energetska Efikasnost*, Prvo izdan (Univerzitet Singidunum, 2010).
- ⁴⁶ M. Slavko, *Elektrohemija* (FFH, Beograd, 1999).
- ⁴⁷ S. Đorđević and V. Dražić, *Fizička Hemija* (TMF, Beograd, 2000).
- ⁴⁸ M.S. Herdem, S. Farhad, I. Dincer, and F. Hamdullahpur, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 3061 (2014).
- ⁴⁹ M. Kijevčanin, B. Đorđević, and S. Šerbanović, *Hemijsko Inženjerska Termodinamika* (TMF, Beograd, 2005).
- ⁵⁰ B. Đorđević, V. Valent, and S. Šerbanović, *Termodinamika Sa Termotehnikom* (TMF, Beograd, 2005).
- ⁵¹ B. Laoun, *Rev. Des Energies Renouvelables* **10**, 435 (2007).
- ⁵² K. Mazloomi, N. Sulaiman, and H. Moayedi, **7**, 3314 (2012).
- ⁵³ J. Lorenzo and F. Ruiz, **1** (n.d.).
- ⁵⁴ S.K. Mazloomi and N. Sulaiman, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 4257 (2012).
- ⁵⁵ W. Doenitz, R. Schmidberger, E. Steinheil, and R. Streicher, *Int. J. Hydrogen Energy* **5**, 55 (1980).
- ⁵⁶ N. Krstajić, *Elektrohemijski Aspekti Vodonične Reakcije* (TMF, Beograd, 2006).
- ⁵⁷ T.M. Miles MH, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1459 (1976).
- ⁵⁸ J.A.M.P.W.N.M. van L.R.A. van Santen, *Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- ⁵⁹ M. MH., *J. Electroanal. Chem.* **60**, (1975).
- ⁶⁰ A.B. Laursen, A.S. Varela, F. Dionigi, H. Fanchiu, C. Miller, O.L. Trinhammer, J. Rossmeisl, and S. Dahl, *J. Chem. Educ.* **89**, 1595 (2012).
- ⁶¹ J. M., *Int. J. Hydrogen Energy* **12**, 727 (1987).
- ⁶² N.. K. J.M Jakšića, , M.V Vojnović, *Electrochim. Acta* **45**, 4151 (1999).
- ⁶³ M.M. Jaksic, **137**, 733 (2000).
- ⁶⁴ C.M. Lacnjevac and M.M. Jaksic, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.* **31**, 7 (1983).
- ⁶⁵ M.H. Miles, *J. Electroanal. Chem.* **60**, 89 (1975).

- ⁶⁶ C. Lupi, a. Dell’Era, and M. Pasquali, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 1932 (2014).
- ⁶⁷ E. Amores, J. Rodríguez, and C. Carreras, *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 13063 (2014).
- ⁶⁸ G.S. Tasic, S.P. Maslovara, D.L. Zugic, A.D. Maksic, and M.P. Marceta Kaninski, *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 11588 (2011).
- ⁶⁹ J.. Jakšić, M.. Vojnović, and N.. Krstajić, *Electrochim. Acta* **45**, 4151 (2000).
- ⁷⁰ S. Martinez, M. Metikoš-Huković, and L. Valek, *J. Mol. Catal. A Chem.* **245**, 114 (2006).
- ⁷¹ R. P., *Nature* **218**, 945 (1968).
- ⁷² S.M. Miulovic, S.L. Maslovara, M.M. Seovic, B.B. Radak, and M.P. Marceta Kaninski, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 16770 (2012).
- ⁷³ V.M. Nikolic, S.L. Maslovara, G.S. Tasic, T.P. Brdaric, P.Z. Lausevic, B.B. Radak, and M.P. Marceta Kaninski, *Appl. Catal. B Environ.* **179**, 88 (2015).
- ⁷⁴ S.M. Miulovic, S.L. Maslovara, I.M. Perovic, V.M. Nikolic, and M.P. Marceta Kaninski, *Appl. Catal. A Gen.* **451**, 220 (2013).
- ⁷⁵ J. M., *Int. J. Hydrogen Energy* **11**, 519 (1986).
- ⁷⁶ Gabe, *Transactions Inst. Met. Finish.* **83**, 121 (2005).
- ⁷⁷ J. Momir and J. Vladislava, *Elektroanalitička Hemija* (TMF, Beograd, 1991).
- ⁷⁸ A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed. (John Wiley, 2001).
- ⁷⁹ J. Wu, Y. Yuan, H. Wang, and M. Blanco, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1735 (2008).
- ⁸⁰ M. Ciureanu, S. Mikhailenko, and S. Kaliaguine, *Catal. Today* **82**, 195 (2003).
- ⁸¹ W.H. Zhu, R.U. Payne, and T. B. J., *J. Power Sources* **168**, 211 (2007).
- ⁸² M. Sluyters-Rehbach, *Pure&Applied Chem.* **66**, 1831 (1994).
- ⁸³ D.R. Franceschetti and J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.* **82**, 271 (1977).
- ⁸⁴ J.R. Macdonald, *Electrochim. Acta* **35**, 1483 (1990).
- ⁸⁵ M. Eikerling and A. Kornyshev, *J. Electroanal. Chem.* **475**, 107 (1999).
- ⁸⁶ P. Zoltowski, *J. Electroanal. Chem.* **443**, 149 (1998).
- ⁸⁷ G. Lang and K.E. Heusler, *J. Electroanal. Chem.* **457**, 257 (1998).
- ⁸⁸ C.S. Hsu and F. Mansfield, *Corrosion* **57**, 747 (2001).

- ⁸⁹ M.P. Marčeta, V. Nikoli, G.S. Tasić, and Z. Rakočević, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 703 (2009).
- ⁹⁰ D.L. Stojić, M.P. Marčeta, S.P. Sovilj, and Š.S. Miljanić, *J. Power Sources* **118**, 315 (2003).
- ⁹¹ M.P. Marčeta Kaninski, A.D. Maksić, D.L. Stojić, and Š.S. Miljanić, *J. Power Sources* **131**, 107 (2004).
- ⁹²(n.d.).
- ⁹³ J.M. Olivares-Ramírez, M.L. Campos-Cornelio, J. Uribe Godínez, E. Borja-Arco, and R.H. Castellanos, *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 3170 (2007).
- ⁹⁴ Z. Perl, Agfa (n.d.).
- ⁹⁵ O. Ulleberg, *Int. J. Hydrogen Energy* **28**, 21 (2003).
- ⁹⁶ D. Pletcher, X. Li, and S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 7429 (2012).
- ⁹⁷ F. Sossan, H. Bindner, H. Madsen, D. Torregrossa, L.R. Chamorro, and M. Paolone, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* **62**, 879 (2014).
- ⁹⁸ C.K. Kjartansdóttir, L.P. Nielsen, and P. Møller, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 8221 (2013).
- ⁹⁹ P. Sanchis and A. Ursu, **7**, (2012).
- ¹⁰⁰ V. Jović and N. Elezović, *Elektrohemijsko Taloženje I Karakterizacija Legura* (Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd, 2009).
- ¹⁰¹ T. Gvozden S., M. Sladjana P., Z. Dragana L., M. Aleksandar D., and M.K. Milica P., *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 11588 (2011).
- ¹⁰² R. A. and L. A., *J. Applied Electrochem.* **22**, 376 (1992).
- ¹⁰³ W. Hu, **25**, 111 (2000).
- ¹⁰⁴ D. J., M. J., and S. H., *Int. J. Hydrogen Energy* **15**, 105 (1990).
- ¹⁰⁵ D. J., S. H., and S. B., *Electrochim. Acta* **39**, 1723 (1994).
- ¹⁰⁶ R. Solmaz, A. Döner, and G. Kardaş, *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 10045 (2010).
- ¹⁰⁷ R. Solmaz, a. Döner, I. Şahin, a. O. Yüce, G. Kardaş, B. Yazici, and M. Erbil, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7910 (2009).
- ¹⁰⁸ M.K. Milica P., S. D., Š. Đ., P. N., and M. Š., *J. Power Sources* **157**, 758 (2006).
- ¹⁰⁹ S.L. Maslovara, S.M. Miulovic, M.P. Marceta Kaninski, G.S. Tasic, and V.M. Nikolic, *Appl. Catal. A Gen.* **451**, 216 (2013).

- ¹¹⁰ C.C. Wagner and E.J. Baran, **23**, 339 (2004).
- ¹¹¹ K. Sangwal and E. Mielniczek-Brzóska, *Fluid Phase Equilib.* **258**, 199 (2007).
- ¹¹² J. M. and L. C., *Chem. Tech.* **37**, 330 (1985).
- ¹¹³ M.P. Marčeta Kaninski, A.D. Maksić, D.L. Stojić, and Š.S. Miljanić, *J. Power Sources* **131**, 107 (2004).
- ¹¹⁴ M.K. Milica P., N. Vladimir M., P. N., and S. B., *Appl. Catal. A Gen.* **321**, 93 (2007).
- ¹¹⁵ B. John O'M., C. Brian E., and W. Ralph E., *Modern Aspects of Electrochemistry* (Springer Science & Business Media, 2012).
- ¹¹⁶ and S.G. Sheng Meng, E. G. Wang, *Phys. Rev. B* **69**, 195404 (2004).
- ¹¹⁷ G. Jerkiewicz, *Prog. Surf. Sci.* **57**, 137 (1998).
- ¹¹⁸ I. Pašti and S. Mentus, *J. Alloys Compd.* **497**, 38 (2010).
- ¹¹⁹ J. M., *Mater. Chem. Phys.* **22**, 1 (1989).
- ¹²⁰ A. Baghbanpourasl, K. Hingerl, S. Wippermann, and W.G. Schmidt, *Surf. Sci.* **612**, 82 (2013).
- ¹²¹ F.F. Ma, S.H. Ma, Z.Y. Jiao, and X.Q. Dai, *Appl. Surf. Sci.* **384**, 10 (2016).
- ¹²² P. Ferrin, S. Kandoi, A.U. Nilekar, and M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **606**, 679 (2012).
- ¹²³ D.D. Vasić Anićjević, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta Kaninski, and I.A. Pašti, *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 6085 (2015).
- ¹²⁴ E.J.B. P. H. T. Philipsen, *Phys. Rev. B* **54**, 5326 (1996).

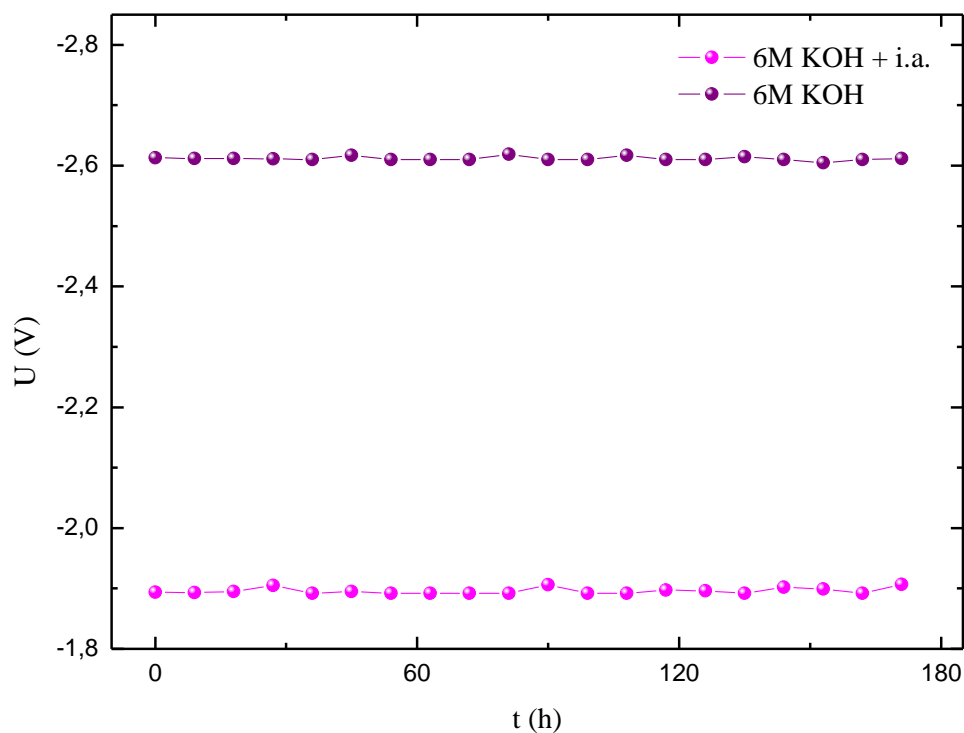
8. PRILOZI

8.1. Prilog I

Tabela 21. Potrošnja energije standardnog rastvora elektrolita i dodatak ZnCoMo trokomponentnog aktivatora pri različitim koncentracijama.

<i>Oznaka</i>	<i>Sastav elektrolita</i>	<i>Elektroda</i>	$i=50mAcm^{-1};$ $Q(kJmol^{-1})$	$T=343K$ $SPE^* u \%$
6M KOH	6M KOH	Ni	382.89	0
ZnCoMo 1	$10^{-3}M ZnCl_2 + 10^{-3}M$ $[Co(en)_3]Cl_3 + 10^{-2}M$ $Na_2MoO_4 + 6M KOH$	Ni	348.40	9.01
ZnCoMo 2	$5 \cdot 10^{-3}M ZnCl_2 + 10^{-3}M$ $[Co(en)_3]Cl_3 + 10^{-2}M$ $Na_2MoO_4 + 6M KOH$	Ni	344.16	10.11
ZnCoMo 3	$10^{-2}M ZnCl_2 + 10^{-3}M$ $[Co(en)_3]Cl_3 + 10^{-2}M$ $Na_2MoO_4 + 6M KOH$	Ni	350.25	8.52

SPE – smanjenje potrošnje energije u %.



Slika 79. Prikaz stabilnosti napona s vremenom sa dodatkom i bez ZnCoMo jonskog aktivatora u standardnom rastvoru elektrolita na niklenim elektrodama.

8.2. Prilog II

Tabela 22. Poredjenje EIS parametara standardnog elektrolita na 298 K, i elektrolita sa dodatkom trokomponentnog jonskog aktivatora na bazi NiCoMo na temperaturama od 298K do 343 K na nadnaponu od 150mV.

T / K	<i>Elektrolit</i>	$R_e / \Omega \text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{cm}^2$	C_{dl} / Fcm^{-2}	C_p / Fcm^{-2}	$R_p / \Omega \text{cm}^2$	σ
298	6M KOH	0.365	400.9	1.820e-4	-	-	9.1
298	6M KOH +NiCoMo	0.473	2.630	1.480e-2	1.878e-3	0.226	740
303		0.457	2.224	3.543e-2	1.152e-3	0.566	1771
313		0.393	1.841	1.054e-1	4.212e-4	0.718	5270
323		0.274	0.903	8.797e-2	3.373e-3	1.015	4398
333		0.317	0.710	1.777e-1	4.204e-4	0.772	8885
343		0.374	0.467	1.825e-1	1.325e-4	0.962	9124

Tabela 23. Parametri dobijeni fitovanjem ekpserimentalnih podataka EIS spektra snimanih na razlicitim nadnaponima i temperaturama za CoCuMo jonski aktivator.

T / K	$-\eta / \text{mV}$	$R_e / \Omega \text{cm}^2$	$R_{ct} / \Omega \text{cm}^2$	C_{dl} / mFcm	σ	τ
298	0	0.114	5931	19.180	959	113.75
	20	0.113	5.002	17.329	866	86.679
	35	0.112	4.438	18.228	911	80.895
	50	0.112	3.912	20.729	1036	81.091
	100	0.114	2.234	24.141	1207	53.930
	150	0.115	0.851	23.796	1189	20.271
	200	0.116	0.276	25.466	1273	7.0413
	0	0.0898	2.284	47.496	2350	108.48

303	20	0.0934	1.870	41.541	2077	77.681
	35	0.0934	1.756	47.608	2380	83..599
	50	0.0942	1.584	52.907	2645	83.804
	100	0.0955	0.906	55.091	2754	49.928
	150	0.0964	0.390	52.822	2641	20.632
313	0	0.0823	1.073	58.860	2943	63.156
	20	0.0809	0.992	53.791	2689	53.360
	35	0.0795	0.933	58.260	2913	54.403
	50	0.0834	0.830	64.001	3200	53.172
	100	0.0815	0.499	65.367	3268	32.657
	150	0.0826	0.242	62.246	3112	15.069

Tabela 24. Fitovanjem dobijeni parametri eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona za ispitivani NiCuMo jonski aktivator.

T / K	$-\eta / mV$	$R_e / \Omega cm^2$	$R_{ct} / \Omega cm^2$	$C_{dl} / mFcm^{-2}$	τ / s	σ
298	0	0.257	253.9	12.59	3196.6	630
	20	0.255	353.6	12.37	4374.03	620
	35	0.253	397.2	11.76	4671.07	590
	50	0.252	279.5	10.43	2915.18	520
	100	0.252	159.8	9.176	1466.32	459
	150	0.256	106.6	9.363	998.095	468
	200	0.260	66.26	6.319	418.699	316
	0	0.240	263.0	12.91	3395.33	645
	20	0.239	228.3	11.84	2703.07	590
	35	0.239	197.0	10.40	2048.8	520

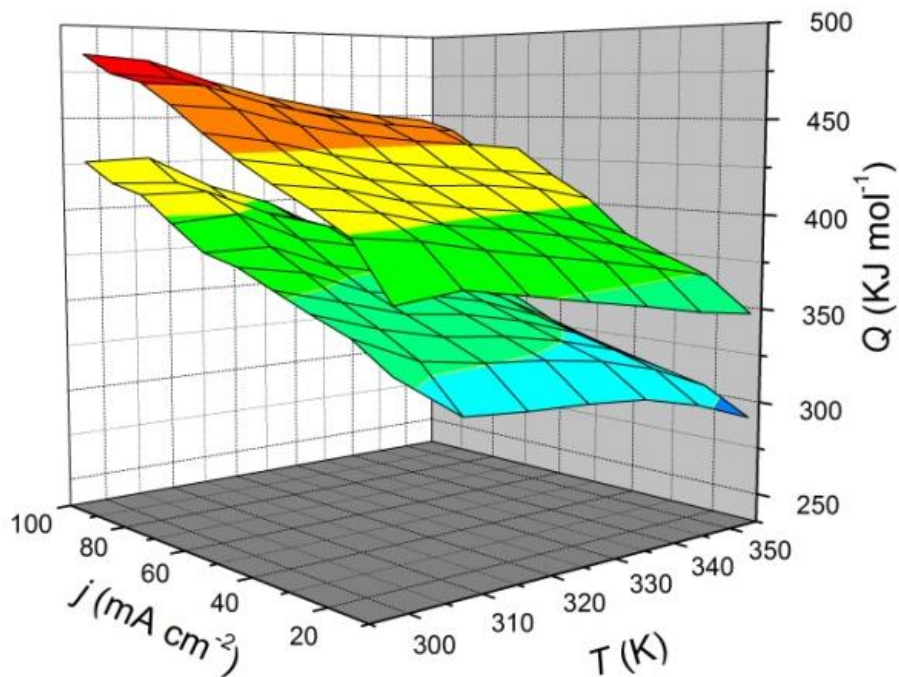
303	50	0.236	181.9	9.776	1778.25	489
	100	0.238	133.1	8.392	1116.97	419.5
	150	0.245	84.88	7.221	612.91	361
	200	0.248	48.98	6.266	306.90	313.5
313	0	0.218	223.9	17.27	3866.75	865
	20	0.216	220.8	14.81	3270.04	740
	35	0.215	215.2	13.84	2978.36	690
	50	0.214	184.8	12.09	2234.23	605
	100	0.214	153.2	12.25	1876.7	615
	150	0.217	102.7	9.994	1026.38	499.5
	200	0.222	63.89	8.210	524.53	410.5
323	0	0.202	180.2	23.56	4245.51	1180
	20	0.198	195.1	19.59	3822.00	980
	35	0.196	198.9	17.37	3454.89	870
	50	0.194	196.7	16.27	3200.30	815
	100	0.193	144.1	15.18	2187.43	760
	150	0.194	121.4	13.62	1653.46	680
	200	0.197	84.61	11.22	949.324	560
333	0	0.184	128.1	24.79	3175.59	1240
	20	0.182	140.6	20.23	2844.33	1010
	35	0.180	148.6	18.23	2708.97	910
	50	0.179	158.6	17.29	2742.19	865
	100	0.178	120.5	16.42	1978.61	820
	150	0.179	98.59	13.95	1375.33	700
	200	0.183	65.60	11.06	725.53	555

343	0	0.172	107.4	25.75	2765.55	1290
	20	0.169	128.2	21.40	2743.48	1070
	35	0.168	135.6	19.60	2657.76	980
	50	0.167	132.3	18.61	2462.10	930
	100	0.167	91.99	17.12	1574.86	855
	150	0.168	73.45	13.86	1018.01	695

Tabela 25. Fitovanjem dobijeni parametri eksperimentalnih EIS spektara snimljenih na različitim vrednostima nadnapona za elektrodu od nerđajućeg čelika u rastvoru 6M KOH

T / K	$-\eta / mV$	$R_e / \Omega cm^2$	$R_{ct} / \Omega cm^2$	C_{dl} / Fcm^{-2}	α
303	0	0.3	0.161	0.059	0.869
	20	0.237	0.441	0.052	0.899
	35	0.061	0,066	0.215	0.901
	50	0.291	0.038	0.142	0.9
	100	0.294	0.029	0.257	0.9
313	0	0.314	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	0.791
	20	0.343	$6.3 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.811
	35	0.249	1.069	$5.3 \cdot 10^{-5}$	0.802
	50	0,245	1.6368	$6.8 \cdot 10^{-5}$	0.793
	100	0.250	0.515	$4.8 \cdot 10^{-5}$	0.811
	150	0.290	0.177	$5.2 \cdot 10^{-5}$	0.798
323	0	0.280	0.150	$6.2 \cdot 10^{-5}$	0.902
	50	0.217	0.485	$5.1 \cdot 10^{-5}$	0.898
	100	0.234	0.297	$4.6 \cdot 10^{-5}$	0.911

	150	0.252	0.152	$5.7 \cdot 10^{-5}$	0.903
333	0	0.235	0.165	$6.1 \cdot 10^{-5}$	0.890
	20	0.238	0.134	$6.9 \cdot 10^{-5}$	0.910
	35	0.240	0.124	$7.1 \cdot 10^{-5}$	0.902
	50	0.244	0.125	$6.9 \cdot 10^{-5}$	0.904
	100	0.253	0.074	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.901
	150	0.259	0.043	$1.1 \cdot 10^{-4}$	0.899
343	0	0.217	0.055	$1.4 \cdot 10^{-4}$	0.900
	20	0.220	0.059	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.898
	35	0.226	0.041	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.889
	50	0.225	0.043	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.901
	100	0.229	0.017	$7.1 \cdot 10^{-4}$	0.899

8.3. Prilog III

Slika 80 . Dijagram poređenja potrošnje energije u funkciji od temperature i gustine struje, za standardni elektrolit- gornja površina (6M KOH), i *in situ* dodatak jonskih aktivatora na bazi kobalta, bakra i molibdena-donja površina. Temperaturni opseg od 298K do 353K

8.4. Prilog IV

Tabela 26. Fitovanjem dobijeni parametri za 6M KOH za elektrohemijski model laboratorijskog elektrolizera

<i>6M KOH</i>				
<i>T / K</i>	<i>r / Ωm²</i>	<i>s / V</i>	<i>t / A⁻¹m²</i>	<i>U_{rev} / V</i>
298	5.08·10 ⁻⁴	5.29·10 ⁻²	7620	1.22903
303	4.92·10 ⁻⁴	4.93·10 ⁻²	9764	1.2250
313	4.27·10 ⁻⁴	4.60·10 ⁻²	10000	1.2166
323	4.15·10 ⁻⁴	4.32·10 ⁻²	8886	1.2083
333	3.76·10 ⁻⁴	4.11·10 ⁻⁴	8241	1.200
343	3.49·10 ⁻⁴	3.98·10 ⁻⁴	9964	1.1911

Tabela 27. Fitovanjem dobijeni parametri za *in situ* dodat NiCoMo jonski aktivator u rastvoru 6M KOH za elektrohemijski model laboratorijskog elektrolizera

<i>NiCoMo</i>				
<i>T / K</i>	<i>r / Ωm²</i>	<i>s / V</i>	<i>t / A⁻¹m²</i>	<i>U_{rev} / V</i>
298	6.12·10 ⁻⁴	7.06·10 ⁻³	3785	1.2293
303	5.86·10 ⁻⁴	1.27·10 ⁻²	2677	1.2250
313	4.47·10 ⁻⁴	2.72·10 ⁻²	874.1	1.2166

Tabela 28. Vrednosti parametara za 6M KOH i jonski aktivator NiCoMo korišćeni u termičkom modelu

	<i>6M KOH</i>	<i>NiCoMo</i>
<i>h / WK⁻¹</i>	1.098	0.806
<i>C_p / JK⁻¹</i>	1318	967.3
<i>a</i>	8.33·10 ⁻⁴	8.32·10 ⁻⁴
<i>b</i>	1.04·10 ⁻²	1.25·10 ⁻²

BIOGRAFIJA

Sladana Maslovara, rođena 07.06.1987 u Beogradu. Završila Treću beogradsku gimnaziju, prirodno-matematičkog smera. 2006. godine je upisala Tehnološko-metalurški fakultet, smer Hemijsko inženjerstvo. Osnovne studije je završila 2010. i stekla zvanje diplomiranog inženjera tehnologije-hemijska tehnologija. Odbranila je Završni rad sa temom „Energetsko i ekonomsko poboljšanje procesa sinteze metanola primenom Pinch metodologije“ koji je ocenjen ocenom 10. Master studije je upisala u septembru 2010 na Tehnološko-metalurškom fakultetu, smer Hemijsko inženjerstvo. Odbranom Master rada sa temom „Ispitivanje mogućnosti povećanja energetske efikasnosti procesa elektrolitičkog dobijanja vodonika primenom katalizatora na bazi prelaznih metala“ sa ocenom 10, završila je master studije u junu 2011 i. prva od svoje generacije je stekla zvanje Master inženjera tehnologije.

Doktorske studije na Studijskom programu Hemijsko inženjerstvo, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, upisala je školske 2011/2012. godine. Položila je sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 10. Eksperimentalni deo doktorske teze uradila je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu.

Od septembra 2011. godine zaposlena je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke "Vinča", na projektu "Vodonična energija - razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekat." (projekt br. 172045, Ministarstva za nauku Republike Srbije), od 2011 godine, rukovodilac projekta dr Milica Marčeta Kaninski. Takođe je angažovana i u okviru Evropskog FP7-JTI projekta „Efficient use of resources in energy converting applications“ Grant No. 303024, period trajanja 2012-2015, učesnik projekta.

Zvanje istraživač saradnik je stekla 28.12.2011., a reizabrana u isto zvanje 29.01.2015.

Za vreme svoje istraživačke karijere objavila je osam radova u međunarodnim časopisima i osam saopštenja sa međunarodnih skupova.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: СЛАЂАНА Љ. МАСЛОВАРА

Број индекса: 4025/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: СЛАЂАНА Љ. МАСЛОВАРА

Број индекса: 4025/2011

Студијски програм: ХЕМИЈСКО-ИНЖЕЊЕРСТВО

Наслов рада: УТИЦАЈ ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЈОНСКИХ АКТИВАТОРА
НА ПОВЕЋАЊЕ ЕНЕРГЕТСКЕ ЕФИКАСНОСТИ АЛКАЛНОГ ЕЛЕКТРОЛИЗЕРА

Ментор: ДР. МИРЈАНА КИЈЕВЧАНИН

ДР. МИЛИЦА МАРЧЕТА КАНИНСКИ

Потписани/а: _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

УТИЦАЈ ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЈОНСКИХ АКТИВАТОРА НА ПОВЕЋАЊЕ
ЕНЕРГЕТСКЕ ЕФИКАСНОСТИ АЛКАЛНОГ ЕЛЕКТРОЛИЗЕРА

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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