



Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Dušan D. Mladenović

**Elektrokatalizatori na bazi Mn_2O_3 , TiO_2 i NiO sa
deponovanim Ni i Pt za redukciju i izdvajanje
kiseonika**

-Doktorska disertacija-

Beograd, 2024



University of Belgrade
Faculty of physical chemistry

Dušan D. Mladenović

**Mn₂O₃, TiO₂ and NiO based electrocatalysts with
Ni and Pt for oxygen reduction and evolution reaction**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2024

Mentor:

dr Biljana Šljukić Paunković, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Igor Pašti, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Slavko Mentus, redovni profesor u penziji Fakulteta za fizičku hemiju i redovni član SANU

dr Svetlana Štrbac, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu – Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Jadranka Milikić, viši naučni saradnik
Univerziteta u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane:

Zahvalnica

Najveću zahvalnost za uspešnost istraživanja i izradu ove doktorske disertacije dugujem svojoj mentorki, dr Biljani Šljukić Paunković, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, bez čijih ideja i pomoći ova disertacija ne bi bila to što jeste.

Posebnu zahvalnost dugujem i svom mentoru dr Šćepanu Miljaniću, redovnom profesoru u penziji Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, bez koga ja verovatno ne bih danas bio tu gde jesam.

Zahvaljujem se i dr Slavku Mentusu, redovnom profesoru u penziji Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i redovnom članu SANU, koji me je zajedno sa profesorom Miljanićem te 2017. godine primio na svoj projekat i dao mi šansu da se oprobam u poslu koji volim.

dr Igoru Paštiju, redovnom profesoru i dr Nemanji Gavrilovu, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, dugujem zahvalnost za sve savete i svu pomoć prilikom izrade eksperimenata koji su doveli do uspešnog završetka ove disertacije.

Zahvaljujem i koleginicama iz grupe, dr Jadranki Milikić i dr Kristini Radinović, na nesebičnoj pomoći koja je bila preko potrebna prilikom izrade ove disertacije.

Na kraju, mojoj supruzi Jovani, mojim roditeljima Draganu i Slavici i mojoj sestri Ani, bez vas ništa od ovoga ne bi bilo moguće!

Naslov disertacije:

Elektrokatalizatori na bazi Mn_2O_3 , TiO_2 i NiO sa deponovanim Ni i Pt za redukciju i izdvajanje kiseonika

Rezime:

Konstantan porast potreba čovečanstva za energijom doveo je do pojačane potrošnje fosilnih goriva koja će po nekim proračunima biti potpuno potrošena do 2050. godine. Sa druge strane, povećana potrošnja fosilnih goriva dovodi do emisije niza štetnih jedinjenja u atmosferu što pak drastično narušava kvalitet života ljudi i ostavlja ogromne posledice po živi svet. Zbog toga, naučnici širom sveta ubrzano rade kako bi pronašli neki novi izvor energije koji bi bio obnovljiv i ekološki prihvatljiv.

Jedna od alternativa fosilnim gorivim je tzv. „vodonična ekonomija“ koja se bazira na korišćenju vodonika kao medijuma za skladištenje i transport energije. Po ovom modelu energija bi se skladištila u obliku vodonika procesom elektrolize kada postoji dotok energije iz prirodnih obnovljivih izvora kao što su solarna energija, energija vetra, vode i nuklearna energija, dok bi se u trenucima nedostatka dotoka energije iz primarnog izvora uskladišteni vodonik konvertovao nazad u električnu energiju u gorivnim ćelijama.

Gorivne ćelije su sistemi koji hemijsku energiju reaktanata pretvaraju u električnu energiju a kao nusproizvod reakcije dobija se i voda. Ukoliko je u gorivnoj ćelije moguće odigravanje reakcije u suprotnom smeru, tj. da se iz vode i uz utrošak električne energije proizvode reaktanti (vodonik i kiseonik), onda se takva ćelija naziva objedinjena regenerativna gorivna ćelija. Glavni problem prilikom dizajniranja i konstrukcije jedne ovakve ćelije predstavljaju kinetički spore reakcije redukcije i izdvajanja kiseonika koje se odigravaju na fizički iste elektrode. Zbog toga je dizajniranje i ispitivanje efikasnih bifunkcionalnih katalizatora koji bi se koristili za katalizu ovih reakcija od ključnog značaja za širu implementaciju ovih sistema.

U okviru ove disertacije sintetisan je niz katalizatora koji za osnovu imaju okside prelaznih metala Mn, Ni i Ti, i dekorisani su nanočesticama Pt i Ni, a koji bi se potencijalno upotrebljavali kao bifunkcionalni katalizatori za katalizu kiseoničnih reakcija u regenerativnim gorivnim ćelijama. Na početku su sintetisana tri oksida, Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO koji su metodom mikrotalansog ozračivanja dekorisani nanočesticama legure PtNi i testirani su u 0,1 M KOH. Od devet sintetisanih katalizatora najbolje performanse pokazao je Mn_2O_3-NiO materijal dekorisan nanočesticama PtNi. Ovaj katalizator pokazao je najveće vrednosti j_d na 1800 rpm (-4,48 mA cm⁻²), najmanje vrednosti parametra b od 62 i 109 mV dec⁻¹, a Kutečki-Levič analizom zaključeno je da se na ovom katalizatoru reakcija redukcije kiseonika odigrava kinetički povoljnijim četvoro-elektronskim mehanizmom. Sa druge strane, u procesu izdvajanja kiseonika, ovaj katalizator je pokazao jednu od najmanjih vrednosti nadnapona potrebnog za dostizanje gustine struje od 10 mA cm⁻² što apostrofira njegovu potencijalnu bifunkcionalnu primenu.

Kako bi se dalje unapredio PtNi/ Mn_2O_3-NiO katalizator, oksidna osnova je sintetisana iznova, delimično izmenjenom metodom, i dopirana je azotom u različitim odnosima kako bi se dobili PtNi/ $Mn_2O_3-NiO-N$ katalizatori sa tri različita odnosa N: Mn_2O_3-NiO . Ispitivanjem drugog seta sintetisanih katalizatora utvrđeno je da katalizator PtNi/ $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:2) pokazuje najbolje performanse sa gustinom granične difuzione struje na 1800 rpm prilikom redukcije kiseonika od -2,94 mA cm⁻² i Tafelovim nagibom od 67 mV dec⁻¹. Kutečki-Levič analizom utvrđeno je da se na

ovom katalizatoru redukcija kiseonika takođe pretežno odvija kinetički povoljnijim četvoroelektronskim mehanizmom redukcije sa brojem izmenjenih elektrona od 3,38. Prilikom ispitivanja reakcije izdvajanja kiseonika nađeno je da PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) dostiže gustinu struje od 10 mA cm⁻² pri nadnaponu od 0,50 V dok je potencijal početka reakcije iznosio 1,61 V vs. RHE.

Katalizatori sintetisani i testirani u okviru ove doktorske disertacije pokazali su vrlo dobre bifunkcionalne performanse u pogledu katalize ispitivanih reakcija koje su uporedive sa komercijalnim katalizatorima Pt/C i IrO₂ koji se smatraju trenutno najboljim katalizatorima reakcije redukcije i izdvajanja kiseonika, respektivno. Pored dobrih katalitičkih performansi pokazali su takođe i dobru stabilnost pri dugotrajnoj eksploataciji u realnoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji (simulirano tzv. svič testom), te je po mišljenu autora potencijal komercijalne primene sintetisanih katalizatora izuzetno veliki. Dalja ispitivanja bi trebalo usmeriti ka daljoj optimizaciji sinteze i pripreme katalitičkih mastila kao i ka dizajniranju realne regenerativne gorivne ćelije i ispitivanju performansi katalizatora u njoj.

Ključne reči: vodonična ekonomija; objedinjene regenerativne gorivne ćelije; reakcija redukcije kiseonika; reakcija izdvajanja kiseonika; oksidi prelaznih metala.

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Fizička hemija - elektrohemija

UDK broj:

Title:

Mn₂O₃, TiO₂ and NiO based electrocatalysts with Ni and Pt for oxygen reduction and evolution reaction

Abstract:

The constant increase in humanity's energy needs has led to increased consumption of fossil fuels, which according to some calculations will be completely consumed by the year 2050. On the other hand, the increased consumption of fossil fuels leads to the emission of a number of harmful compounds into the atmosphere, which in turn drastically impairs the quality of life of people and leaves enormous consequences for the living world. Therefore, scientists around the world are working rapidly to find a new source of energy that would be renewable and environmentally friendly.

One of the alternatives to fossil fuels is the so-called "hydrogen economy" which is based on the use of hydrogen as a medium for storing and transporting energy. According to this model, energy would be stored in the form of hydrogen through the process of electrolysis when there is an inflow of energy from natural renewable sources such as solar energy, wind energy, water energy and nuclear energy, while in moments of lack of inflow of energy from the primary source, the stored hydrogen would be converted back into electricity in fuel cells.

Fuel cells are systems that convert the chemical energy of reactants into electrical energy and water. If in the fuel cell it is possible for the reaction to take place in the opposite direction, i.e., to produce reactants (hydrogen and oxygen) from water and with the consumption of electricity, then such a cell is called a unitized regenerative fuel cell. The main problem during the design and construction of such a cell is the kinetically slow reactions of reduction and evolution of oxygen that take place on the physically identical electrode. Therefore, the design and testing of efficient bifunctional catalysts that would be used to catalyse these reactions is crucial for the wider implementation of these systems.

Within this dissertation, a series of catalysts, based on transition metal oxides Mn, Ni and Ti, decorated with Pt and Ni nanoparticles, were synthesized which could potentially be used as bifunctional catalysts for the catalysis of oxygen reactions in regenerative fuel cells. At the beginning, three oxides were synthesized, Mn₂O₃, Mn₂O₃-TiO₂ and Mn₂O₃-NiO, which were decorated with PtNi alloy nanoparticles by microwave irradiation and tested in 0.1 M KOH. Of the nine synthesized catalysts, the Mn₂O₃-NiO material decorated with PtNi nanoparticles showed the best catalytic performance. This catalyst showed the highest values of j_d at 1800 rpm (-4.48 mA cm⁻²), the lowest values of the parameter b of 62 and 109 mV dec⁻¹, and the Koutecky-Levich analysis concluded that the oxygen reduction reaction takes place on this catalyst by a kinetically more favourable four-electron mechanism. On the other hand, in the process of oxygen evolution, this catalyst showed one of the lowest values of the overpotential required to reach a current density of 10 mA cm⁻², which apostrophizes its potential bifunctional application.

In order to further improve the PtNi/Mn₂O₃-NiO catalyst, the oxide base was synthesized again by a partially modified method and doped with nitrogen in different ratios to obtain PtNi/Mn₂O₃-NiO-N catalysts with three different N:Mn₂O₃-NiO ratios. By testing the second set of synthesized catalysts, it was determined that the PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) catalyst shows the best performance with a limiting diffusion current density at 1800 rpm during oxygen reduction of -2.94 mA cm⁻² and a Tafel slope of 67 mV dec⁻¹. The Koutecky-Levich analysis determined that on this catalyst the

reduction of oxygen also predominantly takes place by a kinetically more favourable four-electron reduction mechanism with the number of exchanged electrons of 3.38. When examining the oxygen evolution reaction, it was found that PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) reaches a current density of 10 mA cm⁻² at an overvoltage of 0.50 V, while the reaction onset potential was 1.61 V vs. RHE.

Catalysts synthesized and tested within this doctoral dissertation showed very good bifunctional performance in terms of the catalysis of the investigated reactions, comparable to the commercial catalysts Pt/C and IrO₂, which are considered currently as the best catalysts for the oxygen reduction and evolution reactions, respectively. In addition to good catalytic performance, they also showed good stability during long-term exploitation in a real regenerative fuel cell (simulated by the so-called switch test), so in the opinion of the author, the potential for commercial application of the synthesized catalysts is very high. Further tests should be directed towards further optimization of the synthesis and preparation of catalytic inks as well as towards designing a realistic regenerative fuel cell and testing the performance of the catalyst in it.

Keywords: hydrogen economy; unitized regenerative fuel cell; oxygen reduction reaction; oxygen evolution reaction; transition metal oxides

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials and Physical Chemistry - Electrochemistry

UDC number:

Lista simbola i skraćenica

Jedinice

J	–	Džul;
V	–	Volt;
°C	–	Stepeni Celzijusa;
K	–	Stepeni Kelvina;
F	–	Farad;
A	–	Amper;
Ω	–	Ohm;
eV	–	Elektron volt;
W	–	Vat;
Å	–	Angstrom;
rpm	–	Rotacije po minuti;

Simboli

e^-	–	Elektron;
T	–	Temperatura;
ΔE_{act}	–	Aktivacioni potencijal;
j	–	Gustina struje;
j_0	–	Gustina struje izmene;
j_d	–	Granična difuziona gustina struje
i_D	–	Granična difuziona struja;
C_{dl}	–	Kapacitet dvojnog električnog sloja;
v	–	Brzina polarizacije radne elektrode;
C_{ref}	–	Referentni kapacitet;
R_e	–	Otpor elektrolita;
R_{ct}	–	Otpor prenosa naelektrisanja;
Z_w	–	Varburgova impedansa;
i_k	–	Kinetička struja;
B_L	–	Levičeva konstanta;
ω	–	Brzina rotatora;
n	–	Broj elektrona;
F	–	Faradejeva konstanta;
A	–	Površina elektrode;
D	–	Difuzioni koeficijent;
ν	–	Kinematička viskoznost;
c	–	Koncentracija;
λ	–	Talasna dužina;
b	–	Tafelov nagib;
η	–	Nadnapon;
R	–	Univerzalna gasna konstanta;
β	–	Koeficijent simetrije potencijalne barijere;

 $E_{RIK, 10}$
mA cm⁻² $E_{RRK, 3}$
mA cm⁻² $E_{1/2}$ ΔE j_a j_k Δj η_{10} $j_{0,4}$ $E_{početka}$
reakcije

ECSA

Skraćenice

PEM	–	Proton exchange membrane (Membrana za izmenu protona);
DMFC	–	Direct methanol fuel cell (Direktna metanolna gorivna ćelija);
NASA	–	National aeronautics and space administration (Nacionalna uprava za aeronautiku i svemir);
RRK	–	Reakcija redukcije kiseonika;
RIK	–	Reakcija izdvajanja kiseonika;
SHE	–	Standard hydrogen electrode (Standardna vodonična elektroda);
RHE	–	Reversible hydrogen electrode (Reverzibilna vodonična elektroda);
SCE	–	Saturated calomel electrode (Zasićena kalomelska elektroda);

Potencijal na kome se dostiže gustina struje od 10 mA cm⁻² tokom reakcije izdvajanja kiseonika;Potencijal na kome se dostiže gustina struje od 3 mA cm⁻² tokom reakcije redukcije kiseonika;

Potencijal polutalasa;

Razlika potencijala $E_{RIK, 10}$ mA cm⁻² i $E_{RRK, 3}$ mA cm⁻² ($E_{1/2}$);

Anodna gustina struje;

Katodna gustina struje;

 $(j_a - j_k)/2$;Nadnapon pri kome se dostiže gustina struje od 10 mA cm⁻²;

Gustina struje na nadnaponu od 0,4 V;

Potencijal na kome počinje posmatrana elektrohemijaska reakcija; Electrochemical active surface area (Elektrohemijski aktivna površina);

M	– Metal;		Density functional theory
TM	– Transition metal (Prelazni metali);	DFT	– (Teorija funkcionala gustine);
TMO	– Transition metal oxide (Oksidi prelaznih metala);	CNT	– Carbon nanotubes (Ugljenične nanotube);
TP	– Topli rezervoar;	CD	– Carbon dots (Ugljenične tačke);
HL	– Hladni rezervoar;	DL	– Dandelion-like (Nalik „maslaču“);
Aq	– Aqueous (Vodeni);	NTO-R	– TiO ₂ dopiran niobijumom u obliku nanošipki;
Ad	– Adsorbovan;	rNTO-R	– redukovani Nb-dopirani TiO ₂ u obliku nanošipki;
MEA	– Membrane electrode assembly (Membransko elektrodni sklop);	GO	– Grafen oksid;
R-AFC	– Regenerative alkaline fuel cell (Regenerativne alkalne gorivne ćelije);	rGO	– Redukovani grafen oksid;
CE	– Constant-electrode (Konstantna elektroda);	ACMO	– Amorphous/crystalline layered manganese oxide (Amorfni slojeviti mangan oksid);
CG	– Constant-gas (Konstantni gas);	CMCO	– Ce doped Co-Mn oxide (Co-Mn oksid sa inkorporiranim Ce);
LSV	– Linearna skenirajuća voltometrija;	LKMO	– Potassium-substituted LaMnO ₃ perovskite oxide microcubes (LaMnO ₃ mikrokočke sa izmenjenim kalijumom);
CV	– Ciklična voltometrija;		Oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes (Višezidne ugljenične nanotube funkcionalizovane kiseonikom);
RDE	– Rotating disc electrode (Rotirajuća disk elektroda);	MWCNTs-Ox	– Ni foam (Ni pena);
RRDE	– Rotating ring-disc electrode (Rotirajuća prsten-disk elektroda);	NF	– Open circuit potential (Potencijal otvorenog kola);
EIS	– Elektrohemijska impedansna spektroskopija;	OCP	– X-ray photoelectron spectroscopy (Rendgenska fotoelektronska spektroskopija);
K-L	– Kutečki-Levič;	XPS	– International union of pure and applied chemistry (Međunarodna unija čiste i primenjene hemije);
TA	– Tafelova analiza;	IUPAC	– Strong metal-support interaction (Snažna interakcija između metala i nosača);
TEM	– Transmisiona elektronska mikroskopija;	SMSI	–
SEM	– Skenirajuća elektronska mikroskopija;	NČ	– Nerđajući čelik.
EDS	– Energy dispersive X-ray analysis (Analiza disperzivnog rendgenskog zračenja);		
ISP-MS	– Masena spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom;		
XRD	– X-ray diffraction (Difrakcija X-zraka);		
BET	– Brunauer-Emmett-Teller;		
BJH	– Barrett-Joyner-Halenda Oxygen-evolving centers (Centri za izdvajanje kiseonika);		

Sadržaj

<i>Zahvalnica</i>	i
Rezime na srpskom.....	ii
Rezime na engleskom.....	iv
Lista simbola i skraćenica.....	vi
Sadržaj	viii
1. Uvod	1
2. Kratka istorija elektrohemijske	4
2.1. Istorija gorivnih ćelija.....	5
3. Teorijske osnove.....	6
3.1. Reakcija redukcije kiseonika	6
3.1.1. Mehanizmi redukcije kiseonika.....	6
3.2. Reakcija izdvajanja kiseonika	9
3.3. Gorivne ćelije	11
3.3.1. Alkalne gorivne ćelije.....	12
3.3.2. Tipovi elektrolita u alkalnim gorivnim ćelijama	13
3.3.3. Regenerativne alkalne gorivne ćelije (R-AFC)	14
3.4. Metode ispitivanja elektrokatalitičkih sposobnosti katalizatora.....	15
4. Pregled literature.....	22
4.1. Katalizatori bazirani na oksidima mangana.....	22
4.2. Katalizatori bazirani na oksidima nikla	23
4.3. Katalizatori bazirani na oksidima titanijuma.....	25
4.4. Stabilnost katalizatora na bazi oksida prelaznih metala	26
5. Cilj doktorske disertacije	30
6. Eksperimentalni deo	31
6.1. Sinteza i karakterizacija katalizatora (prvi set katalizatora).....	31
6.2. Sinteza katalizatora dopiranih azotom (drugi set katalizatora)	31
6.3. Elektrohemijsko ispitivanje katalizatora	32
7. Rezultati.....	34
7.1. Karakterizacija katalizatora	34
7.1.1. Karakterizacija prvog seta sintetisanih katalizatora	34
7.1.2. Karakterizacija drugog seta sintetisanih katalizatora	37
7.2. Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja	43
7.3. Kataliza reakcije redukcije kiseonika	53
7.3.1. Komercijalni Pt/C.....	53

7.3.2. Oksidi Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO	54
7.3.3. Oksidi Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO dekorisani Pt-nanočesticama.....	56
7.3.4. Oksidi Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO dekorisani PtNi-nanočesticama.....	58
7.3.5. Segregacija legure platine i nikla.....	60
7.3.6. Oksid Mn_2O_3-NiO	61
7.3.7. Oksidi Mn_2O_3-NiO dopiran azotom	62
7.3.8. Oksidi $Mn_2O_3-NiO-N$ dekorisani nanočesticama Pt	64
7.3.9. Oksidi $Mn_2O_3-NiO-N$ dekorisani nanočesticama Ni.....	66
7.3.10. Oksidi $Mn_2O_3-NiO-N$ dekorisani nanočesticama PtNi	68
7.4. Kataliza reakcije izdvajanja kiseonika	70
7.4.1. Komercijalni Pt/C i IrO_2	71
7.4.2. Oksidi NiO, Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO	71
7.4.3. Oksidi Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO dekorisani nanočesticama Pt	72
7.4.4. Oksidi Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO dekorisani nanočesticama PtNi	73
7.4.5. Oksid Mn_2O_3-NiO	74
7.4.6. Oksidi Mn_2O_3-NiO dopiran azotom	75
7.4.7. Oksidi $Mn_2O_3-NiO-N$ dekorisani nanočesticama Pt	76
7.4.8. Oksidi $Mn_2O_3-NiO-N$ dekorisani nanočesticama Ni.....	77
7.4.9. Oksidi $Mn_2O_3-NiO-N$ dekorisani nanočesticama PtNi	78
7.5. EIS ispitivanja.....	80
7.6. Ispitivanje stabilnosti.....	83
7.6.1. Reakcija redukcije kiseonika	83
7.6.2. Reakcija izdvajanja kiseonika	85
7.7. Procena bifunkcionalnih performansi katalizatora	87
8. Zaključak	91
9. Literatura	93
10. Biografija autora	103
11. Prilozi.....	108
Izjava o autorstvu.....	108
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	109
Izjava o korišćenju.....	110

1. Uvod

Ubrzani razvoj industrije i tehnologije u 20. i 21. veku doveo je do sve većih potreba čovečanstva za energijom. One se trenutno u glavnom zadovoljavaju sagorevanjem fosilnih goriva. Međutim, kako je količina fosilnih goriva ograničena, a potrebe su svakim danom sve veće, postoji potreba za razvojem novih sekundarnih izvora električne energije koji će biti jeftini, laki za konstrukciju i održavanje i ekološki prihvatljivi. Naime, pored toga što je na Zemlji količina fosilnih goriva konačna, njihovom eksploatacijom i sagorevanjem se u okolinu oslobađa veliki broj štetnih materija koje utiču na celokupni živi svet na planeti. Prema nekim podacima sa sajta <https://www.theworldcounts.com/>, u trenutku pisanja ove disertacije, na planeti je ostalo dovoljno fosilnih goriva za približno 45 godina, ne uzimajući u obzir neminovna povećanja potrošnje energije u budućnosti. Sa druge strane, uz adekvatnu tehnologiju, alternativni izvori energije kao što su energija Sunca, vode ili energija vetra, mogu obezbediti konstantno snabdevanje čovečanstva energijom uz minimalni uticaj na životnu sredinu. Primera radi, iako količina energije koja dopire sa Sunca do Zemlje varira u zavisnosti od doba dana i godišnjih doba, prosečna vrednost koja stigne do Zemlje u svakoj sekundi iznosi oko $3,8 \times 10^{26}$ J po sekundi [1,2]. Ova vrednost se naziva *teorijski potencijal* i predstavlja ukupnu vrednost solarne energije koju Zemlja dobija od svoje zvezde. Pored toga definišu se još i *iskoristivi* i *tehnički* potencijal čija je vrednost znatno manja. Razlog ovome je što, između ostalog, većina solarne energije koja dospe do planete pada i biva absorbovana od strane Zemljinih okeana, i kao takva ne može se dalje koristiti ili je njeno prikupljanje teško i neisplativo. Međutim, uzimajući u obzir da su trenutne godišnje potrebe čovečanstva oko 7×10^{20} J [3], jasno je da je Sunce jedan od obećavajućih primarnih izvora energije budućnosti koji bi u velikoj meri mogao da zadovolji trenutne a i buduće globalne potrebe.

Kako bi snabdevanje energijom iz primarnih obnovljivih izvora (Sunce, voda, vetar) bilo konstantno i ekonomski održivo, njih je potrebno upariti sa određenim sekundarnim izvorom energije. Naime, kao što je već rečeno, energija koja dopire sa Sunca kao i uostalom energija vetra variraju u zavisnosti od doba dana ili od godišnjeg doba. Napajanje Sunčevom energijom nije moguće npr. u toku noći, te je višak energije akumulirane u toku dana potrebno adekvatno uskladištiti kako bi se zadovoljile potrebe kada je primarni izvor nedostupan. Rešenje ovog problema se može potražiti u elektrohemijским uređajima za skladištenje energije kao što su baterije i superkondenzatori [4–6]. Superkondenzatori npr. mogu skladištiti veliku količinu električne energije, međutim, njihov nedostatak se između ostalog ogleda i u tome što uskladištenu energiju oslobađaju veoma brzo. Baterije sa druge strane mogu da uskladište nešto manju količinu energije koju po potrebi otpuštaju u dužem vremenskom intervalu. Glavni nedostatak litijum-jonskih baterija koje su trenutno najzastupljenije ogleda se u komplikovanom procesu proizvodnje koji uključuje upotrebu lako zapaljivih organskih elektrolita. Drugi nedostatak je poprilično mala količina litijuma na Zemlji koja ne bi mogla da zadovolji trenutne potrebe čovečanstva ukoliko bi počela još masovnija upotreba u npr. automobilskoj i drugim industrijama. Takođe, postavlja se i pitanje upotrebe celokupne zalihe litijuma samo za proizvodnju baterija. Naime, postoji koncept nuklearnih fuzionih elektran koje bi u budućnosti bile korišćene za snabdevanje električnom energijom. U ovim elektranama litijum bi se koristio za dobijanje tritijuma, elementa koji sa deuterijumom direktno učestvuje u fuziji i proizvodnji energije [7].

Kao još jedna od alternativa ekonomiji baziranoj na fosilnim gorivima je tzv. "*vodonična ekonomija*" [8–10]. Ukratko, ovaj pristup podrazumeva korišćenje energije iz obnovljivih izvora kao što su sunčeva i energija vetra, koja se potom u procesu elektrolize vode konvertuje i skladišti u obliku vodonika (H_2). Ovaj gas se zatim može transportovati i po potrebi ponovo konvertovati u električnu ili neki drugi oblik energije (mehaničku, toplotnu itd.). Postoji veliki broj metoda za dobijanje vodonika [11], ali vredi napomenuti da, za razliku od ostalih metoda, elektroliza vode omogućuje

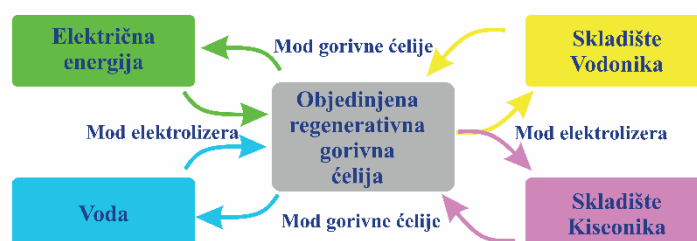
dobijanje vodonika najveće čistoće (tzv. zelenog vodonika) bez neželjene emisije štetnih čestica u okolinu. Uređaji koji dalje konvertuju vodonik u električnu energiju nazivaju se **gorivne ćelije**. Prednosti ove tehnologije se ogledaju u smanjenju zagađenja životne sredine jer se kao primarni izvori energije koriste obnovljivi izvori, a kao medijum za skladištenje energije se koristi vodonik. Pored toga, još jedna od prednosti gorivnih ćelija u odnosu na baterije i superkondenzatore je ta što će gorivna ćelija raditi sve dok ima dotok goriva dok se baterije i superkondenzatori moraju puniti pre svake upotrebe. Gorivne ćelije se zapravo mogu posmatrati kao male "fabrike" jer kao i klasične fabrike rade sve dok ima konstantnog dotoka sirovina (u ovom slučaju goriva) i konstanto izbacuju finalni proizvod (električnu struju i vodu).

Kao što je već rečeno, u samom srcu "vodonične ekonomije" se nalazi treći oblik elektrohemijskih uređaja za skladištenje i konverziju energije, gorivne ćelije. Gorivne ćelije su elektrohemijski sistemi u kojima se hemijska energija reaktanata konvertuje u električnu energiju [12]. Postoji više podvrsta gorivnih ćelija kao što su PEM (eng. Proton Exchange Membrane), alkalne, DMFC (eng. Direct Methanol Fuel Cell), gorivne ćelije sa čvrstim elektrolitom (eng. Solid state fuel cell) i druge. Ova disertacija će se primarno baviti alkalnim gorivnim ćelijama.

Kod alkalnih gorivnih ćelija električna energija se dobija u procesu hemijskog "sagorevanja" vodonika u prisustvu oksidansa (kiseonika). Proizvod ove reakcije, pored električne energije, je još i voda što ovaj pristup čini apsolutno ekološki prihvatljivim. Treba imati na umu da sagorevanje vodonika ne podrazumeva sagorevanje u klasičnom smislu kada je gorivo u direktnom kontaktu sa oksidacionim sredstvom (kao kod sagorevanja fosilnih goriva npr.) već se kod gorivnih ćelija ove dve reakcije (oksidacija goriva i redukcija oksidacionog sredstva) dešavaju na dve prostorno razdvojene elektrode. Ovo omogućava da se konverzija energije iz jednog oblika u drugi odigrava sa mnogo većom efikasnošću. Takođe, prostorna razdvojenost elektroda omogućava konstrukciju gorivnih ćelija bez pokretnih delova što doprinosi stabilnosti, pouzdanosti i nečujnom radu ovakvih sistema.



a)



b)

Slika 1.1.1 a) Koncept vodonične energije kada energija iz primarnog izvora biva u procesu elektrolize konvertovana u vodonik i kiseonik i nakon toga u gorivnoj ćeliji konvertovana ponovo u električnu energiju i b) koncept vodonične energije sa objedinjenom regenerativnom gorivnom ćelijom kada se proizvodnja električne energije i vode i proizvodnja goriva i oksidacionog sredstva odigravaju na fizički istim elektrodama.

Na Sliku 1.1.1 a) šematski je prikazan koncept vodonične ekonomije kod koga je proizvodnja vodonika iz obnovljivih izvora prostorno odvojena od procesa njegovog pretvaranja u električnu energiju u gorivnim ćelijama. Naime, ovakav pristup podrazumeva upotrebu dva odvojena uređaja, elektrolizera i gorivne ćelije. Drugi pristup prikazan na Slici 1.1.1 b) je korišćene samo jednog uređaja koji bi u suštini objedinio dva prethodno pomenuta i bio u mogućnosti da po potrebi menja režim rada između elektrolizera i gorivne ćelije.

Ukoliko je moguće promeniti smer reakcije u gorivnoj ćeliji, tj. da umesto utroška goriva (vodonika) i oksidacionog sredstva (kiseonika), gorivna ćelija radi tako da troši vodu a proizvodi vodonik i kiseonik (*režim elektrolize*) tada se takva gorivna ćelija naziva **objedinjena regenerativna gorivna ćelija**. Za razliku od uređaja prikazanog na Slici 1.1.1 a) koji zapravo predstavlja regenerativnu gorivnu ćeliju koja radi u diskretnom režimu i sastoji se od dve odvojene jedinice, elektrolizera i gorivne ćelije, uređaj sa Slike 1.1.1 b) predstavlja objedinjenu gorivnu ćeliju koja koristi isti par elektroda za elektrolizu i proizvodnju struje [13]. Ukoliko bi takva gorivna ćelija bila konstruisana a sama konstrukcija ekonomski isplativa, takav sistem bi potpuno promenio globalnu scenu kada je u pitanju snabdevanje energijom. Naime, uparivanjem regenerativne gorivne ćelije sa npr. solarnom energijom kao primarnim izvorom energije, moguće je konstruisati hipotetički sistem u kome bi se energija akumulirala u obliku vodonika kada ima dovoljno sunčeve svetlosti. Tada bi se gorivna ćelija napajala vodom i u režimu elektrolizera proizvodila vodonik i kiseonik. Sa druge strane, kada nema dovoljno sunčeve svetlosti, npr. u toku noći, gorivna ćelija bi koristila uskladišteni vodonik i kiseonik kako bi proizvodila električnu struju i vodu. Ovakva ili slična postavka omogućava veliku autonomiju pojedinačnih grupa od globalne mreže snabdevanja električnom energijom jer omogućava da npr. jedno ili više domaćinstava instalira sistem solarnih panela i gorivnih ćelija i da samo proizvodi i skladišti energiju za svoje potrebe.

Postoji više problema koji trenutno koče širu globalnu implementaciju ovakvih sistema počev od same konstrukcije regenerativnih gorivnih ćelija pa sve do katalizatora koji bi se koristili za elektrokatalizu svake od reakcija koja se dešava na elektrodama jedne takve gorivne ćelije. Ipak, ideja je veoma primamljiva i ne čudi sto se sve više naučnika u svetu bavi sintezom i testiranjem elektrokatalizatora koji bi bili primenjivani u ovakvim sistemima.

2. Kratka istorija elektrohemije

Elektrohemija je grana fizičke hemije koja se bavi proučavanjem hemijski procesa u kondenzovanim sistemima. Poznato je da pod uticajem spoljašnjih činilaca može doći do razdvajanja naelektrisanja unutra atoma ili molekula na negativni elektron i pozitivni ostatak (jon). Razdvajanje naelektrisanja predstavlja hemijsku promenu jer dolazi do promene hemijskih i termodinamičkih osobina elektroneutralnih atoma ili molekula prilikom njihovog prelaska u jone. Pored toga, razdvajanje naelektrisanja predstavlja i fizičku promenu jer dolazi do pojave razlike električnih potencijala a usmereni tok naelektrisanih čestica dovodi do pojave električne struje [14].

Iako se elektrohemija razvijala uporedo sa razvojem fizike i hemije, kao početak i prelomni trenutak se u glavnom smatra otkriće tzv. Voltinog stuba od strane italijanskog naučnika Alesandra Volte (Alessandro Volta, 1745 - 1827) 1800. godine. Volta je svoj stub dizajnirao kao odgovor na prethodno otkriće Galvania (Luigi Galvani, 1737 - 1798) koji je izvodio eksperimente sa žabama obešenim o bakarne kuke. Galvani je primetio da se pri dodiru gvozdеноm polugom javlja grčenje mišića slično dejstvu elektriciteta i svoj pronalazak je objasnio postojanjem „životnog elektriciteta“. Volta je analizirajući eksperimente svog kolege dizajnirao prvi stabilni izvor struje od naizmenično poređanih pločica cinka i srebra razdvojenih tkaninom natopljenom slanim rastvorom. U njegovu čast ovakva baterija je nazvana Voltin stub. Na ovaj način Volta je dokazao da su izvor elektriciteta zapravo hemijske reakcije a ne „životni elektricitet“ kako je tvrdio Galvani.

Nakon konstrukcije Voltinog stuba usledio je niz novih otkrića od kojih se izdvajaju eksperimenti Faradeja (Michael Faraday, 1791 - 1867) 1833. godine kada je otkrio da količinu elektriciteta koju oslobodi 1g vodonika oslobodi i 8g kiseonika, 35,5g hlora i ove mase nazvao hemijskim ekvivalentima. Faradej je takođe i uveo pojam jona kao nosioca elektriciteta kroz elektrolit, ne znajući njihovo poreklo i prirodu.

1853. godine Helmholtz (Herman Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1812 - 1894) objavljuje prvi model dvojnog električnog sloja koji njemu u čast biva nazvan Helmholtzov model.

1859. godine je otkriven prvi olovni akumulator od strane francuskog fizičara Plantea (Gaston Plante, 1834 - 1889).

1874. godine Stoney (George Johnstone Stoney, 1826 - 1911) je odredio osnovnu jedinicu naelektrisanja $e = 3 \cdot 10^{-10}$ elektronskih jedinica i izložio atomsku teoriju elektriciteta.

1899. godine Helmholtz daje jednačinu koja povezuje rad, toplotu i entropiju prilikom pretvaranja električne energije u hemijsku, sličnu onoj koju je pre njega objavio Gibbs (Josiah Willard Gibbs, 1839 - 1903). Ova jednačina, koja se naziva Gibbs-Helmholtzova jednačina predstavlja osnovu elektrohemijske termodinamike.

Iste godine, 1899., Nernts (Walter Hermann Nernst, 1864 - 1941) daje jednačinu ravnotežnog elektrodnog potencijala.

1904. Nernst postavlja osnove difuzione kontrole elektrohemijskih reakcija što predstavlja početak razvoja elektrohemijske kinetike.

1905. godine Tafel (Julius Tafel, 1862 - 1918) pronalazi linearnu vezu između logaritma gustine struje i elektronskog potencijala kod izdvajanja vodonika.

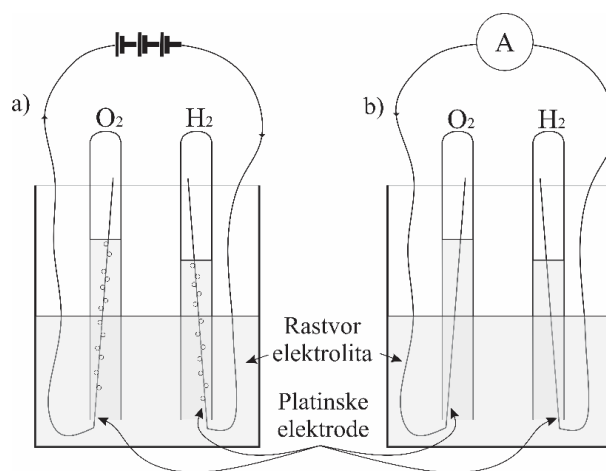
Godine 1910. Gaj (Louis Georges Gouy, 1854 - 1926) i Čapman (David Leonard Chapman, 1869 - 1958) nezavisno daju teoriju dvojnog električnog sloja koja je njima u čast nazvane Gaj-Čapmanov model dvojnog sloja.

1924. godine Oto Stern (Oto Stern, 1888 - 1969) objedinjuje modele Helmholtca i Gaj-Čepmana u novi model dvojnog električnog sloja.

Više o istoriji elektrohemije kao grane fizičke hemije može se pronaći u odgovarajućoj literaturi [14,15].

2.1. Istorija gorivnih ćelija

Istorija gorivnih ćelija počinje sa ser Vilijamom Gruvom (sir William Robert Grove, 1811 - 1896) 1839. godine i njegovim "gasnim voltinim elementom". Njegov eksperiment je veoma ličio na onaj prikazan na Slici 2.1.1. Naime, u prvom delu eksperimenta, Gruve je na dve platinske elektrode uronjene u elektrolit a hermetički zatvorene u dva suda (Slika 2.1.1a) doveo određeni napon i primetio da dolazi do izdvajanja vodonika i kiseonika. Nakon toga je umesto izvora u kolu povezo ampermetar (Slika 2.1.1b) i na njemu registrovao malu struju. Ovo je bio dokaz da gasna baterija radi! Problem sa ovakvom konstrukcijom ogleda se u velikoj količini elektrolita koja razdvaja dve elektrode te je zbog toga otpor elektrolita veliki. Sa druge strane, kontaktna površina između gasa, elektrode i elektrolita je veoma mala što takođe doprinosi neefikasnosti ovakvog uređaja [16,17].



Slika 2.1.1. Osnovni princip rada gorivne ćelije a) kada je ćelija vezana na izvor i b) kada je umesto izvora vezan ampermetar. Ilustracija adaptirana iz [16]

Uprkos sporadičnim pokušajima da se optimizuje konstrukcija, gorivne ćelije svoj prvi veći napredak doživljavaju tek između 1937. i 1950. godine kada Francis Bejkon (Francis Thomas Bacon, 1904 - 1992) konstruiše svoju gorivnu ćeliju sa snagom od oko 6 kW. Na osnovu njegovih patenata Dženeral Motors (General Motors) razvija prve gorivne ćelije sa polimernom membranom (eng. PEM – Proton Exchange Membrane) i alkalne gorivne ćelije koje su bile korišćene u NASA-inim svemirskim programima Gemini i Apollo. U Apollo programu gorivne ćelije su korišćene za napajanje skoro svega u šatlovima, od sistema za održavanje života astronauta, preko komunikacionih sistema pa sve do sistema za navigaciju.

Iako su gorivne ćelije korišćene za NASA-ine svemirske programe još od 60-ih godina prošlog veka, svoj prvi proboj u zemaljskim transportnim sistemima doživljavaju tek krajem 20. i početkom 21. veka. Od tada pa do danas napravljen je veliki broj prototipova podmornica, autobusa i automobila koji koriste gorivne ćelije kao glavni izvor pogonske energije. Toyota je jedna od kompanija koja prednjači u proizvodnji automobila sa PEM gorivnim ćelijama. Međutim, zbog slabo razvijene mreže stanica za punjenje automobila vodonikom, ovakvi automobili trenutno su zastupljeni samo u Japanu i pojedinim delovima Severne Amerike.

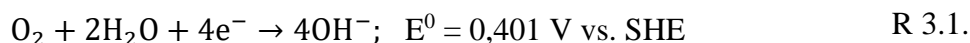
3. Teorijske osnove

3.1. Reakcija redukcije kiseonika

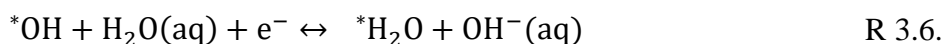
Reakcija redukcije kiseonika (RRK, eng. Oxygen Reduction Reaction - ORR) je jedna od najvažnijih reakcija u elektrohemijским uređajima. Mnogi elektrohemijski uređaji za konverziju energije svoj rad upravo zasnivaju na ovoj reakciji i zbog toga ne čudi što je RRK jedna od najistraživanijih reakcija u elektrohemiji. U RRK, molekularni kiseonik se elektrohemijski redukuje u prisustvu četiri protona i četiri elektrona do vode, što je praćeno generisanjem električne energije. Ovo je multi-elektronski proces i kao takav koristi se i za modeliranje i objašnjavanje raznih drugih elektrohemijskih reakcija. Iako tačan mehanizam redukcije kiseonika nije još uvek poznat sa sigurnošću, generalno je prihvaćeno da se ovaj proces može odigravati preko tzv. dvo- i četvoro-elektronskog mehanizma.

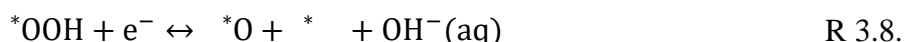
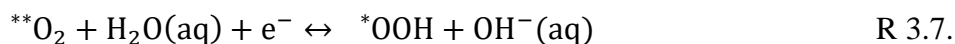
3.1.1. Mehanizmi redukcije kiseonika

Četvoro-elektronski mehanizam redukcije kiseonika na površini katalizatora predstavlja kinetički povoljniji mehanizam redukcije i on se u alkalnoj sredini može predstaviti jednačinom R 3.1.:



Reakcija R 3.1. predstavlja ukupnu reakciju redukcije kiseonika četvoro-elektronskim mehanizmom. Ipak, reakcioni put uključuje niz intermedijarnih stanja. Na površini monokristala platine, Pt(111), kiseonik prvo biva adsorbovan na površini katalizatora (R 3.2.). Nakon toga postoje dva moguća mehanizma redukcije. Prvi mehanizam je tzv. disocijativni mehanizam (R 3.3. – R 3.6.) kada $^{**}\text{O}_2$ disosuje na dva $^*\text{O}$ (R 3.3.) vezana za dva aktivna mesta na katalizatoru (označena sa *) [18]. Nakon toga, kiseonik biva redukovano u prisustvu $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ iz rastvora i sa jednim e^- formira $^*\text{OH}$ i solvatisani $\text{OH}^-(\text{aq})$ jon (R 3.4.). $^*\text{OH}$ koji je vezan za aktivno mesto na katalizatoru se zatim može direktno rastvoriti u vodi u prisustvu jednog e^- (R 3.5.) ili jedno-elektronskom redukcijom u prisustvu $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ (R 3.6.) [18]. Drugi mehanizam (R 3.7.-R 3.8.) je takozvani asocijativni mehanizam koji ne uključuje disocijaciju kiseonika [18,19]. Tada je adsorbovani molekularni kiseonik $^{**}\text{O}_2$ redukovano do $^{**}\text{OOH}$ uz pomoć $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ i jednog elektrona (R 3.7.). $^{**}\text{OOH}$ predstavlja prekursor za cepanje O-O veze koja se dešava u sledećem koraku (R 3.8.) u prisustvu jednog e^- [18].



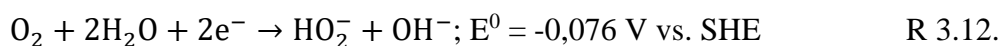


Vredi napomenuti da u opisana dva mehanizma reakcije redukcije kiseonika učestvuje voda koja se nalazi u tečnom stanju te da su svi koraci u ovoj reakciji zavisni od potencijala. Međutim, u sistemu voda se može naći i u hemisorbovanom obliku, $^*\text{H}_2\text{O}$, i neki od autora predlažu treći mehanizam u kome upravo učestvuje hemisorbovana voda (R 3.9.-R 3.11.) [18].

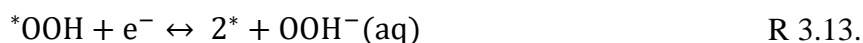


U ovom slučaju u reakcijama učestvuju samo adsorbovane vrste bez prenosa e^- pa ovi koraci ne zavise od potencijala. Struji doprinose samo koraci R 3.5. i R 3.6. (rastvaranje $^*\text{OH}$).

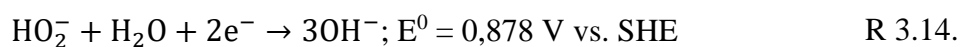
Dvo-elektronski mehanizam redukcije kiseonika može se predstaviti jednačinom R 3.12.:



On zapravo predstavlja alternativu četvoro-elektronskom mehanizmu i od njega se razlikuje po tome što se u ovom slučaju $^{**}\text{OOH}$ koji nastaje u reakcijama R 3.7. i R 3.9. direktno rastvara u vodi do peroksidnog jona (R 3.13.):



Ovako formiran peroksidni jon se zatim može ili dalje redukovati (R 3.14.) ili biti desorbovan sa površine (R 3.15.):



Katalizator koji se trenutno najviše koristi kako bi se ubrzala reakcija redukcije kiseonika četvoro-elektronskim mehanizmom, uprkos veoma visokoj ceni, je platina [20]. Međutim, i pored široke primene, platina ima određenih mana koje ograničavaju njenu komercijalnu upotrebu. Naime, termodinamički potencijal na kome se odigrava reakcija redukcije kiseonika u odnosu na normalnu vodoničnu elektrodu iznosi 1.23 V. Na tako visokim potencijalima metalni katalizatori podležu oksidaciji te površina elektrode nije više sastavljena samo do čistog metala već i od njegovog oksida. Tako je površina Pt elektrode zapravo smeša Pt i PtO što izaziva smanjenje potencijala otvorenog kola sa teorijskih 1.23 V na neku nižu vrednost koja zavisi od odnosa Pt:PtO. Sa druge strane, katalitička sposobnost platine veoma zavisi od energije adsorpcije O_2 , energije disocijacije O-O veze i energije vezivanja OH^- jona za površinu metala.

Drugo potencijalno objašnjenje postojanje ovako visokog nadnapona (0,2 V i više) u odnosu na termodinamički potencijal (1.23 V vs. RHE) može se tražiti u tzv. kinetičkom blokiranju aktivnih centara. Naime, poznato je da u je kiseloj sredini površina katalizatora pokrivena hemisorbovanim kiseoničnim vrstama (što se može zaključiti iz prethodno izloženih mehanizama reakcije redukcije kiseonika) i da je adsorpcija kiseonika vrlo verovatno odlučujući stupanj reakcije. Na potencijalima koji su bitni za rad gorivne ćelije, u kiseloj sredini, OH_{ad} je dominantni blokator aktivnih centara. Zbog toga, veoma je bitno obezbediti što veći broj aktivnih centara na površini katalizatora prilikom dizajniranja i sinteze kako bi se ovaj uticaj donekle smanjio. Drugo potencijalno rešenje je smanjenje jačine veze adsorbovanih kiseoničnih vrsta što bi takođe dovelo do smanjenja uticaja blokatora [21].

Vredi napomenuti i da postojanje parazitskih reakcija koje se mogu dešavati paralelno sa reakcijom redukcije kiseonika može dovesti do smanjenja potencijala otvorenog kola, što je 1962. godine uočio Hoare [21,22]. On je primetio smanjenje potencijala otvorenog kola od približno 0,2 V u odnosu na termodinamički potencijal platinske elektrode uronjene u kiseli elektrolit, što je objašnjeno formiranjem adsorbovanog kiseonik O_{ad} ili hidroksila OH_{ad} iz disosovane vode.

Pri normalnim uslovima rada u gorivnim ćelijama, nanočestice platine mogu formirati aglomerate koji se mogu odvojiti od površine elektrode, te na taj način može doći do smanjenja elektrohemijske aktivne površine. Takođe, cikliranje ćelije može dovesti do oksidacije platine i do stvaranja jona Pt^{2+} , što pak dovodi do rastvaranja Pt u elektrolitu [23]. Rastvoreni joni Pt se mogu ponovo deponovati na nanočestice metalne Pt što dovodi do formiranja velikih čestica u procesu koji je poznat kao Ostwald-ovo sazrevanje [23–25]. Ovo takođe dovodi do smanjenja elektrohemijske aktivne površine i samim tim smanjenja performansi same ćelije.

Kako bi prevazišli probleme koje sa sobom nosi upotreba platine, istraživači su poslednjih godina svoju pažnju uglavnom usmerili ka niklu (Ni) kada je reč o katalizi reakcije redukcije kiseonika. Ni je metal koji je u istoj grupi kao i platina, ali je veoma dostupniji i zastupljeniji u prirodi [26]. Pokazalo se da katalizatori na bazi nikla ispoljavaju afinitet ka površinskoj adsorpciji O_2 što je jedan od ključnih koraka prilikom redukcije kiseonika.

Pored nanočestica koje su uglavnom aktivne za ispitivanu elektrohemijsku reakciju, prilikom dizajniranja katalizatora često se koriste i materijali koji služe kao nosači (podloge) aktivnih nanočestica. Poslednjih decenija veliku pažnju istraživača privukli su katalizatori bazirani na ugljeniku (ugljenični katalizatori). Ugljenik je element koji je veoma zastupljen u prirodi, lako dobavljiv i veoma jeftin. Sa druge strane, ugljenični materijali poseduju veoma veliku specifičnu površinu (naročito grafen) što ih čini skoro idealnim nosačima nanočestica katalizatora. Velika specifična površina i poroznost omogućavaju veoma dobar kontakt između elektrolita, gasa i katalizatora (tzv. kontakt tri faze) što je jedan od preduslova za efikasan rad gorivnih ćelija. Pored toga, ugljenik ima odličnu provodljivost što omogućava neometani transport elektrona između elektrode i metalnog dela električnog kola [27]. Međutim, ugljenični nosači aktivnih nanočestica koji se koriste pri dizajniranju katalizatora mogu trpeti oksidaciju u uslovima rada u gorivnoj ćeliji što može dovesti do gubitka performansi ćelije [28]. Oksidacija ugljenika je uglavnom zanemarljiva pri potencijalima koji su manji od 0,9 V vs. RHE, ali se može javiti prilikom paljenja i gašenja ćelije ili pri potencijalima otvorenog kola. U slučajevima regenerativnih gorivnih ćelija koje moraju raditi i na potencijalima razlaganja vode ovaj fenomen je još izraženiji. Korozija ugljenika može dovesti do smanjenja električne provodljivosti, promena u strukturi površine, odvajanje čestica sa površine elektrode ili kolaps porozne strukture materijala [23,28–31]. Neke studije su čak pokazale da nanočestice Pt mogu katalisati oksidaciju ugljenika čak i pri potencijalima nižim od 1 V vs. RHE [23,28]. Takođe vredno napomenuti da se mehanizam korozije ugljenika razlikuje u kiseloj i baznoj sredini, te da je gubitak performansi izraženiji kod ćelija sa kiselim elektrolitom. U kiselim sredinama je primećeno da se na površini ugljeničnih podloga formiraju oksidi ugljenika koji mogu dovesti do

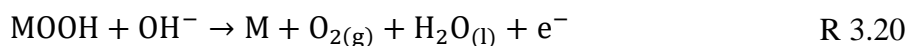
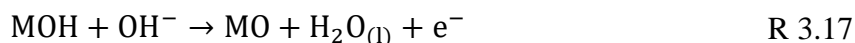
povećanog „kvašenja“ elektrode što olakšava migraciju jona i povećava kapacitet dvojnog električnog sloja [23,32,33]. Sa druge strane, u alkalnim sredinama hidroksil radikal izaziva oksidaciju ugljenika što slabi $\pi - \pi$ interakcije između grafitnih slojeva, što pak dovodi do toga da površina postaje hidrofилna i da se na kraju rastvori u elektrolitu [23,33].

Potencijalno rešenje pomenutih problema naučnici su našli u upotrebi oksida prelaznih metala koji se mogu sintetisati sa prilično velikom specifičnom površinom, a koji se ne mogu tako lako dalje oksidovati što ih čini prilično stabilnim nosačima aktivnih nanočestica. Pored toga, i sami su često aktivni za katalizu ispitivanih reakcija, što dodatno poboljšava performanse katalizatora.

3.2. Reakcija izdvajanja kiseonika

Prilikom elektrohemijske elektrolize vode na elektrodama elektrolizera se odigravaju dve reakcije. Na površini katode se odigrava reakcija redukcije (izdvajanja) vodonika dok se na površini anode odigrava reakcija oksidacije (izdvajanja) kiseonika (RIK). Druga od pomenutih reakcija je generalno sporija od reakcije izdvajanja vodonika i u kinetičkom smislu predstavlja ograničavajući stupanj prilikom elektrolize vode.

Reakcija izdvajanja kiseonika je takođe jedan multi-elektronski proces, kao i reakcija redukcije kiseonika, koji se zasniva na prenosu četiri elektrona/protona i u kiseljoj, ali i u alkalnoj sredini [19,34]. U kiseljoj sredini molekuli H_2O bivaju oksidovani uz oslobađanje $H^+ + e^-$ para i molekularnog kiseonika, dok se u alkalnoj sredini OH^- oksiduje na površini katalizatora do H_2O i O_2 uz istovremeno oslobađanje e^- . Proces izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini može biti predstavljen reakcijama R 3.16 - R 3.20. Kiseonik može biti proizveden ili direktno iz dva MO para (M - metal, R 3.18) ili formiranjem MOOH (R 3.19) koji se dalje raspada do kiseonika (R 3.20) [35].



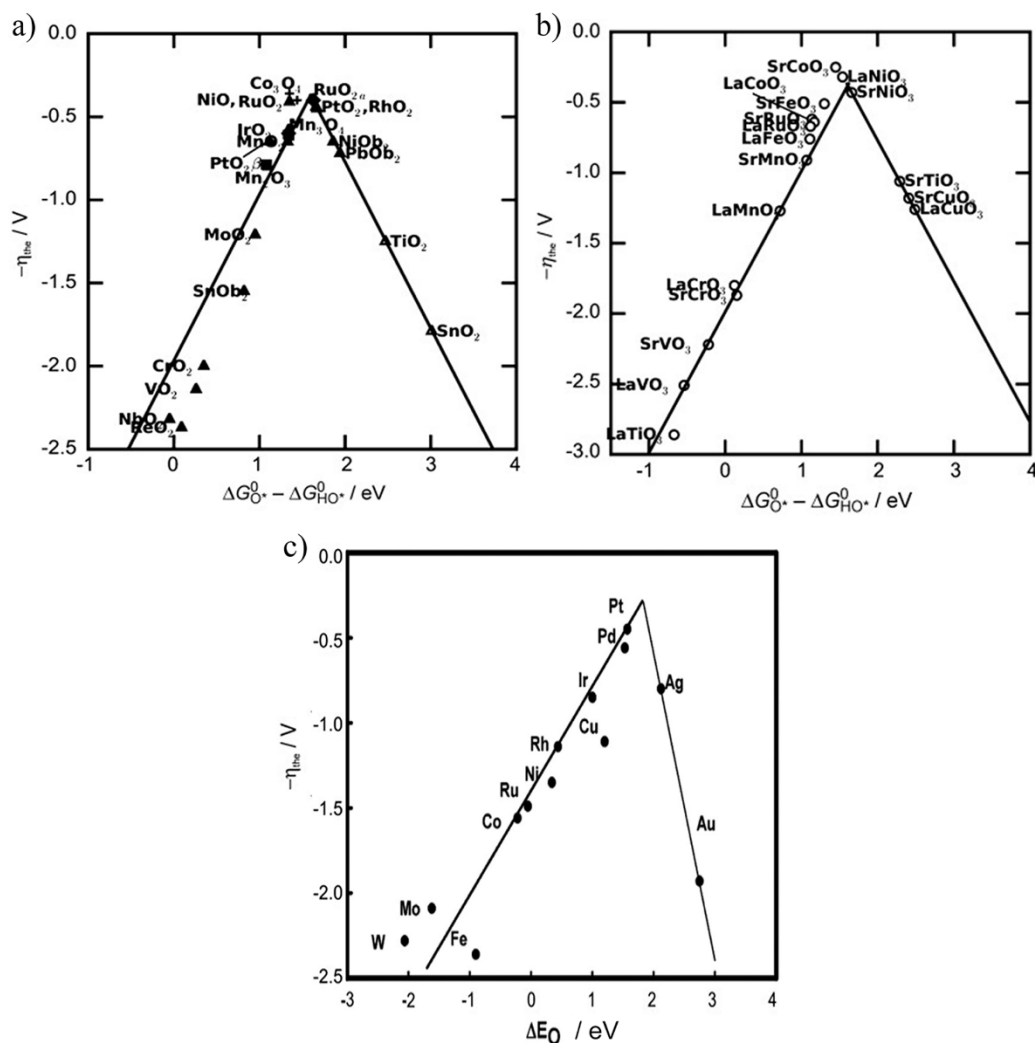
Izdvajanje kiseonika je jedna od najbitnijih reakcija u elektrohemiji te zbog toga naučnici već decenijama unazad pokušavaju da optimizuju katalizatore koji se koriste za ubrzavanje ove reakcije. Pored toga, elektroliza vode je jedan od načina dobijanja vodonika izuzetno velike čistoće a bez štetnog uticaja po životnu sredinu (naravno, ako se za dobijanje električne energije koja se koristi u procesu elektrolize koristi neki obnovljivi primarni izvor energije), te je optimizacija katalizatora reakcije izdvajanja kiseonika od još većeg značaja u pogledu razvoja novih, „zelenih“ alternativnih izvora energije u budućnosti.

Kada je reč o katalizi reakcije izdvajanja kiseonika, trenutno se najboljim katalizatorima ove reakcije smatraju rutenijum (Ru), iridijum (Ir) i njihovi oksidi [36,37]. Međutim, kao i u slučaju platine, visoka cena i mala prirodna zastupljenost dovela je do potrebe za alternativnim katalizatorima sa istim ili sličnim osobinama. Zbog toga se u novije vreme sve veći značaj pridaje istraživanju katalizatora baziranih na prelaznim metalima (TM od eng. Transition Metal) i njihovih oksida (TMO od eng. Transition Metal Oxide) koji su u prošlosti pokazali obećavajuće performanse tokom teorijskih razmatranja i eksperimentalnih studija [38]. Kao što je već rečeno, na potencijalima na

kojima se odigrava izdvajanje kiseonika, na čistim metalima, uvek postoji i oksidacija samih metala i prevlačenje površine katalizatora tankim filmom oksida tog metala. Oksidacija površine čistog metala smanjuje njegove katalitičke sposobnosti i u slučaju reakcije izdvajanja kiseonika, što kod oksida nije slučaj jer se oni ne mogu lako dalje oksidovati [39]. Prelazni metali i njihovi oksidi mogu sami biti korišćeni kao katalizatori ili mogu biti upareni sa nekim plemenitim metalom kojem bi služili kao podloga. Takođe, više prelaznih metala i/ili njihovih oksida može biti kombinovano kako bi se dobila smeša dva ili više metala i/ili oksida. Ovakve smeše uglavnom imaju bolju provodljivost od prostih TM ili TMO [40]. Prisustvo različitih oksidacionih stanja i njihova sposobnost da se dobro mešaju/kombinuju sa drugim materijalima omogućuje dobre performanse ove grupe materijala i za katalizu reakcije redukcije kiseonika. Imajući ovo na umu, a uz činjenicu da je cena ovih metala znatno niža od cene plemenitih metala zbog njihove veće zastupljenosti u prirodi, ova grupa materijala se čini znatno primamljivom kada je reč o sintezi i primeni novih bifunkcionalnih.

Kako su tema ove doktorske disertacije katalizatori bazirani na oksidima mangana, nikla i titanijuma, u nastavku će biti dat kratak pregled prednosti ovih materijala za primenu u regenerativnim gorivnim ćelijama.

Na Slici 3.2.1 su prikazani trendovi aktivnosti ka katalizi reakcije izdvajanja kiseonika za različite binarne i perovskitne okside [41] kao i trend zavisnosti aktivnosti nekih metala ka katalizi reakcije redukcije kiseonika [19] u zavisnosti od energije vezivanja kiseoničnih intermedijera za površinu katalizatora. Kako se može videti sa Slike 3.2.1 (c), Pt (111) se nalazi pri samom vrhu tzv. vulkanske krive što objašnjava dobre performanse platine u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika. Kada je reč o reakcije izdvajanja kiseonika, sa Slike 3.2.1(a) i (b) jasno je uočljivo da se pri samom vrhu krive nalaze jedinjenja iridijuma i rutenijuma, ali i neki od oksida platine koji teorijski mogu biti dobri katalizatori ove reakcije. Imajući ovo u vidu, prilikom dizajniranja i optimizacije novih katalizatora treba težiti ka tome da energija vezivanja kiseoničnih intermedijera bude bar malo manja od one koja je potrebna platini u slučaju redukcije kiseonika ili oksidima i jedinjenjima iridijuma i rutenijuma u slučaju izdvajanja kiseonika. Teorijski, katalizatori sa manjom energijom vezivanja intermedijera, tj. oni koji slabije vezuju intermedijerne vrste imaju veću aktivnost ka katalizi posmatrane reakcije.



Slika 3.2.1 a) i b) Zavisnost aktivnosti oksida i perovskita prelaznih metala ka katalizi reakcije izdvajanja kiseonika i c) zavisnost aktivnosti nekih prelaznih metala ka katalizi reakcije redukcije kiseonika u alkalnoj sredini. a) i b) Preuzeto i uz saglasnost adaptirano iz [41], c) preuzeto i uz saglasnost adaptirano iz [19].

3.3. Gorivne ćelije

Kao što je već bilo reči, gorivne ćelije su sistemi koji hemijsku energiju reaktanata pretvaraju u električnu energiju. Prednost njihove primene u odnosu na druge sisteme za konverziju energije ogleda se u njihovoj efikasnosti koja je znatno veća u odnosu na motore sa unutrašnjim sagorevanjem ili sisteme sa turbinama. Naime, maksimalna efikasnost kojom toplotna energija u nekom sistemu može biti pretvorena u korisni rad definiše se Karnoovim limitom koji proizilazi iz Karnoove teoreme (Nicolas Leonard Sadi Carnot, 1796 - 1832). Po ovoj teoremi, maksimalna efikasnost toplotne mašine koja radi između dva rezervoara, toplog (TP) i hladnog (HL), može se predstaviti kao $(T_{TP} - T_{HL})/T_{TP}$, gde je T temperatura. Imajući ovo u vidu, lako je pokazati da recimo parna turbina koja radi na 400 °C (675 K) i vodom koja iz nje izlazi na 50 °C (325 K) ima efikasnost od približno 52%. Sa druge strane, dobro je poznato da se gorivne ćelije ne pokoravaju Karnoovoj teoremi, te da, kada ne bi postojali ireverzibilni gubici u smislu aktivacionih gubitaka, unutrašnje struje i prelaska goriva iz anodnog u katodni deo, omskih gubitaka i gubitaka izazvanih transportom mase, gorivne ćelije bi

teorijski mogle raditi sa efikasnošću od 100%. Takođe, prednost gorivnih ćelija je i ta što efikasnost sistema ne zavisi od njegove veličine, već mali sistemi mogu biti podjednako efikasni kao i veliki. Ostale prednosti gorivnih ćelija ogledaju se u relativnoj jednostavnosti njihovog dizajna bez pokretnih delova, maloj ili nultoj emisiji štetnih gasova i tihom i nečujnom radu. Sa druge strane, glavni nedostatak gorivnih ćelija koji se u principu odnosi na sve podtipove je cena.

Kako postoji više podtipova gorivnih ćelija, a teorijsko pojašnjenje svakoga od njih prevazilazi okvire ove doktorske disertacije, u nastavku će biti izloženi teorijski aspekti alkalnih i regenerativnih alkalnih gorivnih ćelija kojima se ova disertacija i bavi. Za više informacija o načinu rada i prednostima ostalih tipova gorivnih ćelija autor preporučuje reference [12,16,17,42,43]

3.3.1. Alkalne gorivne ćelije

Među različitim tipovima gorivnih ćelija, alkalne gorivne ćelije se izdvajaju kao one sa najvećom efikasnošću. Kinetika reakcije redukcije kiseonika je znatno brža u alkalnoj sredini u odnosu na kiselu, što alkalne gorivne ćelije čini izuzetno primamljivim za određene primene.

Princip rada alkalnih gorivnih ćelija zasnovan je na dvema reakcijama: oksidaciji vodonika koja se odigrava na anodi i redukciji kiseonika koja se dešava na katodi. Kod ovog tipa gorivnih ćelija ukupna reakcija na osnovu koje se proizvodi električna struja može se predstaviti kao:



dok su reakcije na svakoj od elektroda redom:



oksidacija vodonika na anodi, i:



redukcija kiseonika na katodi.

Kao što i samo ime govori, elektrolit u ovim ćelijama je neki alkalni rastvor. Najviše se koriste vodeni rastvori natrijum hidroksida (NaOH) i kalijum hidroksida (KOH) zbog njihove niske cene i velike rastvorljivosti. Ipak treba napomenuti da je rastvorljivost kalijum hidroksida nešto veća od NaOH, te se kao elektrolit primarno koristi KOH.

Alkalne gorivne ćelije imaju nekoliko prednosti naspram ostalih pod tipova gorivnih ćelija. Ranije je bilo pomenuto da su jedan od razloga što gorivne ćelije ne mogu dostići teorijsku efikasnost od 100% i aktivacioni gubici koji se javljaju kao posledica postojanja kontinualne izmene elektrona između elektrode i elektrolita. Naime, crtanjem grafika zavisnosti nadnapona od logaritma gustine struje dobijaju se Tafelovi dijagrami na kojima većina vrednosti nadnapona može biti određena kao:

$$\Delta E_{\text{act}} = A \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad 3.1$$

Iz gornje jednakosti proizilazi da konstanta A ima veću vrednost za sporije elektrohemijske reakcije dok konstanta j_0 ima veće vrednosti za brže reakcije. Gustina struje j_0 se naziva **gustina struje izmene** i može se smatrati onom gustinom struje pri kojoj nadnapon počinje da se razlikuje od nule. Kako bi bolje razumeli gustinu struje izmene možemo posmatrati reakciju na katodi (R 3.23.) alkalne gorivne ćelije. Moglo bi se pretpostaviti da se pri nultoj gustini struje ne odigrava nikakva reakcija; međutim, to nije tačno. U stvari, reakcija se sve vreme odigrava, ali se u isto vreme odigrava i reakcija u suprotnom smeru. Zbog toga, kao što je već rečeno, postoji konstanta izmena elektrona između elektrode i elektrolita. Jasno je da veća vrednost gustine struje izmene znači da je površina „aktivnija“

i da je veća verovatnoća za protok struje u određenom pravcu. Na početku reakcije mi zapravo samo pomeramo ravnotežu u određenom smeru, ne započinje se novi proces. Zbog toga je izuzetno bitno da se prilikom odabira katalizatora odabere onaj sa sto većom vrednošću gustine struje izmene za određeni sistem. U slučaju alkalnih gorivnih ćelija, njihova prva bitnija prednost ogleda se upravo u tome što su kod ovog tipa ćelija aktivacioni gubici generalno manji u odnosu na ćelije sa kiselim elektrolitom. Ovo omogućava alkalnim ćelijama da imaju radni potencijal od oko 0,875 V što je dosta više od npr. PEM ćelija.

Druga prednost alkalnih gorivnih ćelija ogleda se u ceni njihove konstrukcije. Kalijum hidroksid je jedna od najjeftinijih supstanci pa je cene elektrolita kod ovih ćelija znatno manja u odnosu na ostale pod tipove. Takođe, elektrode alkalne gorivne ćelije, i to naročito katoda, mogu biti konstruisane od nekog materijala koji ne sadrži plemenite metale, što u mnogome utiče na konačnu cenu samog sistema.

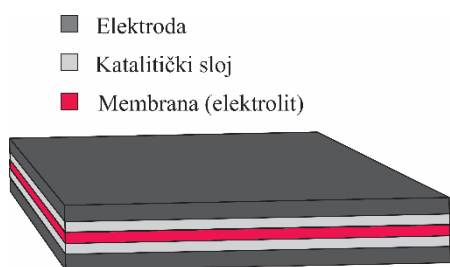
Na kraju treba naglasiti da, iako su alkalne gorivne ćelije poprilično kompleksni sistemi, one su ipak u određenoj meri lakše za konstrukciju od nekih drugih tipova gorivnih ćelija. Jedan od velikih problema kod npr. PEM ćelija ogleda se rešavanju problema vode koja nastaje kao finalni problem reakcije i njenog odvođenja iz sistema kako bi se sprečila blokada aktivnosti katalizatora, što kod alkalnih ćelija nije slučaj.

Jedan od glavnih problema prilikom konstrukcije gorivne ćelije, pa i alkalne gorivne ćelije, je odabir katalizator za katalizu reakcije redukcije kiseonika (R 3.23.). Naime, od gore pomenutih reakcija koje se odigravaju na elektrodama gorivne ćelije (i regenerativne gorivne ćelije), reakcija redukcije kiseonika je veoma spora reakcija i u kinetičkom smislu predstavlja ograničavajući stupanj u radu gorivne ćelije.

3.3.2. Tipovi elektrolita u alkalnim gorivnim ćelijama

Postoji više tipova elektrolita koji se mogu koristiti u alkalnim gorivnim ćelijama, te se na taj način razlikuje i nekoliko pod tipova ovih sistema.

Prvi pod tip alkalnih gorivnih ćelija u odnosu na vrstu elektrolita su ćelije sa mobilnim elektrolitom. Kod ovih ćelija elektrolit je najčešće vodeni rastvor KOH koji se posebnim pumpa sve vreme pumpa u i iz ćelije. Prednost ovakvog sistema je konstantan dotok svežeg elektrolita u ćeliju što sprečava „trovanje“ sistema ugljen dioksidom iz vazduha koji može reagovati sa kalijum hidroksidom. U toj reakciji nastaje kalijum karbonat i dolazi do smanjenja koncentracije OH⁻ jona koji bivaju zamenjeni CO₃²⁻ jonima što utiče na performanse same ćelije. Glavni nedostatak ovih sistema ogleda se u njihovoj složenoj konstrukciji koja zahteva primenu pumpi za elektrolit što povećava cenu samog sistema, a dodatne cevi za cirkulaciju elektrolita povećavaju verovatnoću da u nekom delu sistema dođe do curenja elektrolita.



Slika 3.3.1. Šematski prikaz MEA.

Drugi pod tip alkalnih gorivnih ćelija su ćelije sa statičkim elektrolitom. Elektrode su u ćeliji razdvojene jonski-provodnom membranom koja poseduje veliku poroznost ali i veliku mehaničku jačinu. Membrana ima ulogu elektrolita i omogućava transfer jona (u slučaju alkalnih gorivnih ćelija transportuju se OH⁻ joni), a sprečava transfer elektrona. Ovakav sklop od dve elektrode razdvojene membranom se naziva **membransko elektrodni sklop** ili skraćeno **MEA** (engl. MEA – Membrane Electrode Assembly). Šematski prikaz jednog standardne MEA dat je na Slici 3.3.1. Za razliku od sistema sa

mobilmim elektrolitom, u ovim sistemima se mora koristiti čist kiseonik na katodnoj strani jer bi korišćenje vazduha vrlo brzo dovelo do trovanja elektrolita ugljen dioksidom. Pri tome je zamena elektrolita dosta komplikovanija u odnosu na ćelije sa mobilnim elektrolitom. Vodonik na anodnoj strani ćelije mehanički pomaže u odvođenju proizvedene vode, kao i kod prethodnog pod tipa ovih ćelija, tako što višak gasa koji se ne iskoristi u ćeliji isušuje elektrodu i višak vode u gasovitom obliku zajedno sa vodonikom napušta ćeliju.

3.3.3. Regenerativne alkalne gorivne ćelije (R-AFC)

Kao što je već rečeno, pod terminom "alkalna gorivna ćelija" podrazumeva se uređaj koji se napaja vodonikom i kiseonikom i na račun njihove hemijske energije proizvodi vodu i električnu struju. Ovaj režim rada ćelije se naziva *režim gorivne ćelije* ili engleski *fuel cell mode*. Ukoliko je u ćeliji moguće odigravanje reakcija u suprotnom smeru, tj. moguća je elektroliza vode i proizvodnja vodonika i kiseonika na račun električne struje, tada se ovaj režim naziva *režim elektrolizera*. Ćelije kod kojih je moguće proizvoljno menjati režim rada između režima gorivne ćelije i režima elektrolizera nazivaju se **regenerativne gorivne ćelije** (eng. RFC –Regenerative Fuel Cell).

Kada regenerativna alkalna gorivna ćelija (eng. R-AFC – Regenerative Alkaline Fuel Cell) radi u režimu elektrolizera, električna struja koja se dovodi do ćelije se koristi za disocijaciju vode na vodonik i kiseonik. Ovi gasovi se zatim skladište u određenim rezervoarima kako bi se kasnije vratili u ćeliju kada ova radi u režimu gorivne ćelije i proizvodi električnu struju. Prednost ovakvog sistema je njegova potpuna autonomija ukoliko bi bio uparen recimo sa solarnom ili energijom vetra, jer bi energija iz ovih primarnih izvora bila skladištena u obliku goriva (vodonika) kada postoji dotok iz primarnog izvora. U slučaju kada nema dotoka iz primarnog izvora ili on nije konstantan, vodonik se može konvertovati nazad u električnu energiju te na taj način obezbediti konstantnost u snabdevanju.

Regenerativne gorivne ćelije se mogu podeliti na dva pod tipa, diskretne i objedinjene regenerativne gorivne ćelije [13,42]. Diskretne regenerativne gorivne ćelije, ili gorivne ćelije koje rade u diskretnom režimu su oni sistemi kod koji se sastoje od dve posebne jedinice od kojih jedna ima ulogu elektrolizera, a druga ulogu gorivne ćelije. Pored toga, potrebno je da sistem sadrži i rezervoare za skladištenje gasova i kontrolni sistem. Korišćenje ovakvih sistema ima prednost u odnosu na korišćenje svake njegove jedinice zasebno (gorivne ćelije, elektrolizera i rezervoara gasova) jer se integracijom svih komponenti u jedan sistem obezbeđuje samostalnost i nezavisnost u funkcionisanja. Ovakvi sistemi predstavljaju veoma dobru alternativu baterijama. Druga prednost ovih sistema je što omogućavaju optimalnu konstrukciju kako gorivne ćelije tako i elektrolizera jer se procesi elektrolize i proizvodnje električne energije odvijaju na različitim elektrodama.

Drugi pod tip regenerativnih gorivnih ćelija su objedinjene regenerativne gorivne ćelije (Slika 3.3.2.) kod kojih se proces elektrolize vode i proces proizvodnje energije odigrava na istim fizičkim elektrodama. One predstavljaju jedan pravi bifunkcionalni sistem jer je kod njih zaista moguće odvijanje reverzibilnih reakcija na elektrodama. Njihova prednost u odnosu na diskretne regenerativne gorivne ćelije je ta što se koristi samo jedan elektrohemijski sistem. Izazov prilikom dizajna i konstrukcije je odabir pogodnih katalizatora za katalizu reakcija na anodi i katodi. Naime, potrebno je da odabrani katalizatori imaju dobre elektrokatalitičke osobine za katalizu reakcije oksidacije i redukcije vodonika na anodi i redukcije i oksidacije kiseonika na katodi. Cilj prilikom odabira bifunkcionalnog katalizatora je dostići performanse svakog od uređaja posebno (gorivne ćelije i elektrolizera) sa ćelijom koja proizvoljno radi u bilo kojem od dva režima. Ukoliko bi se u tome uspelo, konstrukcijom ovakve ćelije bi se značajno smanjili troškovi proizvodnje u odnosu na diskretne regenerativne gorivne ćelije jer su objedinjene gorivne ćelije dosta jednostavnije za

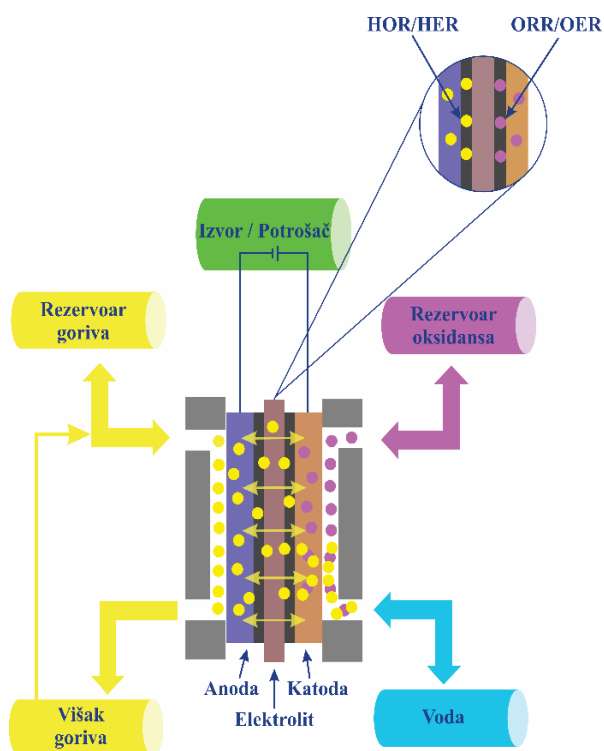
konstrukciju i zauzimaju manje prostora pa bi samim tim njihova implementacija u svakodnevni život bila dosta olakšana.

Objedinjene regenerativne gorivne ćelije se prema reakcionim parovima koji se odigravaju na elektrodi mogu podeliti na ćelije sa konstantnim elektrodama (eng. Constant-electrode - CE) i ćelije sa konstantnim gasom na elektrodi (eng. Constant-Gas - CG). Naime, kod ćelija sa konstantnim elektrodama, na svakoj od elektroda se odigrava ista elektrohemijska reakcija, oksidacija ili redukcija, bez obzira u kom režimu ćelija radi. To znači da je fizički ista elektroda ili anoda ili katoda i u slučaju rada ćelije u režimu gorivne ćelije ali i u režimu elektrolizera. Kod regenerativnih alkalnih gorivnih ćelija koje rade u CE režimu na anodi se odigravaju reakcije oksidacije vodonika u režimu gorivne ćelije i oksidacije (izdvajanja) kiseonika u režimu elektrolizera, dok se na katodi u režimu gorivne ćelije odigrava reakcija redukcije kiseonika a u režimu elektrolizera reakcija izdvajanja vodonika. Razdvajanje reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika na dve različite elektrode pruža veću fleksibilnost prilikom dizajniranja elektroda i gasno-difuzionih slojeva što omogućava povećanje efikasnosti ćelije. Međutim, širi opseg potencijala u kojem rade elektrode prilikom promene režima rada može dovesti do ubrzane degradacije elektrodnih materijala, a postoji i realan problem mešanja H_2 i O_2 prilikom promene režima rada ćelije.

Sa druge strane, kod ćelija koje rade u režimu konstantnog gasa na elektrodi, na jednoj od elektroda se odigravaju reakcije redukcije i izdvajanja kiseonika, dok se na drugoj elektrodi odigravaju reakcije oksidacije i izdvajanja vodonika kada ćelija radi u režimu gorivne ćelije ili u režimu elektrolizera, respektivno. Ovakav režim rada ćelije sprečava mešanje gasova na elektrodama što omogućava bržu promenu iz režima gorivne ćelije u režim elektrolizera, i obrnuto. Glavni problem prilikom rada ćelije u CG režimu ogleda se u tome što su RRK i RIK, kao što je već bilo reči, ograničavajuće reakcije u kinetičkom smislu u gorivnim ćelijama i elektrolizerima, respektivno, a u ovom slučaju se odigravaju na fizički istoj elektrodi, što doprinosi ukupnom smanjenju efikasnosti ćelije. Zbog toga je razvoj bifunkcionalnih katalizatora za katalizu RRK i RIK od vitalnog značaja, bez obzira na režim rada ćelije [44].

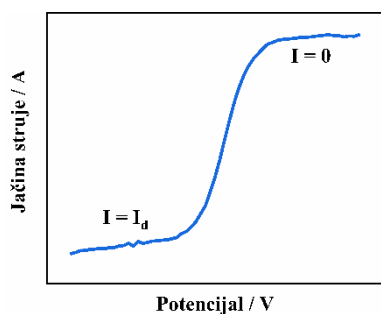
3.4. Metode ispitivanja elektrokatalitičkih sposobnosti katalizatora

Elektrohemijska je grana fizičke hemije koja se bavi proučavanjem hemijskih promena u kondenzovanim sistemima koje su praćene prenosom naelektrisanja. Postoji veliki broj elektrohemijskih metoda koje se mogu koristiti za praćenje ovih promena. U nastavku će biti izložene teorijske osnove samo nekih od ovih metoda koje su korišćene u izradi ove doktorske disertacije. Za



Slika 3.3.2. Šematski prikaz principa rada jedne objedinjene regenerativne gorivne ćelije.

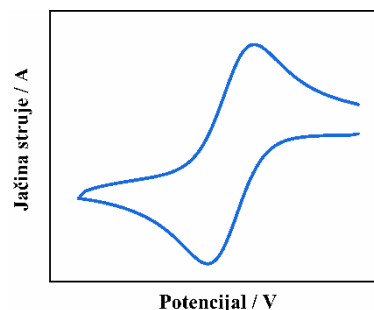
više informacija o ovim, ali i drugim elektrohemijским metodama autor savetuje konsultovanje odgovarajuće literature [14,15].



Slika 3.4.1. Metoda linearne skenirajuće voltometrije.

Linearna skenirajuća voltometrija (LSV) je metoda elektrohemije kod koje se potencijal linearno menja od neke polazne vrednosti pri kojoj se ne odigrava posmatrana reakcija, do krajnje vrednosti potencijala koja je u oblasti granične difuzione struje za posmatranu reakciju. Kao rezultat dobija se kriva struje u funkciji potencijala, *IE kriva*. Na Slici 3.4.1. je prikazan standardni izgled jedne IE krive. Gornji plato kada je jačina struje $I = 0$ odgovara potencijalima na kojima se ne odigrava posmatrana reakcija, dok donji plato odgovara graničnoj difuzionoj struji, $I = I_d$. Oblast između ova dva platoa u kojoj se struja linearno menja sa promenom potencijala predstavlja kinetičku oblast i iz parametara kao što su nagib i veličina ove oblasti se može dobiti vrlo jasna slika o sposobnosti materijala da katališe određenu elektrohemijску reakciju.

Ciklična voltometrija (CV) je metoda elektrohemije kod koje se nakon linearne promene potencijala (kao u slučaju LSV) potencijal linearno menja u suprotnom pravcu od početnog. Rezultat je *ciklovoltamogram* - struja u funkciji potencijala između dve granične vrednosti potencijala. Izgled jednog standardnog ciklovoltamograma prikazan je na Slici 3.4.2.



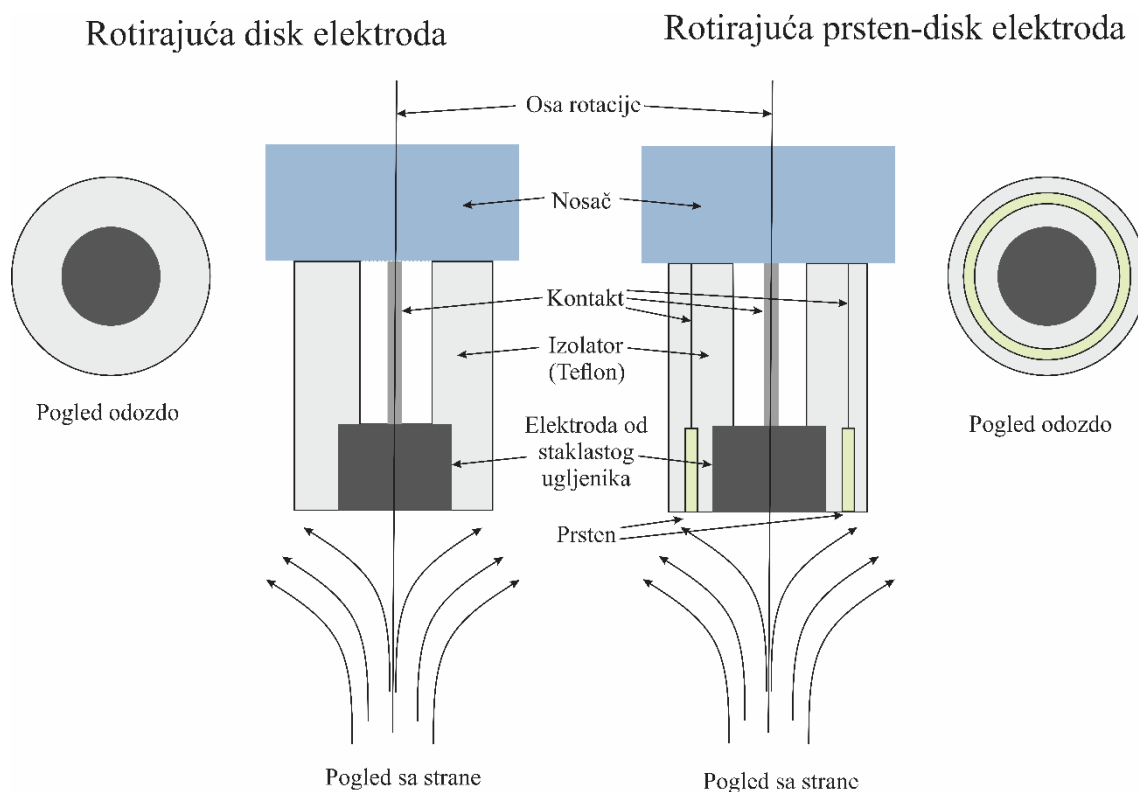
Slika 3.4.2. Metoda ciklične voltometrije.

LSV i CV spadaju u potenciodinamičke metode elektrohemije.

Hronoamperometrija i hronopotenciometrija su metode kod kojih se potencijal ili struja održavaju konstantnim dok se prati promena drugog parametra u vremenu. Potencijal ili struja koji se održavaju konstantnim se biraju na osnovu prethodno urađenih LSV ili CV eksperimenata i generalno vrednost je potrebno podesiti tako da odgovara oblasti u kojoj se odigrava posmatrana elektrohemijška reakcija. Kod hronoamperometrije konstantnim se održava potencijal a beleži se promena struje u vremena, i obrnuto u slučaju hronopotenciometrije. U odnosu na vrednost promene posmatranog parametra u vremenu za neki materijal se može reći da je ili stabilan ili nestabilan za katalizu posmatrane elektrohemijške reakcije.

Metoda rotirajuće disk elektrode (eng. **RDE** – Rotating Disc Electrode) spada u hidrodinamičke elektrohemijške metode i kao što samo ime govori, ova metoda zasnovana je na korišćenju radne elektrode u obliku diska (Slika 3.4.3). Elektroda je obično od staklastog ugljenika, obavijena nekim izolacionim materijalom (npr. teflon), i nalazi se na nosaču (rotatoru) koji može rotirati proizvoljnom brzinom. Prilikom izvođenja eksperimenata elektrolitu je izložen samo poprečni presek elektrode (u obliku diska). Rotiranjem elektrode proizvoljnom brzinom obezbeđuje se konvektivni transport mase do i od elektrode. Prednost ovakvog sistema je što veličina konvektivnog toka mase ka elektrodi prevazilazi brzinu proste difuzije reaktanata do elektrode, što opet dovodi do toga da je relativni doprinos transfera mase ukupnoj kinetici procesa mnogo manji nego u slučaju proste difuzije kod stacionarnih elektroda. S obzirom na malu rastvorljivost kiseonika u vodi, metoda rotirajućeg diska je od posebnog značaja pri ispitivanju aktivnosti katalizatora za reakciju redukcije kiseonika. Prilikom rotacije elektroda sve vreme „usisava“ elektrolit ka sebi što obezbeđuje konstantan dotok svežeg elektrolita bogatog rastvorenim kiseonikom (ili nekim drugim gasom), dok se proizvodi elektrodne reakcije konstantno uklanjaju sa površine diska. Dodatne informacije o procesu redukcije kiseonika mogu se dobiti analiziranjem ovih produkata elektrohemijške reakcije

dodavanjem još jedne elektrode u obliku prstena koja okružuje disk i tada se ova metoda naziva **metoda rotirajuće prsten-disk elektrode (RRDE – Rotating Ring-Disc Electrode)**. Dodatna, prsten elektroda omogućava proučavanje višestepenih procesa i procesa adsorpcije što u mnogome pomaže prilikom analize mehanizma redukcije kiseonika.



Slika 3.4.3 Šematski prikaz rotirajuće disk elektrode (levo) i rotirajuće prsteno-disk elektrode (desno).

Elektroaktivna površina (eng. **ECSA** - Electrochemical Active Surface Area) materijala predstavlja realnu površinu materijala koja je aktivna i u opštem slučaju se razlikuje od geometrijske površine elektrode s obzirom da površine čvrstih elektroda nisu idealno glatke [45]. Kako katalitički procesi koji se dešavaju na elektrodama zavise od realne površine (srazmerne broju aktivnih centara), to je poznavanje ove veličine od izuzetnog značaja za karakterizaciju katalitičkih sposobnosti određenog materijala .

Jedna od metoda kojom se može odrediti realna površina elektrode je ispitivanje **kapaciteta dvojnog električnog sloja**, C_{dl} . Dvojni električni sloj predstavlja sistem površinskih naelektrisanja koji se sastoji od naelektrisane površine elektrode sa jedne strane, i sloja adsorbovanih jona i dipola rastvarača sa druge strane [14]. Ovakav sistem se zapravo ponaša kao kondenzator koji ima svoj kapacitet i impedansu (kapacitivni otpor). Oblast potencijala u kojoj je punjenje/praznjenje dvojnog električnog sloja jedini elektrohemijski proces naziva se *oblast dvojnog električnog sloja*. Određivanje C_{dl} sastoji se u snimanju ciklovotamograma u ovoj oblasti pri različitim brzinama polarizacije elektrode te grafičkim prikazivanjem struja na sredini ciklovotamograma u funkciji brzine polarizacije [46–48]. Zavisnost je prava linija čiji nagib predstavlja kapacitet dvojnog električnog sloja po jednačini:

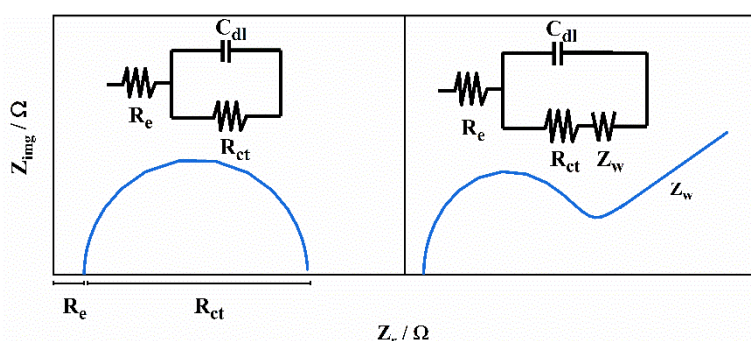
$$i = \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{dQ}{dE}\right) \cdot \left(\frac{dE}{dt}\right) = C \cdot v \quad 3.2.$$

Realna površina elektrode se može odrediti deljenjem dobijene vrednosti kapaciteta sa referentnom vrednošću kapaciteta po jedinici površine za dati materijal po jednačini:

$$ECSA = \frac{C}{C_{ref}} \quad 3.3.$$

Najveća poteškoća prilikom određivanja realne površine elektrode ovom metodom sastoji se u određivanju referentne vrednosti kapaciteta po jedinici površine za svaki od materijala. U literaturi se mogu naći različite vrednosti ovog parametra; u ovoj disertaciji će biti korišćena vrednost od $40 \mu\text{F cm}^{-2}$ po 1 cm^2 površine s obzirom da je ovo najčešća vrednost za rastvor KOH [49].

Elektrohemijska impedansna spektroskopija (EIS) je elektrohemijska metoda koja služi za određivanje vrednosti različitih otpora u ispitivanom električnom kolu, za određivanje brzine korozije, utvrđivanje reakcionih mehanizama, karakterizaciju površinskih filmova, itd. Kod ove metode radnoj elektrodi se nameće potencijal sinusoidalnog tipa, male amplitude, na različitim



Slika 3.4.4. Najkvistovi dijagrami.

frekvencijama koji osciluje oko određenog potencijala. Odgovor radne elektrode javlja se u vidu sinusoidalne struje fazno pomena u odnosu na nametnuti potencijal. Pomoću potencioštata sa fazno osetljivim detektorom beleži se amplituda struje i fazni ugao struje u odnosu na potencijal. Iz ovih podataka određuje se vrednost realne i imaginare komponente impedanse elektrode za svaku frekvenciju. Crtanjem grafika faznog ugla i logaritma modula impedanse u funkciji logaritma frekvencije dobija se Bodeov (Bode) dijagram, a grafičkim prikazivanjem imaginare impedanse u funkciji realne dobija se Najkvist-ov (Nyquist) dijagram. Pronalaženjem ekvivalentnog kola koje je najbolje usklađeno sa eksperimentalnim podacima mogu se odrediti pojedinačni otpori kola. Otpor elektrolita, R_e , može se očitati kao visokofrekventni presek sa realnom osom impedanse, a otpor prenosa naelektrisanja, R_{ct} , kao prečnik polukruga. Kapaciteta dvojnog električnog sloja, C_{dl} , se može odrediti na osnovu vrednosti frekvencije koja odgovara maksimumu na polukrugu i vrednosti otpora prenosa naelektrisanja kao:

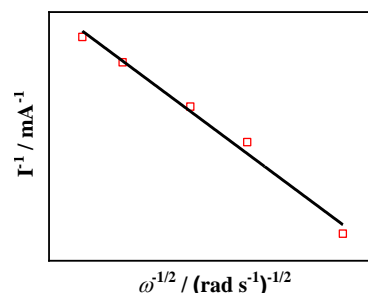
$$C_{dl} = \frac{1}{\omega R_{CT}} \quad 3.4.$$

Na Slici 3.4.4. je prikazan opšti izgled Najkvistovih dijagrama za dva najčešća slučaja koja se sreću prilikom elektrohemijskih merenja u tro-elektrodnoj ćeliji, kao i referentna kola koja odgovaraju određenom slučaju. Levo je prikazan slučaj kada ukupna impedansa sistema zavisi od otpora elektrolita, otpora prenosa naelektrisanja i od kapaciteta dvojnog električnog sloja, što odgovara slučaju kada je elektrohemijska reakcija kontrolisana samo prenosom naelektrisanja. Desno je prikazan slučaj kada se u ispitivanom sistemu pored prenosa naelektrisanja javlja i prenos mase pa se pored R_e , R_{ct} i C_{dl} javlja i tzv. Warburgova (Warburg) impedansa, Z_w .

Kutečki-Levič (eng. Koutecky-Levich) (**K-L**) analiza je metoda koja se koristi za određivanje broja razmenjenih elektrona u toku elementarnog stupnja posmatrane reakcije. Broj elektrona ovom metodom moguće je odrediti iz Kutečki-Levič jednačine:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_D} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B_L + \omega^{1/2}} \quad 3.5.$$

gde je i izmerena struja, i_k kinetička struja, i_D granična difuziona struja, $\omega^{1/2}$ brzina rotatora a B_L Levičeva konstanta koja iznosi $0,620nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C$ (n – broj elektrona, F – Faradejeva konstanta, A – površina elektrode, $D^{2/3}$ – difuzioni koeficijent u datom elektrolitu, $\nu^{-1/6}$ – kinematička viskoznost u datom elektrolitu, C – koncentracija rastvorenog kiseonika u datom elektrolitu). Crtanjem prave zavisnosti struje od recipročne vrednosti korena brzine rotacije, moguće je iz nagiba odrediti broj elektrona koji učestvuju u datoj reakciji. Važno je napomenuti da, iako je K-L analiza jedan od standardnih načina za određivanje broja elektrona razmenjenih u toku reakcije redukcije kiseonika, ova analiza je izvedena za jedno-elektronski transfer sa pratećom reakcijom prvog reda, i kao takva može dati rezultate koji nisu potpuno pouzdani u slučaju reakcija koje se odvijaju kroz više stupnjeva i uključuju intermedijere [50,51]. Dodatno, može se desiti da K-L analiza ne daje pouzdane rezultate u slučaju ako je elektroda porozna, grube površine [50], ili ako se, zbog modifikacije površine nanočesticama, realna površina elektrode razlikuje od geometrijske površine [51].



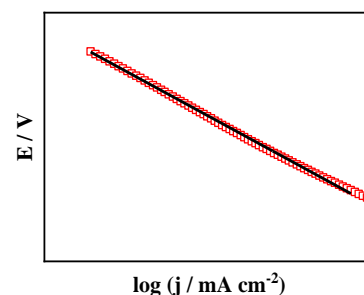
Slika 3.4.5. Kutečki-Levič analiza.

Tafelova analiza (TA) je metoda određivanja **Tafelovog nagiba**, b , jednog od bitnijih parametara za poređenje elektokatalitičkih osobina materijala. Ovaj parametar je moguće odrediti iz jednačine Tafelove prave (3.6.):

$$\eta = -\frac{2,3RT}{\beta nF} \log j_0 + \frac{2,3RT}{\beta nF} \log j \quad 3.6.$$

Iz ove jednačine se Tafelov nagib može predstaviti kao:

$$b = \frac{2,3RT}{\beta nF} \quad 3.7.$$



Slika 3.4.6. Tafelova analiza.

gde je n broj elektrona a β koeficijent simetrije. Ovako se iz nagiba Tafelove prave može, za poznati parametar n , odrediti koeficijent simetrije β , ili, ukoliko je n nepoznat, moguće je odrediti umnožak $n\beta$. Sam koeficijent simetrije β je jedna od bitnijih karakteristika elektrodne reakcije i predstavlja simetričnost potencijalne barijere za datu reakciju. U slučaju simetrične potencijalne barijere $\beta = 0$, dok se uslučajevima asimetričnih barijera vrednosti β približavaju nuli ili jedinici. Treba napomenuti da vrednosti ovog parametra najčešće ne odstupaju mnogo od 0,5, pa se u slučaju odsustva eksperimentalno određene tačne vrednosti približna procena zavisnosti struje od napona može računati sa vrednošću 0,5.

Prilikom određivanja vrednosti Tafelovih nagiba, u slučaju reakcije izdvajanja kiseonika, umesto potencijala na y-osi korišćene su vrednosti nadnapona, η , koji je računat kao izmereni potencijal umanjen za 1,23 V što predstavlja standardni način određivanja ovog parametra. Vredi još i napomenuti da je Tafelova analiza u slučaju obe ispitivane reakcije, i za sve testirane materijale, rađena u oblasti potencijala od potencijala početka reakcije do $\approx 70\%$ vrednosti potencijala na kome se dostiže granične difuzione struje pri određenoj brzini rotacije radne elektrode.

U ovoj doktorskoj disertaciji svi potencijali u rezultatima biće izraženi u odnosu na **Reverzibilnu vodoničnu elektrodu, RHE**, radi jednostavnijeg poređenja rezultata sa literaturom. Kako bi se potencijal u odnosu na referentnu elektrodu (za potrebe ove disertacije korišćena je Zasićena kalomelska elektroda) prebacio u odnosu na RHE, korišćena je sledeća jednačina:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E_{\text{SCE}}^0 + 0,059\text{pH} \quad 3.8.$$

gde je E_{SCE} izmereni potencijal u odnosu na zasićenu kalomelsu elektrodu, E_{SCE}^0 standardni potencijal zasićene kalomelske elektrode koji iznosi 0,242 V i pH je pH vrednost korišćenog elektrolita.

Više informacija o ovim ali i ostalim elektrohemijским metodama može se pronaći u odgovarajućoj literaturi [14,15].

Transmisiona (TEM) i skenirajuća (SEM) elektronska mikroskopija su metode koje služe za formiranje uvećane slike posmatranog objekta difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Povećanjem energije elektrona smanjuje se njihova De Brojjeva talasna dužina te se ovim metodama mogu posmatrati uzorci čija je veličina daleko ispod granica vidljivosti optičkim mikroskopom. Razlikujemo dva tipa elektronskih mikroskopa u zavisnosti od načina formiranja slike objekta. Kod transmisionog elektronskog mikroskopa lik se formira analizom elektronskog snopa propuštenog kroz objekat dok se kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa lik formira analizom reflektovanog snopa koji se programirano pomera po površini objekta. Ovim metodama se mogu dobiti razne informacije o topografiji i površinskom sastavu uzorka koje su od velikog značaja prilikom karakterizacije samih uzoraka [52].

Analiza disperzivnog rendgenskog zračenja (eng. Energy Dispersive X-ray analysis, EDS) je metoda koja se vrlo često kombinuje sa metodama elektronske mikroskopije, a omogućava analizu elemenata na površini ili blizu površine uzorka. Snop elektrona sa energijom 10-20 keV usmerava se na uzorak što dovodi do emisije karakterističnog X-zračenja, a tipična dubina prodiranja snopa elektrona u uzorak iznosi oko 2 μm . Na taj način može se analizirati elementarni sastav površine uzorka i raspodela elemenata po površini ukoliko se EDS vrši u tzv. skenirajućem režimu kada se zrak elektrona programirano pomera po površini uzorka. Prilikom snimanja EDS spektra posebno treba voditi računa o jačini snopa elektrona koji se koristi za detekciju elemenata. Naime, što je atomski broj elementa koji želimo detektovati veći, veći je i napon potreban za ubrzavanje elektrona potrebnih da se proizvede karakteristično X-zračenje. Sa druge strane, što je snop elektrona veće energije, veća je i dubina do koje on može prodreti u uzorak, te se na taj način mogu detektovati i ne samo elementi uzorka već i osnove (podloge, nosača) koji se koristi za postavljanje uzorka u mikroskop [53-55].

Masena spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ISP-MS, eng. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) predstavlja moćnu kombinaciju indukovano spregnute plazme i masene spektroskopije. Ova metoda objedinjuje pogodnosti visoke osetljivosti masene spektroskopije za detekciju jona sa visokotemperaturnom plazmom kao pogodnim jonizatorom. Uzorci se u jonizatoru prevode u jonski gas koji se zatim ubrzava i ulazi u maseni analizator u kome se razdvajanje jona vrši prema njihovom odnosu m/z (m predstavlja masu jona a z njegovo naelektrisanje) nakon čega se fokusiraju na detektor. Signal sa detektora se prevodi u električni impuls te se na taj način dobija maseni spektar uzorka. Glavene prednosti ove metode su, kao što je već rečeno, visoka osetljivost (mogu se detektovati elementi od 1 do 10 pg cm^{-3}) ali i široka dinamička oblast i velika brzina snimanja spektra [56].

Metoda difrakcije X-zračenja (eng. X-Ray Diffraction, XRD) ili metoda **rendgenske strukturne analize** je nedestruktivna metoda koja se primenjuje u analizi kristalnih struktura

materijala, njihovog hemijskog sastava i fizičkih osobina [57]. Metoda za analizu koristi difraktograme dobijene difrakcijom X-zraka sa kristalnih struktura a mogu se identifikovati strukture prisutne u materijalu na osnovu merenja uglova i intenziteta difraktovanih zraka. Na taj način se može odrediti raspodela gustine elektrona u kristalu i hemijski sastav materijala. Difraktorami se dobijaju usmeravanjem X-zraka na uzorak a beleži se intenzitet rasutih zraka u funkciji pravca rasejanja. Iz dobijenih difraktograma moguće je izvršiti identifikaciju uzorka poređenjem eksperimentalnih podataka sa bazom podataka.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) metoda. Teorijsku osnovu metode čini BET teorija koja teži da objasni fizičku adsorpciju molekula gasa na čvrstim površinama i služi kao osnova za određivanje specifične površine materijala. BET model pretpostavlja višeslojnu adsorpciju gasa po površini uzorka a obično se koristi neki inertni gas koji ne reaguje hemijski sa materijalom koji se ispituje. Najčešće se koristi adsorpciona izoterma azota na temperaturi ključanja od 77 K, međutim mogu se koristiti i drugi gasovi što omogućava određivanje specifične površine na različitim temperaturama. Treba napomenuti i da je specifična površina svojstvo materijala koje zavisi od gasa koji se koristi za njeno određivanje i poprečnog preseka molekula od kojih se on sastoji, te nema jednoznačno određenu vrednost već ona može da varira u zavisnosti od postavke eksperimenta [58,59].

4. Pregled literature

4.1. Katalizatori bazirani na oksidima mangana

Reakcija izdvajanja kiseonika se u prirodi odigrava na tzv. centrima za izdvajanje kiseonika (eng. OEC – Oxygen-Evolving Centers). Pronađeno je da su ovi centri kubične strukture sastavljeni od Mn_3CaO_4 klastera sa mono- μ -oxo mostom ka četvrtom Mn jonu [60]. Proračuni korišćenjem teorije gustine funkcionala (eng. DFT – Density Functional Theory) su pokazali da je svaki korak u reakciji izdvajanja kiseonika na ovim materijalima skoro termoneutralan što je jedan od preduslova za reverzibilnu katalizu [35,61]. Zbog toga, ali i zbog velike stabilnosti u radu, katalizatori bazirani na manganu su potencijalno vrlo interesantni kada je reč o bifunkcionalnim katalizatorima za redukciju/izdvajanje kiseonika.

Mosa je sa saradnicima ispitivao uticaj različitih temperatura kalcinacije prilikom sinteze materijala na performanse u pogledu katalize redukcije/izdvajanja kiseonika [62]. Oni su metodom inverzne micele sa mekim šablonom sintetisali veći broj cezijumom dopiranih mangan oksida (Cs-MnO_x) i nakon testiranja zaključili da je optimalna temperatura kalcinacije $450\text{ }^\circ\text{C}$. Njihov Cs.MnO_x -450 pokazao je najbolje rezultate u pogledu vrednosti Tafelovog nagiba (69 mV dec^{-1}) u uslovima redukcije kiseonika sa indikovanim četvero-elektronskim mehanizmom prema Kutečki-Levič analizi. Na potencijalima izdvajanja kiseonika, materijal je dostigao struju od 10 mA cm^{-2} na nadnaponu od $0,42\text{ V}$ sa Tafelovim nagibom od 100 mV dec^{-1} što pokazuje da se ovaj materijal može koristiti kao bifunkcionalan sa razumnom stabilnošću. Dobre katalitičke performanse materijala autori su pripisali kristalnoj strukturi sa vakancijama između gusto pakovanih nanokristala mangan oksida. Ovakvo pakovanje čestica dovodi do formiranja mezoporozne strukture.

He je sa kolegama koristio jednostavnu redoks metodu praćenu visoko temperaturnim tretmanom na $400\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi sintetisao MnO_x/CNT (eng. CNT – Carbon Nanotubes, ugljenične nanotube) [63]. MnO_x/CNT -400 je pokazao dobre katalitičke sposobnosti za katalizu reakcije redukcije kiseonika. Koristeći Kutečki-Levič metodu, autori su odredili da se u toku reakcije razmeni $3,6\text{ e}^-$ dok je dostignuta granična difuziona struja, j_d , na 1600 rpm iznosila oko 5 mA cm^{-2} . Kada je reč o katalizi izdvajanja kiseonika, MnO_x/CNT -400 dostigao je struju od 10 mA cm^{-2} na nadnaponu od $0,46\text{ V}$. Još je nađeno da ΔE vrednost (razlika potencijala na kome katalizator dostiže 10 mA cm^{-2} u režimu izdvajanja kiseonika, $E_{\text{RIK}, 10\text{ mA cm}^{-2}}$, i potencijala na kome dostiže 3 mA cm^{-2} pri redukciji kiseonika, $E_{\text{RRK}, 3\text{ mA cm}^{-2}}$) za ovaj materijal iznosi $0,92\text{ V}$, što ga čini relativno dobrim bifunkcionalnim katalizatorom. Poboljšanje performansi pripisano je povećanju broja Mn^{3+} jona zajedno sa povećanjem broja kiseoničnih vakancija dok je poboljšanje efekata vezivanja između MnO_2 i CNT potvrđeno DFT analizom.

Amorfni slojeviti mangan oksid koji su sintetisali Zhou i saradnici [64] dostigao je graničnu difuzioni gustinu struje od $4,9\text{ mA cm}^{-2}$ na 1600 rpm prilikom redukcije kiseonika sa malom vrednošću Tafelovog nagiba od $54,1\text{ mV dec}^{-1}$. Dalje je određeno da se u toku reakcije redukcije kiseonika razmeni $3,76\text{ e}^-$ što sugeriše da se reakcija odvija četvero-elektronskim mehanizmom. 10 mA cm^{-2} prilikom izdvajanja kiseonika dostignuto je na nadnapona od $0,407\text{ V}$ sa nešto višom vrednošću Tafelovog nagiba od $240,1\text{ mV dec}^{-1}$. Amorfna/kristalna struktura materijala optimizuje adsorpcionu energiju reaktanata i intermedijera, omogućava rekonstrukciju površine materijala pretvarajući je potencijalno u aktivniju strukturu.

Wang je sa saradnicima sintetisao Co-Mn oksid dopiran Ce pomoću jednostavne elektrodepozicije praćene kalcinacijom materijala [65] i testirao ga kao katalizator za reakciju izdvajanja kiseonika. DFT analizom je potvrđeno da tetraedarna struktura Co-Mn doprinosi sniženju

energetske barijere odlučujućeg stupnja reakcije i time doprinosi poboljšanju katalitičke aktivnosti materijala. Testiranjem u oblasti potencijala koja odgovara izdvajanju kiseonika, Wang i saradnici su pokazali da njihov materijal dostiže struju od 10 mA cm^{-2} na nadnaponu od $0,317 \text{ V}$ sa Tafelovim nagibom od 84.9 mV dec^{-1} .

Kako bi dalje poboljšali katalitičke osobine oksida mangana, Zhang je sa saradnicima sintetisao MnO_x na ugljeniku dopiranom azotom ($\text{MnO}_x @ \text{C-N}$) hidrotermalnom metodom [66] i testirao ga kao katalizator za redukciju kiseonika. Sintetisani materijal je dostigao graničnu difuzionu struju od oko $-5,5 \text{ mA cm}^{-2}$ na 1600 rpm . Kutečki-Levič analiza je indikovala izmenu $3.9 e^-$, tj. četvero-elektronski mehanizam redukcije kiseonika [67].

Nisko-temperaturna hidrotermalna metoda sa izmenom kalijuma je korišćena i od strane Kothe i saradnika kako bi sintetisali LaMnO_3 mikrokočke koje su zatim testirane kao katalizatori kiseoničnih reakcija u regenerativnim gorivnim ćelijama. U opsegu potencijala u kojem se odigrava redukcija kiseonika materijal je dostigao graničnu difuzionu struju od oko $4,5 \text{ mA cm}^{-2}$ na 1600 rpm sa Tafelovim nagibom od 84 mV dec^{-1} [68], dok je sa druge strane u opsegu potencijala oksidacije kiseonika dostigao struju od 10 mA cm^{-2} na nadnaponu od $0,43 \text{ V}$ sa Tafelovim nagibom od 98 mV dec^{-1} . Razlika ΔE je iznosila $0,89 \text{ V}$. Dobre katalitičke osobine i stabilnost materijala je pripisana postojanju kalijuma u perovskitnoj strukturi što je dovelo do formiranja većeg broja $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ Zener parova, što dalje dovodi do formiranja većeg broja kiseoničnih vakancija.

Shao je sa saradnicima pokušao kombinovanje dva oksida, Mn_2O_3 i NiO kako bi poboljšao katalitičke osobine mangan oksida. Prilikom sinteze Mn_2O_3 i NiO su kovalentno spojeni sa ugljeničnim tačkama (eng. CD – Carbon Dots) jednostavnom hemijskom reakcijom [69]. Ovako sintetisan materijal je pokazao dobre bifunkcionalne osobine dostižući graničnu difuzionu struju od oko 6 mA cm^{-2} sa izmenom $3.85 e^-$ u režimu redukcije kiseonika. Prilikom testiranja režima izdvajanja kiseonika struja od 10 mA cm^{-2} dostignuta je pri nadnaponu od $0,298 \text{ V}$ sa Tafelovim nagibom od 141 mV dec^{-1} . Ubrzani prenos naelektrisanja i brzo oslobađanje aktivnih mesta pripisano je grupama koje sadrže kiseonik u okviru CD koje kovalentnu spajaju Ni i Mn atome.

Trimetalni katalizator Mn-Fe-Ni deponovan na višezidne ugljenične nanotube funkcionalizovane kiseonikom (MWCNTs-Ox) sintetisan je od strane Moralesa i saradnika inkorporiranjem MnO_x u nanočestice Fe-Ni oksida [70]. Sintetisano je više materijala sa različitim odnosima konstituenata, a kao najbolji se pokazao $\text{Mn}_{0,5}(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,7})_{0,5}\text{O}_x/\text{MXCNTs-Ox}$. Granična difuziona struja redukcije kiseonika od oko 4.3 mA cm^{-2} dostignuta je na 1600 rpm , a 10 mA cm^{-2} dostignuto je pri nadnaponu od oko 0.35 V u režimu oksidacije kiseonika. Oni su pokazali da je kombinovanjem dve komponente moguće uticati na veličinu čestica i kristalnu strukturu katalizatora. Dodatno, sintetisani katalizator pokazao je dobru selektivnost ka redukciji kiseonika do OH^- direktnom redukcijom četvero-elektronskim mehanizmom.

4.2. Katalizatori bazirani na oksidima nikla

Nikl oksid je poluprovodnik p-tipa sa širokom zabranjenom zonom. Materijali zasnovani na nikl oksidu se dugo vremena ispituju kao potencijalni katalizatori reakcije izdvajanja kiseonika zbog njihove relativno niske cene i malog otpora [71]. Međutim, veliki nedostatak ovih materijala je neizbežno pomeranje potencijala ka pozitivnim potencijalima pri izdvajanju kiseonika, što ograničava njihovu širu primenu [72]. Takođe je pokazano da katalizatori na bazi nikla imaju bolje performanse u alkalnoj sredini u odnosu na kiselu zbog visoke korozivnosti i nestabilnosti u kiseljoj sredini [71]. Zbog toga naučnici intenzivno rade na razvoju i poboljšanju ovih materijala za primenu u katalizi reakcije izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini. U skorije vreme NiO je takođe dosta

ispitivan i kao potencijalni katalizator reakcije redukcije kiseonika, što govori o njegovoj potencijalnoj bifunkcionalnoj primeni za katalizu kiseoničnih reakcija u regenerativnim gorivnim ćelijama. Sve je veći broj radova koji opisuju katalitičku aktivnost NiO koji je organizovan u tzv. cvetne mikrostrukture. Prednosti ovakvog tipa kristalne strukture ogledaju se u velikoj specifičnoj površini što poboljšava površinsko vezivanje i doprinosi povećanju brzine površinskih reakcija kao što je prenos naelektrisanja. Ovakve mikrostrukture takođe obezbeđuju bolji kontakt između elektode i elektrolita [71].

Chen je sa saradnicima sintetisao NiCoO_{x-2} u obliku nanolistova. Nakon kalcinacije na $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ u prisustvu NH_3 testirali su performanse materijala u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika i dostigli struju od 10 mA cm^{-2} pri nadnaponu od $0,239\text{ V}$ [73]. U režimu redukcije materijal je pokazao slične performanse kao komercijalni Pt/C sa niskom ΔE od samo $0,58\text{ V}$ što nagoveštava dobre bifunkcionalne performanse sintetisanog katalizatora.

Sa druge strane, Lu je sa saradnicima sintetisao Y i Fe-kodopirani LaNiO_3 te su testirali njegove bifunkcionalne performanse u $0,1\text{ M KOH}$ [74]. $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$ je u režimu redukcije dostigao graničnu difuzionu struju od $3,8\text{ mA cm}^{-2}$ na 1600 rpm sa izmenom 3.53 e^- . U režimu izdvajanja kiseonika struja od 10 mA cm^{-2} dostignuta je pri nadnaponu od $0,51\text{ V}$ sa Tafelovim nagib od 109 mV dec^{-1} . Simultano dopiranje LaNiO_3 atomima Fe i Y pretvara rešetku u kubični sistem sa povećanom koncentracijom Ni^{3+} i $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^-$ što kao posledicu izaziva povećanje katalitičkih performansi materijala.

Sadeqat i saradnici su sintetisali nikel oksid dopiran cirkonijumom, $\text{Zr}_{0,012}\text{Ni}_{4,3}\text{O}_{0,68}$, i testirali ga u 1 M KOH [75]. Zaključili su da najbolje performanse pokazuje $\text{Zr}_{0,012}\text{Ni}_{4,3}\text{O}_{0,68}$ nanosen na elektrodu od staklastog ugljenika koji je u režimu izdvajanja kiseonika dostigao struju od 10 mA cm^{-2} pri nadnaponu od $0,294\text{ V}$ i sa Tafelovim nagibom od 82 mV dec^{-1} . Dobre katalitičke performanse su pripisane nezasićenim Ni aktivnim mestima i velikom broju kiseoničnih vakancija koje postoje u kristalnim rešetkama bimetalnih oksida.

Porozni NiCoO_2 sintetisali su Ashok i saradnici i testirali njegove bifunkcionalne osobine [76]. Materijal je u režimu redukcije kiseonika dostigao graničnu difuzionu struju od oko $3,5\text{ mA cm}^{-2}$ na 1600 rpm sa izmenom $3,86$ elektrona. Takođe je nađena i dvostruka vrednost Tafelovog nagiba od 59 i 149 mV dec^{-1} . U režimu izdvajanja kiseonika nađeno je da vrednost Tafelovog nagiba iznosi 95 mV dec^{-1} sa dobrom stabilnošću tokom 24 h testa stabilnosti. Struja od 10 mA cm^{-2} dostignuta je pri nadnaponu od oko $0,39\text{ V}$. Dobru aktivnost materijala autori su pripisali postojanju viših oksidacionih stanja zajedno sa postojanjem kiseoničnih vakancija na površini samog katalizatora.

Bimetalni oksid sa kobaltom i niklom ($\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-DL}$, eng. DL - Dandelion-like, nalik „maslačku“) sintetisan je od strane Liu-a i saradnika i testiran u alkalnoj sredini [77]. Materijal je na 1500 rpm dostigao graničnu difuzionu struju od oko $3,9\text{ mA cm}^{-2}$ sa razmenjenih $3,91$ elektrona što nagoveštava četvoro-elektronski mehanizam redukcije. Postojanje 3D porozne strukture i velika specifična površina zajedno sa velikim brojem Co^{3+} aktivnih mesta su verovatni razlog dobrih katalitičkih osobina ovog materijala.

Još jedan od načina za poboljšanje katalitičkih osobina oksida prelaznih metala je dopiranje nekim plemenitim ili neplemenitim metalom. Mezoporozni Ni/NiO nanolistovi sintetisani su od strane Liu-a i saradnika koji su i testirali njihove bifunkcionalne performanse [26]. Katalizator Ni/NiO je u režimu redukcije na 1600 rpm dostigao graničnu difuzionu struju od $4,9\text{ mA cm}^{-2}$ sa $3,81$ izmenjenih e^- što implicira redukciju četvoro-elektronskim mehanizmom. U režimu oksidacije kiseonika na nadnaponu od $0,26\text{ V}$ dostignuta je struja od 10 mA cm^{-2} sa Tafelovim nagibom od 62 mV dec^{-1} . Veoma dobre bifunkcionalne performanse pripisane su sinergijskom efektu niklenog

metalnog jezgra, kiseoničnim vakancijama u NiO, kontaktnoj površini između Ni i NiO i mezoporoznoj strukturi katalizatora.

4.3. Katalizatori bazirani na oksidima titanijuma

Titanijum oksid je još jedan od oksida prelaznih metala koji je našao primenu u različitim oblastima, od industrije boja do medicine i zaštite životne sredine, zahvaljujući visokoj hemijskoj i termičkoj stabilnosti, maloj toksičnosti i velikoj količini dostupnoj u prirodi. Spada u grupu poluprovodnika koji mogu biti sintetisani u mnogi nano formama kao što su nanotube i nanožice, koje zatim mogu biti korišćene kao podloga za neki katalitički materijal. Kada je u pitanju primena u svrhu skladištenja i konverzije energije, TiO₂ se uglavnom koristi kao fotokatalizator za fotorazgradnju raznih zagađivača, veštačku fotosintezu, foto-elektrolizu vode, itd. [78,79]. Međutim, u skorije vreme sve je veći broj naučnih radova koji se bave primenom TiO₂ kao bifunkcionalnog elektrokatalizatora ili kao podloge za elektrokatalizatore na bazi plemenitih metala u kiseloj i alkalnoj sredini.

Yusa i saradnici su sintetisali TiO₂ dopiran niobijumom u obliku nanošipki (NTO-R) i redukovani Nb-dopirani TiO₂ u obliku nanošipki (rNTO-R) i testirali njegove performanse u pogledu reakcije izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini [80]. rNTO-R je pokazao izuzetne performanse u pogledu stabilnosti zadržavajući 91,6% originalne oksidacione struje nakon 20 h hronoamperometrijskog testiranja. U poređenju sa tim, pod istim uslovima, redukovani grafen oksid (rGO) je zadržao samo 9,7% inicijalne vrednosti struje izdvajanja. Međutim, rGO ima mnogo veću specifičnu površinu od 453,2 m² g⁻¹ u odnosu na NTO-R i rNTO-R sa specifičnom površinom od 21,6 i 24,2 m² g⁻¹, respektivno. Ipak, rNTO-R je pokazao dosta veću aktivnost pri katalizi izdvajanja kiseonika u odnosu na rGO, što ovaj materijal kandiduje za potencijalnu primenu kao podloge prilikom sinteze bifunkcionalnih gasno-difuzionih slojeva umesto rGO koji se trenutno najviše koristi.

Amorfni TiO₂ dopiran titanijumom (Ti/A400-TiO₂) i Ti/A-Li_{0,25}TiO₂ dobijen litijacijom Ti/A400-TiO₂ u 1 M LiClO₄ sintetisani su od strane Milikić i saradnika i testirani kao katalizatori reakcije redukcije kiseonika u 2 M NaOH [81]. Eksperimentima i Kutečki-Levič analizom je određeno da se prilikom redukcije kiseonika razmeni 2,3 i 2,8 e⁻ u slučaju Ti/A400-TiO₂ i Ti/A-Li_{0,25}TiO₂, respektivno, što je nagovestilo mešanu dvo- i četvero-elektronsku kinetiku na ovim elektrodama. Dalje je nađeno da vrednost Tafelovog nagiba iznosi 104 i 136 mV dec⁻¹ za Ti/A400-TiO₂ i Ti/A-Li_{0,25}TiO₂, respektivno. Pri tome je Ti/A400-TiO₂ je imao nešto veći potencijal na kome počinje reakcija (≈ 0,42 V vs. RHE) u odnosu na Ti/A-Li_{0,25}TiO₂ (≈ 0,45 V vs. RHE). Vredi pomenuti da su oba ova materijala pokazala vrlo dobru stabilnost prilikom inicijalnih hronoamperometrijskih testiranja.

Au-dopirani TiO₂ anataz (Au/A-TiO₂) je sintetisan od strane Jovanović i saradnika i testiran [56] kao katalizator redukcije kiseonika u 0,1 M NaOH [82]. Sintetisani materijal je pokazao dobru stabilnost. Eksperimentalno je utvrđeno da reakcija redukcije kiseonika na ovom katalizatoru počinje na 0,785 V vs. RHE i da se u toku reakcije razmeni 3 e⁻. Ovakvi rezultati sugerišu mehanizam redukcije kiseonika preko peroksidnog jona koji se delimično desorbuje sa površine katalizatora. Sinergijski efekat između Au i TiO₂ dovodi do smanjenja potencijala na kome počinje reakcija redukcije kiseonika za Au/TiO₂ u odnosu na čist TiO₂.

Kong je sa saradnicima sintetisao nanolistove TiO₂/β-Ni(OH)₂ dekorisane platinom koji su u alkalnoj sredini pokazali izvanredne rezultate u pogledu katalize anodne i katodne reakcije u procesu elektrolize vode [83]. Praćenjem reakcije izdvajanja kiseonika struje od 500 i 1000 mA cm⁻²

dostignute su na nadnaponima od 0,434 i 0,478 V što pokazuje izvanredne osobine ovog materijala. Dalje je nađeno da vrednost Tafelovog nagiba iznosi $53,2 \text{ mV dec}^{-1}$. Veoma dobre performanse materijala autori su pripisali postojanju PtO_x i NiOOH vrsta koje su generisane rekonstrukcijom površine $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ni(OH)}_2$. Ove vrste dalje igraju značajnu ulogu u poboljšanju katalitičkih performansi materijala zajedno sa brzom kinetikom disocijacije vode i rekombinacijom H^* na $\text{Pt/TiO}_2/\text{Ni(OH)}_2/\text{NF}$ (eng. NF – Ni foam, niklena pena).

U Tabeli 4.4.1 i na Slici 4.4.1 prikazano je poređenje katalitičkih i drugih parametara za različite materijale bazirane na Mn, Ni i Ti i njihovim oksidima. Takođe su radi poređenja dati i podaci za IrO_2 koji predstavlja glavni reper prilikom ocenjivanja performansi katalizatora u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika.

Poređenjem rezultata dobijenih prilikom ispitivanja katalitičkih sposobnosti materijala u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika, konkretno potencijala na kojem svaki od materijala dostiže struju od 3 mA cm^{-2} , vidimo da materijali kao što su $\text{Cs-MnO}_x\text{-450}$, $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3\text{-CDs}$, $\text{NiCoO}_x\text{-2N}$ nanolistovi i $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-DL}$ dostižu ovu vrednost struje na 0,87, 0,81, 0,89 i 0,85 V vs. RHE, respektivno. Ove vrednosti su obećavajuće i približne komercijalnom Pt/C koji se inače trenutno najviše koristi u ove svrhe. Takođe, dobijene vrednosti sugerišu da se budućnost katalizatora za reakciju redukcije kiseonika može tražiti među katalizatorima na bazi MnO i/ili NiO.

Sa druge strane, nekoliko predstavljenih katalizatora pokazuju slične ili čak bolje performanse od IrO_2 kada je reč o katalizi reakcije izdvajanja kiseonika. IrO_2 dostiže struju od 10 mA cm^{-2} pri nadnaponu od 0,36 V [84]. Slični rezultati su postignuti i sa nekim od materijala iz literature, konkretno $\text{Zr}_{0,012}\text{Ni}_{4,3}\text{O}_{0,68}$, Ni/NiO , NiCoO_2 , $\text{Cs-MnO}_x\text{-450}$, $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3\text{-CDs}$ i $\text{NiCoO}_x\text{-2N}$ nanolistovi, koji dostižu 10 mA cm^{-2} pri nadnaponima od 0,294, 0,26, 0,39 V, 0,42, 0,298 i 0,239, respektivno.

Vredi napomenuti i da katalizatori koji su pokazali dobre katalitičke performanse kada je reč o katalizi redukcije kiseonika, $\text{Cs-MnO}_x\text{-450}$, $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3\text{-CDs}$ i $\text{NiCoO}_x\text{-2N}$ nanolistovi, takođe pokazuju i dobre performanse za katalizu izdvajanja kiseonika. Ovakvo zapažanje potvrđeno i analizom vrednosti ΔE koje je računato kao $E_{\text{RIK}, 10 \text{ mA cm}^{-2}} - E_{\text{RRK}, 3 \text{ mA cm}^{-2}}$. Poređenjem ovih vrednosti može se videti da ΔE iznosi 0,78, 0,72 i 0,58 V za $\text{Cs-MnO}_x\text{-450}$, $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3\text{-CDs}$ i $\text{NiCoO}_x\text{-2N}$ nanolistove, respektivno. Ovako male vrednosti ovog parametra govore o velikoj potencijalnoj bifunkcionalnoj primeni ovih katalizatora.

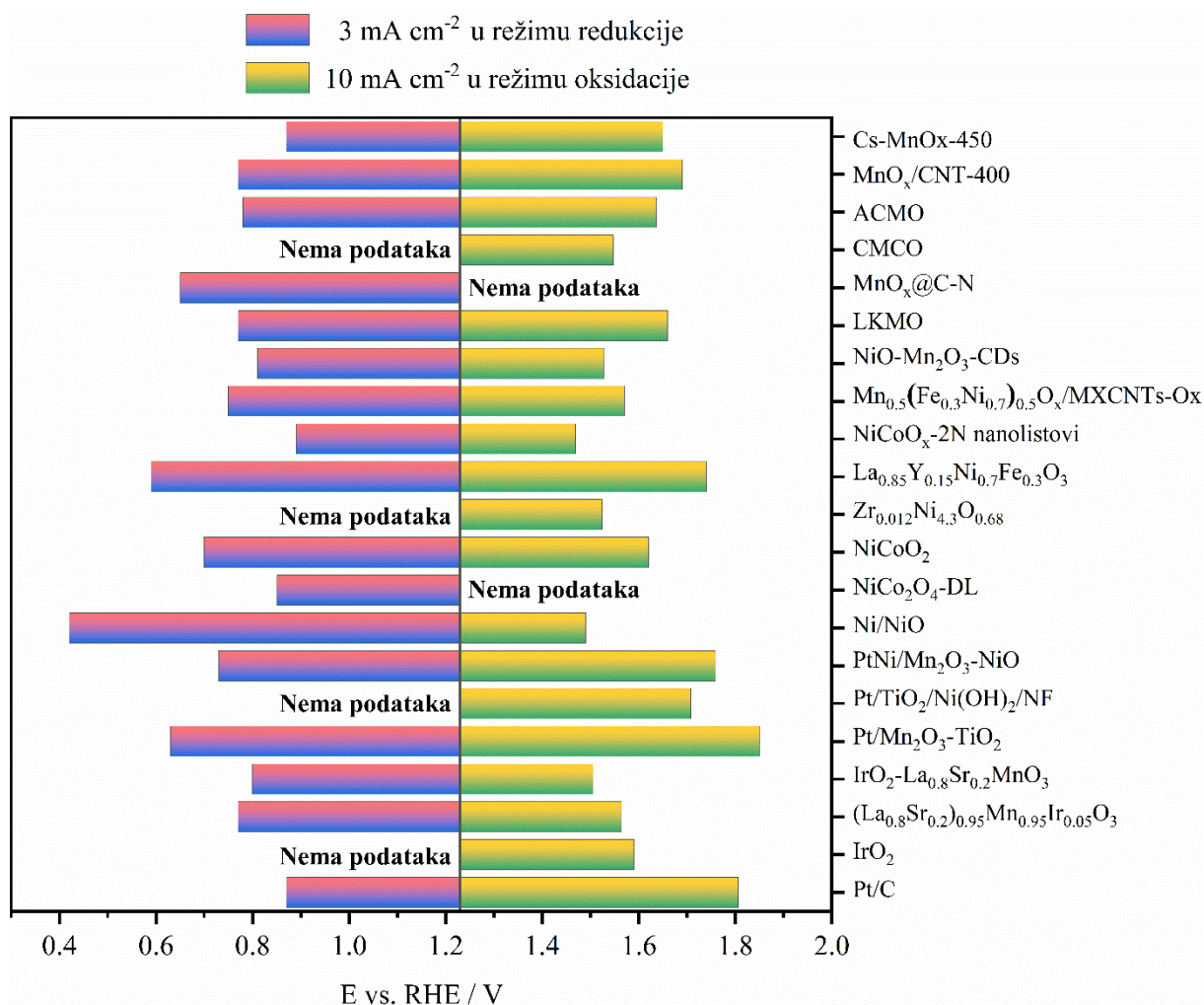
4.4. Stabilnost katalizatora na bazi oksida prelaznih metala

Veliku prepreku u komercijalizaciji objedinjenih regenerativnih gorivnih ćelija predstavlja stabilnost i dugotrajnost ćelije koja je ozbiljno ugrožena različitim procesima degradacije kako materijala od kojih je ćelija konstruisana, tako i degradacijom katalizatora kao što je npr. slučaj prilikom stvaranja agregata nanočestica metala ili migracijom istih. Pt/C npr., kao trenutno najbolji katalizator reakcije redukcije kiseonika, ima nedostatke koji se ogledaju u njegovom rastvaranju ili aglomeraciji što dovodi do povećanja aktivacionog nadnapona za RRK. Slično tome, pokazano je da RuO_2 i IrO_2 koji se nalaze na vrhu vulkanske krive predstavljaju izuzetno dobre katalizatore reakcije izdvajanja kiseonika. Međutim, kao i u slučaju Pt/C-a, oni su daleko od idealnih katalizatora ove reakcije zbog njihove slabe stabilnosti pri visokim gustinama struje što dovodi do degradacije performansi gorivne ćelije sa vremenom. Iz ovoga proizilazi, kao što je već napomenuto, da je stabilnost bifunkcionalnih katalizatora od izuzetnog značaja jer katalizator mora biti dugoročno stabilan na potencijalima kako RRK, tako i RIK.

Oksidi prelaznih metala korišćeni kao nosači ili kao elektrokatalizatori pokazali su odličnu stabilnost u kiselim, ali i u alkalnim elektrolitima, što kasnije obezbeđuje bolju stabilnost prilikom RIK/RRK. Vredi napomenuti i da se stabilnost uglavnom ispituje hornopotencijometrijom, hronoamperometrijom (u trajanju od 10 h, korišćeno u ovoj tezi) ili kontinuiranim cikliranjem, ali da su duža ispitivanja stabilnosti neophodna s obzirom da se od regenerativnih gorivnih ćelija očekuje da traju bar nekoliko godina [85,86].

Pored gore pomenutih materijala koji pokazuju dobru stabilnost i izdržljivost, Co_3O_4 na ugljeničnim nanotubama koji su ispitivali Zhao i saradnici [87] pokazao je vrlo dobre performanse u pogledu katalize RRK/RIK zbog visokog odnosa $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, ali i poboljšanu stabilnost prilikom cikliranja u oblasti potencijala od 0,0 V do 1,9 V vs. RHE u 0,1 M KOH. Nakon 2000 ciklusa nije zapažen pad performansi što Co_3O_4 dovodi na sam vrh liste potencijalnih bifunkcionalnih katalizatora za primenu u objedinjenim alkalnim regenerativnim gorivnim ćelijama.

Materijali bazirani na ugljeniku su generalno podložni oksidaciji, naročito na visokim potencijalima. Zbog toga su Jaramillo i saradnici sintetisali MnO_x na nerđajućem čeliku (NČ) koji ne sadrži plemenite metale i ugljenik i testirali su njegove bifunkcionalne performanse za katalizu kiseoničnih reakcija. Poboljšane performanse u odnosu na Pt/C-NČ u 0,1 M KOH i visoka stabilnost, bolja u odnosu na Pt/C-NČ i MnO_x na ugljeniku, primećeni su pri ubrzanom testu opterećenja. Snimljeno je 100 potenciometrijskih ciklusa od kojih se svaki sastojao od dva koraka. U prvom delu primenjen je određeni potencijal kako bi se dostigla gustina struje od 10 mA cm^{-2} nakon čega je potencijal promenjen kako bi se dostigla gustina struje od -5 mA cm^{-2} u trajanju od 20 s. Ciklovoltamogrami su snimljeni pre i posle testiranja i upoređeni, što je otkrilo dobru stabilnost MnO_x -NČ materijala. Katalizator je dalje testiran kao katodni materijal u objedinjenoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji sa protonski provodnom membranom što je pokazalo veću stabilnost u odnosu na katalizatore deponovane na ugljeniku zbog izostanka korozije ugljenika pri visokim potencijalima RIK ili RRK [88].



Slika 4.4.1. Poređenje bifunkcionalnih katalitičkih osobina različitih katalizatora na bazi MnO, NiO i TiO. Žuto-zelenom bojom su predstavljeni potencijali na kojima svaki od katalizatora dostiže struju od 10 mA cm⁻² pri reakciji izdvajanja kiseonika, dok su crveno-plavom bojom predstavljeni potencijali na kojima svaki od katalizatora dostiže 3 mA cm⁻² pri reakciji redukcije kiseonika.

Tabela 4.4.1. Poređenje katalitičkih i morfoloških parametara literaturnih katalizatora pri reakciji redukcije i izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini.

Katalizator	Redukcija kiseonika				Izdvajanje kiseonika		$\Delta E / V$	$C_{dl} / mF cm^{-2}$	BET površina / $m^2 g^{-1}$	Elektrolit	Referenca
	$j_d / mA cm^{-2}$ (1600 rpm)	$E_{3 mA cm^{-2}} / V$ (1600 rpm)	$b / mV dec^{-1}$	n	$\eta_{10 mA cm^{-2}} / V$	$b / mV dec^{-1}$					
Cs-MnO _x -450	-5,0	0,87	69	4,00	0,42	100	0,78	-	86	0,1 M KOH	[62]
MnO _x /CNT ₄₀₀	-5,0	0,77	86	3,60	0,46	-	0,92	7,49	254	0,1 M KOH	[63]
ACMO	-4,9	0,78	54 & 128	3,76	0,41	240.1	0,86	32,00	-	1 M KOH	[64]
CMCO	-	-	-	-	0,32	84.9	-	-	-	1 M KOH	[65]
MnO _x @C-N	-5,5	0,65	-	3,90	-	-	-	-	229	0,1 M KOH	[67]
LKMO	-4,5	0,77	84	-	0,43	98	0,89	-	-	0,1 M KOH	[68]
NiO-Mn ₂ O ₃ -CDs	-6,0	0,81	126	3,85	0,30	141	0,72	22,06	-	0,1 M KOH	[69]
Mn _{0,5} (Fe _{0,3} Ni _{0,7}) _{0,5} O _x /MWCNTs-Ox	-4,3	0,75	-	-	0,34	-	0,82	0,86 (mF)	263	0,1 M KOH	[70]
NiCoO _x -2N nanolistovi	-	0,89	-	-	0,24	-	0,58	165,50	-	1 M KOH	[73]
La _{0,85} Y _{0,15} Ni _{0,7} Fe _{0,3} O ₃	-3,8	0,59	-	3,53	0,51	109	1,15	3,75	5	0,1 M KOH	[74]
Zr _{0,012} Ni _{4,3} O _{0,68}	-	-	-	-	0,30	82	-	-	170	1 M KOH	[75]
NiCoO ₂	-3,5	0,70	59 & 149	3,86	0,39	95	0,92	-	35	1 M KOH	[76]
NiCo ₂ O ₄ -DL	-3,9 (1500 rpm)	0,85	-	3,91	-	-	-	-	91	1 M KOH	[77]
Ni/NiO	-4,9	0,42	-	3,81	0,26	62	1,07	-	187	0,1 M KOH	[26]
Ti/A400-TiO ₂	-	-	104	2,30	-	-	-	-	-	2 M NaOH	[81]
Ti/A-Li _{0,25} TiO ₂	-	-	136	2,80	-	-	-	-	-	2 M NaOH	[81]
Pt/TiO ₂ /Ni(OH) ₂ /NF	-	-	-	-	0,48 ($\eta_{1000 mA cm^{-2}}$)	53	-	-	-	1 M KOH	[83]
Au/A-TiO ₂	-	-	186	3,00	-	-	-	-	-	0,1 M NaOH	[82]
IrO ₂	-	-	-	-	0,36	84	-	-	-	0,1 M KOH	[84]

ACMO – Amorfni slojeviti mangan oksid (eng. amorphous/crystalline layered manganese oxide); CMCO – Co-Mn oksid sa inkorporiranim Ce (eng. Ce doped Co-Mn oxide); LKMO – LaMnO₃ mikrokočke sa izmenjenim kalijumom (eng. potassium-substituted LaMnO₃ perovskite oxide microcubes); CDs – Ugljenične tačke (eng. carbon dots); MWCNTs-Ox – višezidne ugljenične nanotube funkcionalizovane kiseonikom (eng. oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes); DL – nalik „maslačku“ (eng. dandelion-like); NF – Ni pena (eng. Ni foam).

5. Cilj doktorske disertacije

Kao što se može videti iz prethodno izloženog, potencijal primene alkalnih i regenerativnih alkalnih gorivnih ćelija je veoma veliki. Takođe, iz dela Pregled literature može se videti da je potencijal primene oksida prelaznih metala, i to oksida mangana, nikla i titanijuma, a u svrhu sinteze bifunkcionalnih katalizatora za reakcije koje se odigravaju na kiseoničnoj elektrodi alkalne regenerativne gorivne ćelije takođe veoma veliki. Sa druge strane, detaljno je obrazložen i problem koji se javlja prilikom dizajniranja samih katalizatora ovih reakcija, a tiče se sporosti kinetike reakcija i visoke cene katalizatora koji su trenutno dostupni. Shodno tome, primarni cilj ove doktorke disertacije je sinteza određenog broja bifunkcionalnih katalizatora na bazi oksida prelaznih metala Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO koji su dekorisani nanočesticama Pt, Ni ili PtNi i testiranje njihovih elektrokatalitičkih performansi u 0,1 M KOH kao katalizatora reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika.

U okviru disertacije biće sintetisana dva seta katalizatora. Prvi set katalizatora sastojće se od oksida prelaznih metala Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$ i Mn_2O_3-NiO i svaki od tri oksida biće dekorisan nanočesticama Pt i nanočesticama legure PtNi. Nakon morfološke karakterizacije, sintetisani katalizatori biće testirani u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji metodama linearne skenirajuće voltametrije, ciklične voltametrije, impedansne spektroskopije, hronopotencijometrije i rezultati podvrgnuti Tafelovoj i Kutečki-Levič analizi sa ciljem dobijanje realne slike o njihovim katalitičkim performansama u alkalnoj sredini za reakcije redukcije i izdvajanja kiseonika. Takođe će biti simulirani realni uslovi u alkalnoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji putem tzv. „svič“ testom kada će biti ispitivana dugoročna stabilnost sintetisanih katalizatora.

Dalji fokus doktorske disertacije će biti na ispitivanju uticaja dopiranja oksida azotom i na eventualni uticaj dopiranja na katalitičke performanse materijala. Biće sintetisan oksid Mn_2O_3-NiO i tri dopirana oksida $Mn_2O_3-NiO-N$ sa različitim masenim odnosima N i oksida. Dopirani oksidi će zatim biti dekorisani nanočesticama Pt, Ni ili legurom PtNi. Kao i kod prvog seta materijala, sintetisani katalizatori će biti analizirani metodama za ispitivanje površine i sastava katalizatora, nakon čega će biti testirani gore pomenutim elektrohemijskim metodama.

Cilj doktorske disertacije je dobijanje bar jednog katalizatora koji će po katalitičkim performansama biti sličan ili čak i bolji u odnosu na komercijalno dostupne katalizatore za katalizu reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini, a koji će se bar delimično sastojati od materijala koji nisu skupi i kojih u prirodi ima u izobilju. Cilj je i smanjenje količine plemenitih metala koji se koriste kako bi se smanjila ukupna cena katalizatora bez uticaja na katalitičke performanse, a sve u cilju potencijalne komercijalizacije regenerativnih alkalnih gorivnih ćelija.

6. Eksperimentalni deo

6.1. Sinteza i karakterizacija katalizatora (prvi set katalizatora)

Na samom početku sintetisana su oksidi tri prelazna metala, Mn_2O_3 , TiO_2 i NiO . Kao početne hemikalije za sintezu korišćeni su $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($\geq 98.5\%$, Merck), $TiCl_4$ ($\geq 99\%$, Fluka), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (reagent grade, Aldrich), uz rastvor amonijaka (25% u vodi) i etanol (apsolutni, Fluka) kao reagense. Prilikom sinteze je takođe korišćena i dejonizovana voda.

Mn_2O_3 je pripremljen rastvaranjem nitrnog prekursora $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ u toploj dejonizovanoj vodi i zagrevanjem 2 h na $65\text{ }^\circ\text{C}$. pH je podešen na 10 dodavanjem NH_3 (25 masenih % rastvora). Nakon toga, rastvor je izložen mikrotalasnom zračenju (600 W, 3 min). Talog je filtriran, ispran dejonizovanom vodom, sušen ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 20 h), i na kraju spaljen na temperaturi od $550\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 3 h. Prah TiO_2 je pripremljen korišćenjem $TiCl_4$ kao prekursora metodom koja je opisana u referenci [89].

Binarni oksidi metala Mn_2O_3 - TiO_2 i Mn_2O_3 - NiO (u odnosu 1:1) [90] su dobijeni metodom dispergovanja u čvrstom stanju koja je podrazumevala sprašivanje i mešanje oksida u odgovarajućem odnosu nakon čega su uzorci preneti u peć za žarenje u kojoj je temperatura žarenja podešena na $550\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se optimizovala morfologija dobijenih materijala. Na kraju, tehnika mikrotalasnog ozračivanja uzorka je upotrebljena kako bi se deponovale nanočestice Pt i Ni na površinu Mn_2O_3 , Mn_2O_3 - TiO_2 , i Mn_2O_3 - NiO [91]. Na početku su pripremljeni rastvori određene koncentracije (0,05 M) rastvaranjem soli Pt i Ni u destilovanoj vodi. Nakon toga, Tako pripremljeni rastvori su pomešani u odgovarajućem odnosu sa redukujućim agensom (etilen glikol) i mešani ma magnetnoj mešalici 15 minuta. Posle inicijalnog mešanja u rastvor su dodati odgovarajući binarni oksidi prelaznih metala a rastvor je dalje mešan na magnetnoj mešalici 60 minuta. Konačno, rastvori su prebačeni u mikrotalasnu pećnicu (Samsung) podešenu na 800 W i držani su u njoj 60 s. Nakon brzog hlađenja materijali rastvori su centrifugirani na 7000 rpm kako bi se odvojile čestice katalizatora od rastvarača. Nakon ispiranja acetonom i vodom katalizatori su sušeni u vakuumu na $100\text{ }^\circ\text{C}$ 12 h. Nominalna količina nanočestica deponovanih na okside podešena je da iznosi ukupno 20 masenih % (20 masenih % Pt ukoliko je deponovana samo platina i Pt:Ni 10:10 ukoliko su deponovani Pt i Ni). Količina deponovanih nanočestica potvrđena je metodama ISP-MS (Agilent 7800 ISP maseni spektrometar), XRD (PANalytical Empyrean instrument), TEM (HITACHI H-8100) i XPS (Specs-Flex).

6.2. Sinteza katalizatora dopiranih azotom (drugi set katalizatora)

U drugom delu doktorske disertacije sintetisan je set materijala koji za osnovu imaju binarni oksid Mn_2O_3 - NiO dopiran azotom, a dekorisani su nanočesticama Pt, Ni ili PtNi. Oksid je dopiran azotom u tri različita odnosa N: Mn_2O_3 - NiO (1:1, 2:1 i 1:2) kako bi se ispitao eventualni uticaj dopiranja na katalitičke performanse materijala.

Za pripremu binarnog oksida korišćeni su $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ($\geq 98.5\%$, Merck) i nikal (II) acetylacetonat ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich), uz rastvor amonijaka (25 % u vodi) i apsolutni etanol (Fluka) i korišćeni kao takvi bez daljeg prečišćavanja. Kao rastvarač je korišćena dejonizovana voda.

Prah Mn_2O_3 - NiO pripremljen je metodom koprecipitacije koja se nešto razlikuje u odnosu na pripremu inicijalnog seta materijala. 0,015 mol $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ i 0,015 mol nikal (II) acetylacetonata su rastvoreni u 150 ml 2 M HNO_3 i 150 ml 6 M $NaOH$, respektivno, i svaki rastvor je mešan pola sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga, dva rastvora su pomešana u molarnom odnosu

1:1 i mešana još sat vremena kako bi se dobila stabilna smeša. Smeša je nakon toga istaložena postepenim dodavanjem rastvora NH_3 do dostizanja pH vrednosti 11. Rastvor je nakon toga mešan 5 h na temperaturi od $75\text{ }^\circ\text{C}$ nakon čega je talog odvojen filtriranjem i ispran dejonizovanom vodom i apsolutnim etanolom kako bi se uklonili NO_3^- joni. Dobijeni talog je sušen 12 h na $80\text{ }^\circ\text{C}$ nakon čega je usledilo žarenje na temperaturi od $450\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 4 h. Dobijeni prah $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ je usitnjen u kugličnom mlinu Retsch MM 200 sa kuglama od ZrO_2 konstantnim vibriranjem od 300 rpm u trajanju od 10 min.

Hidrotermalna metoda sa melaminom (Sigma Aldrich) je korišćena kako bi se sintetisani $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dopirao azotom u različitim odnosima. Na početku je oksid pomešan sa melaminom u masenim odnosima (1:1), (1:2) i (2:1) u posudi i prah je homogenizovan. Nakon toga prah je prebačen u peć kroz koju je produvavan čist azot kako bi se obezbedila inertna atmosfera pre početka toplotnog tretmana materijala i zagrevan na $400\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h u atmosferi azota. Po završetku toplotnog tretmana sintetisani oksidi ostavljeni su da se hlade u atmosferi azota do sobne temperature. Dobijeni materijali su označeni na sledeći način: $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1), $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) u zavisnosti od odnosa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO:N}$.

Tehnika mikrotalasnog ozračivanja upotrebljena je kao i kod prethodnog seta materijala kako bi se na okside dopirane azotom deponovale nanočestice Pt, Ni ili PtNi [92]. Ova metoda je pogodna zato što omogućava brzo i homogeno zagrevanje mikrotalasnim zracima što štedi vreme i energiju. Etilen glikol (Sigma Aldrich) je korišćen kao redukcionni agens dok su kao prekursori za deponovanje Pt i Ni korišćeni $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) i $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). Prilikom dekoracije uzoraka nanočesticama Pt ili Ni, ciljana je količina nanočestica od 20 masenih % Pt ili Ni, dok je u slučaju dekorisanja PtNi nanočesticama ciljana količina iznosila 10 masenih % Pt i 10 masenih % Ni. Podaci o uspešnosti sinteze u pogledu tačne količine nanetih nanočestica na svaki od katalizatora prikazani su u okviru poglavlja 7.1.1 Karakterizacija prvog seta sintetisanih katalizatora i 7.1.2 Karakterizacija drugog seta sintetisanih katalizatora.

Količina azota u $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ materijalima određena je pomoću Leco CHNS-932 analizatora elemenata. Skenirajući elektronski mikroskop Zeiss Sigma 300 korišćen je za ispitivanje morfologije površine materijala, dok je EDS analiza korišćena za identifikaciju hemijskih elemenata. Specifična površina kao i distribucija veličine pora analizirane su uz pomoć Micrometrics 3Flex Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizatora. XPS analiza je urađena pomoću Specs-Flex XPS uređaja, a N1 parcijalni spektar je dalje analiziran uz pomoć OriginPro 9.0 softvera. ISP-MS analiza je korišćena kako bi se odredili maseni % Pt i Ni (Agilent 7800 ISP-MS), dok je XRD analiza urađena na Rigaku Miniflex X-ray difraktometru sa $\text{Cu-K}\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$) u oblasti od $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

6.3. Elektrohemijsko ispitivanje katalizatora

Katalitičko mastilo je pripremljeno odmeravanjem 3 mg katalizatora i 0,4 mg Vulkana (Cabot Vulcan XC-72R) u plastičnu epruvetu (ependorf). Nakon toga je dodato 450 μl destilovane vode i 300 μl apsolutnog etanola. Na kraju je dodato 75 μl 0,5% Nafiona i mastilo je zatim ultrazvučno tretirano 30 min. Pre svakog nanošenja na elektrodu mastilo je ultrazvučno tretirano još 10 min nakon čega je nanošeno 10 μl mastila na elektrodu od staklastog ugljenika (površine $0,19625\text{ cm}^2$). Elektrode su sušene produvavanjem N_2 visoke čistoće preko površine same elektrode.

Elektrohemijska karakterizacija sintetisanih katalizatora rađena je metodama LSV, CV, EIS i hronoamperometrijom. Eksperimenti su izvođeni na uređaju Gamry Interface 1010 galvanostat/potenciosta korišćenjem standardne tro-elektrodne elektrohemijske ćelije. Uređaj je takođe povezan sa Gamry rotatorom (Gamry RDE710 Rotating Electrode). Kao pomoćna elektroda

korišćena je platinska mrežica, a kao referentna elektroda zasićena kalomelska elektroda (SCE, eng. Saturated calomel electrode). Svi potencijali u tezi su izraženi u odnosu na reverzibilna vodoničnu elektrodu (RHE). Kao elektrolit korišćen je 0,1 M KOH dok je atmosfera kontrolisana uduvanjem gasova visoke čistoće (O₂ i N₂, Messer, 99.9995 vol.%)

Pre početka ispitivanja aktivnosti katalizatora za katalizu reakcije redukcije kiseonika, elektrolit je zasićen azotom tako što je u elektrohemijisku ćeliju uduvan N₂ u trajanju od 10 min. Nakon snimanja baznih linija metodama LSV i CV, elektrolit je zasićen kiseonikom uduvanjem O₂ u periodu od 10 min. U elektrolitu zasićenom kiseonikom su snimane polarizacione krive na 0, 600, 900, 1200, 1800 i 2400 rpm pri brzini polarizacije od 20 mV s⁻¹.

Ciklovoltamogrami su takođe snimani u elektrolitu zasićenom azotom u blizini potencijala otvorenog kola (± 100 mV u odnosu na OCP) pri brzinama polarizacije od 10, 20, 30, 40, 50, 70 i 100 mV s⁻¹ kako bi se odredio kapacitet dvojnog električnog sloja. Kao što je prethodno objašnjeno u odeljku 3.4, kapacitet dvojnog električnog sloja, C_{dl}, određivan je iz nagiba grafika $\Delta j/2=f(v)$, gde je v brzina polarizacije radne elektrode. Stabilnost sintetisanih materijala ispitivana je metodom hronoamperometrije.

U slučaju reakcije redukcije kiseonika, hronoamperometrijska testiranja su vršena pri potencijalu od 0.8 V vs. RHE u trajanju od 4 h na sobnoj temperaturi i sa konstantnim uduvanjem kiseonika visoke čistoće u elektrohemijisku ćeliju.

Ispitivanje aktivnosti katalizatora za reakciju izdvajanja kiseonika vršeno je snimanjem polarizacione krive u 0.1 M KOH pri rotaciji radne elektrode brzinom od 1200 rpm i brzinom polarizacije elektrode od 20 mV s⁻¹. Elektrohemijaska impedansna spektroskopija snimana je pri potencijalu od 1.7 V vs. RHE. Stabilnost katalizatora pri reakciji izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini ispitivana je ciklatorom ARBIN Instruments u trajanju od 10 h. Potencijal je prvo održavan na 1.7 V vs. RHE u periodu od 30 s nakon čega je primenjivan redukcionni puls u periodu od 120 s. Na ovaj način je površina elektrode koja je oksidovana pri izdvajanju kiseonika, redukcionim pulsem redukovana pre sledećeg ciklusa. Ovako dizajniran test zapravo simulira radne uslove u realnoj objedinjenoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji.

Radi poređenja sintetisanih i testiranih materijala svi gore navedeni eksperimenti su urađeni i sa komercijalnim Pt/C (40 masenih %, Alfa Aesar, Platinum HiSPEC 4000).

7. Rezultati

7.1. Karakterizacija katalizatora

Za karakterizaciju površine svih sintetisanih katalizatora korišćene su sledeće metode: ISP-MS, XRD, TEM i XPS.

7.1.1. Karakterizacija prvog seta sintetisanih katalizatora

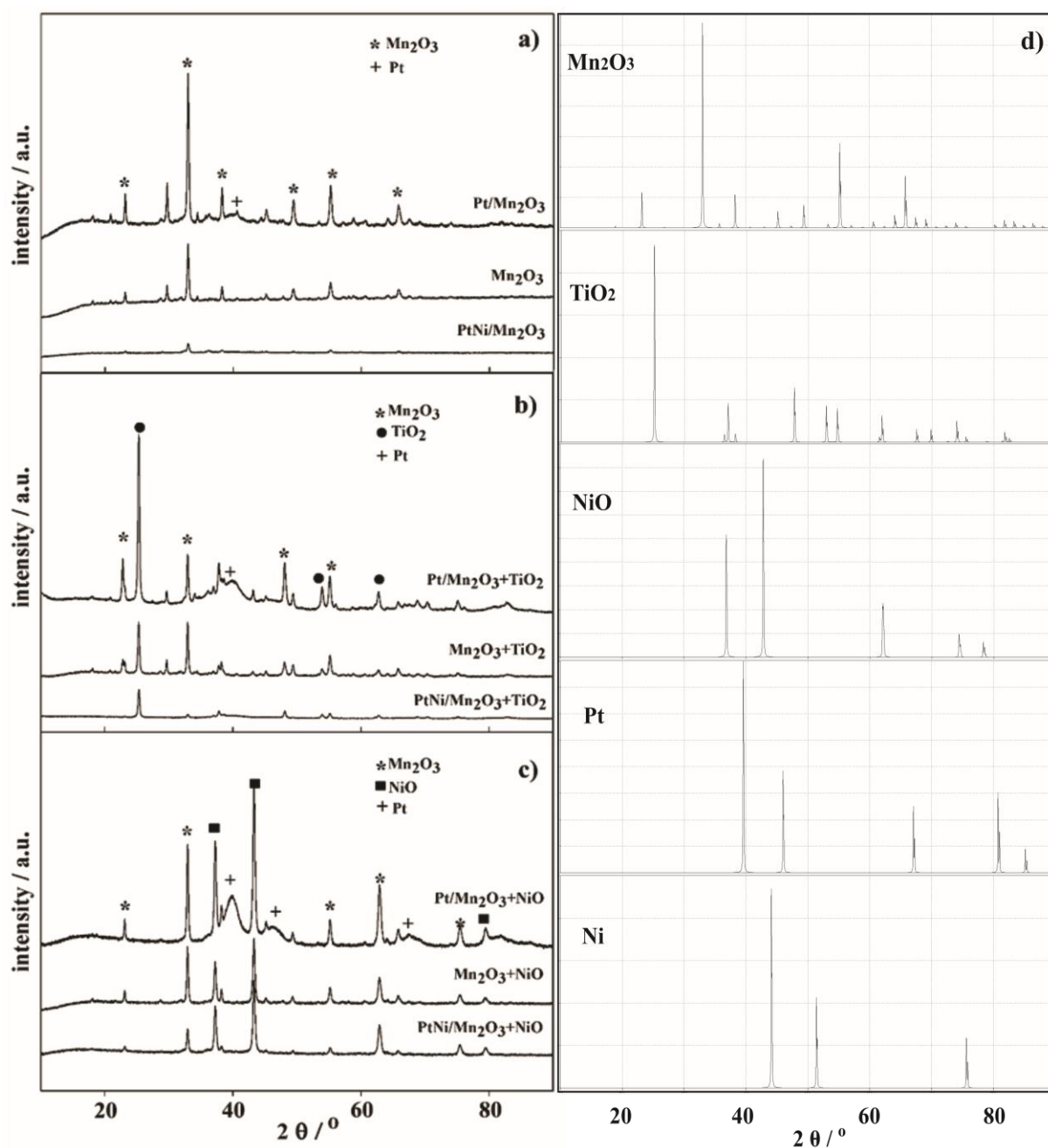
ISP-MS analizom prvog seta sintetisanih katalizatora potvrđeno je da je količina deponovanih PtNi nanočestica u saglasnosti sa ciljanom količinom od 20 masenih %. Rezultati ISP-MS analize predstavljeni su u Tabeli 7.1.1.

Tabela 7.1.1 Rezultati ISP-MS analize PtNi katalizatora

Katalizator	Pt (masenih %)	Ni (masenih %)
PtNi/Mn ₂ O ₃	9,87	10,1
PtNi/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	8,23	8,17
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO	8,68	38,7

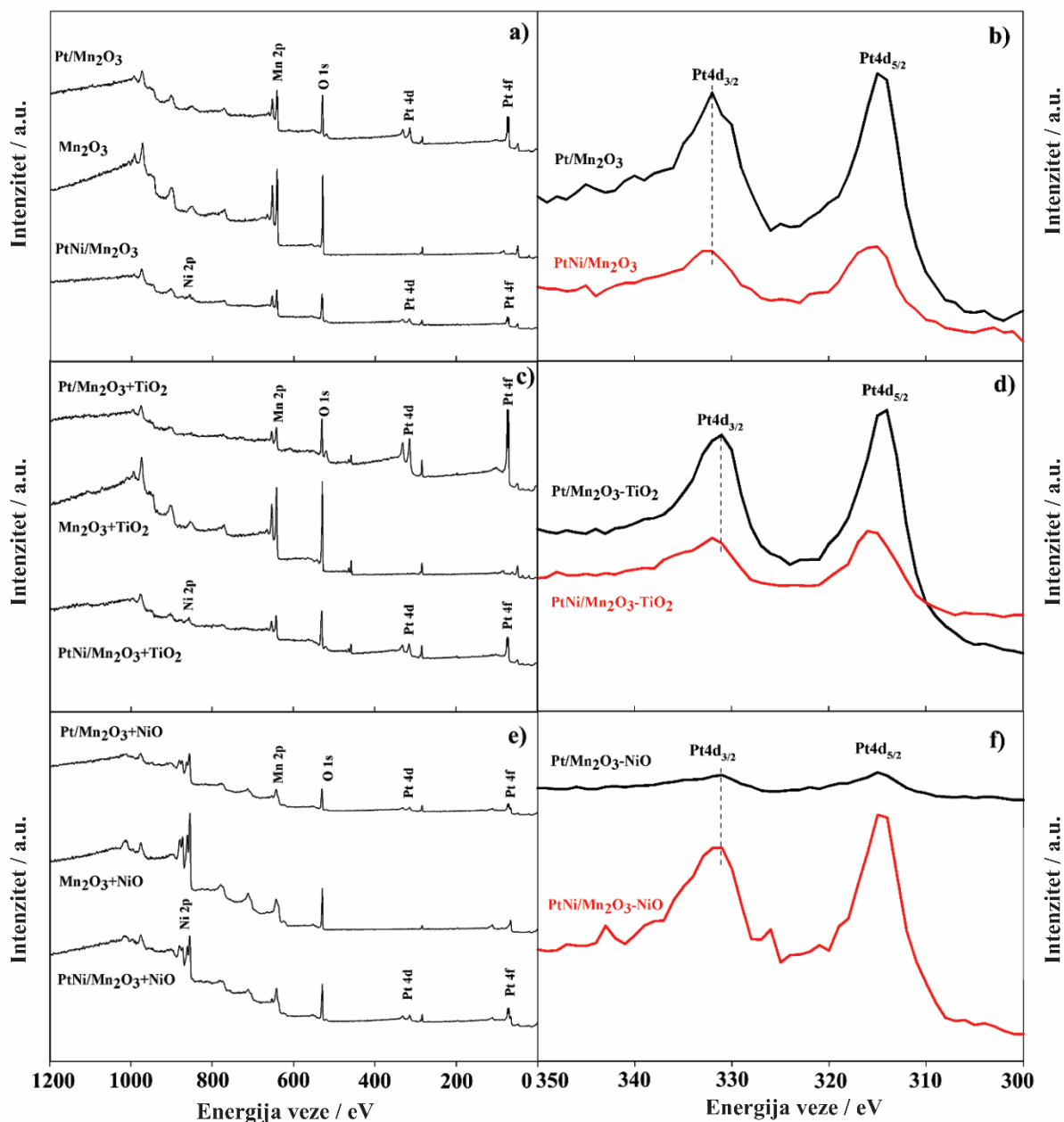
Veći procenat Ni u katalizatoru PtNi/Mn₂O₃-NiO pripisan je sadržaju Ni u samom NiO.

Na XRD spektru jasno se vide difrakcioni maksimumi koji potiču od spinelnog Mn₂O₃ na pozicijama 2θ od 23,1°, 32,9°, 38,2°, 49,3°, 55,1°, i 65,7° i koji su pripisani refleksijama sa ravni (211), (222), (400), (431), (440) i (622), respektivno [93]. Difrakcioni maksimumi anataza TiO₂ i NiO su takođe prisutni u Mn₂O₃-TiO₂ i Mn₂O₃-NiO, respektivno. Maksimumi anataza na pozicijama 2θ od 25°, 53° i 62° odgovaraju refleksijama sa ravni (101), (105) i (204), respektivno [94] dok su u slučaju NiO primećene refleksije sa ravni (111), (200) i (222) [95]. Kod katalizatora dekorisanih samo platinom primećen je karakterističan maksimum na 2θ od 40° koji odgovara refleksiji sa ravni (111) platine [96], dok kod katalizatora sa deponovanim PtNi nanočesticama nije primećen karakteristični maksimum nikla. Rezultati XRD analize prikazani su na Slici 7.1.1.



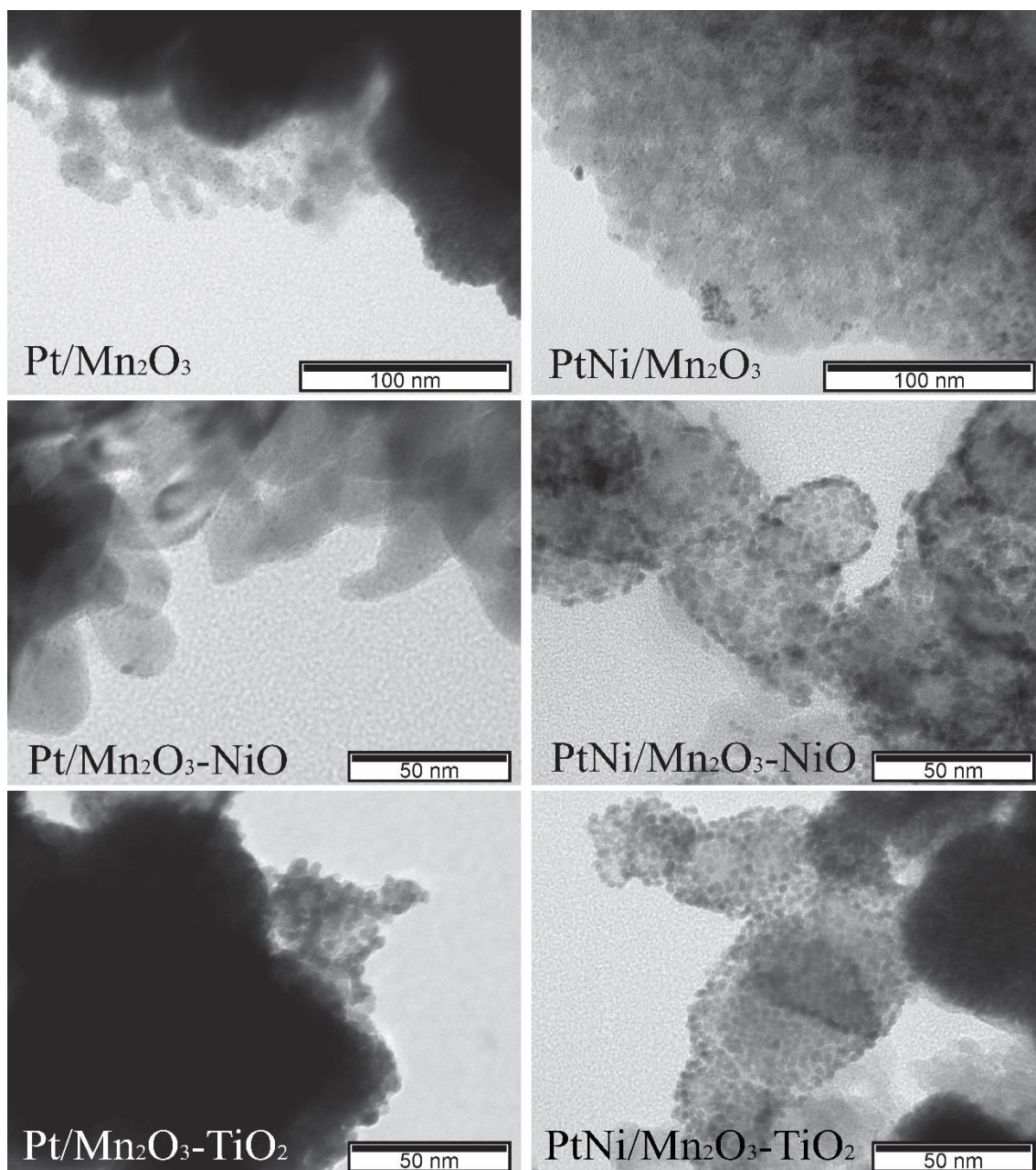
Slika 7.1.1 Difraktogrami prvog seta sintetisanih katalizator.

Na XPS spektrima se mogu videti oštri maksimumi na energijama vezivanja od 643,5, 655,8 i 530 eV, koji su pripisani Mn2p_{3/2}, Mn2p_{1/2} i O1s, respektivno [97,98]. Prisustvo platine je potvrđeno maksimumima na 314 i 331 eV kao satelitski pikovi Pt4d_{5/2} i Pt4d_{3/2}, i takođe maksimumima na 71 i 74 eV koji potiču od Pt4f_{7/2} i Pt4f_{5/2}, respektivno [99,100]. Maksimumi Ni2p su primećeni između 855 i 879 eV [101]. Takođe je primećeno povećanje intenziteta maksimuma sa dodatkom NiO u Mn₂O₃. Formiranje legure PtNi je potvrđeno pozitivnim hemijskim pomerajima Pt4d_{5/2} i Pt4d_{3/2} u poređenju sa nemodifikovanim Pt katalizatorima (Slika 7.1.2, b, d i f) [102].



Slika 7.1.2 XPS spektri sintetisanih katalizatora dobijenih prvom metodom sinteze.

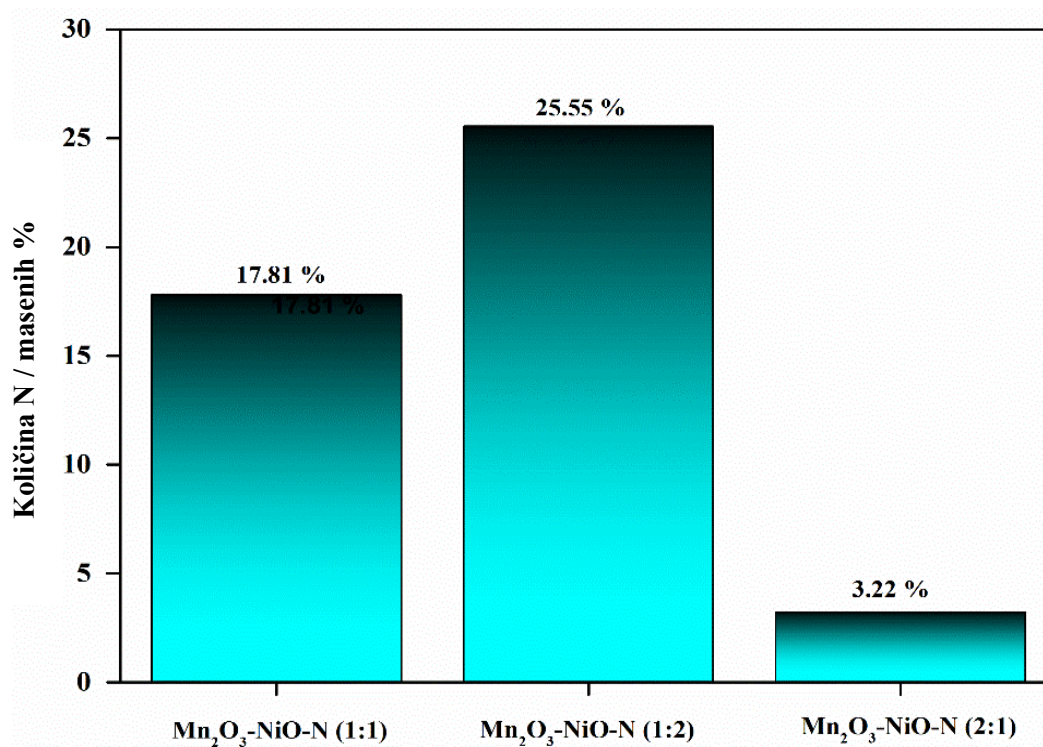
TEM analizom Pt i PtNi katalizatora potvrđena je veličina čestica manja od 4 nm sa izuzetkom Pt/Mn₂O₃-TiO₂ katalizatora kod koga su čestice veličine 4 do 13 nm. Slike katalizatora dobijene TEM analizom prikazane su na Slici 7.1.3.



Slika 7.1.3 TEM slike Pt- i PtNi-dekorisanih katalizatora

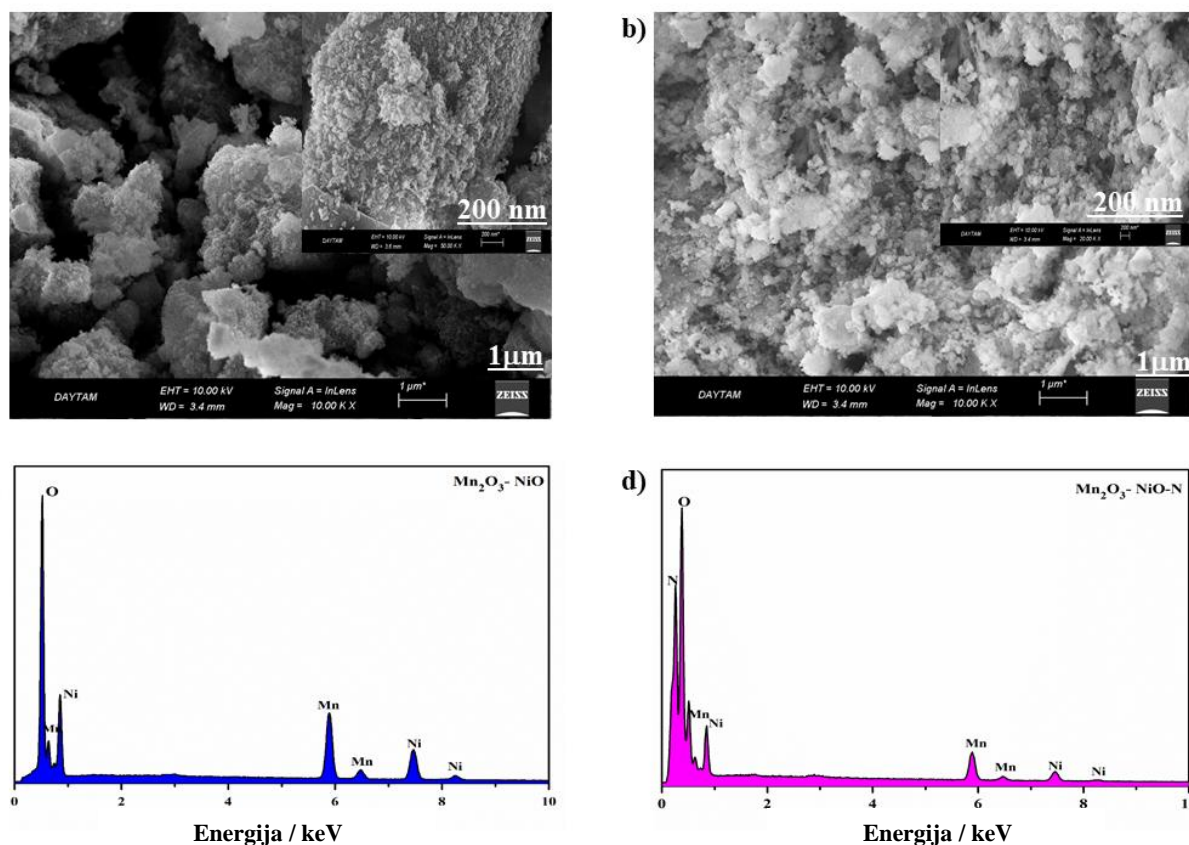
7.1.2. Karakterizacija drugog seta sintetisanih katalizatora

Rezultati analize sadržaja azota u oksidima prikazani su na Slici 7.1.4. Analizom rezultata utvrđeno je da je proces dopiranja Mn₂O₃-NiO uspešno izveden. Sa povećanjem količine melamina koji je pomešan sa oksidom pre pirolize dolazi i do povećanja procenta azota u materijalu nakon završetka sinteze.



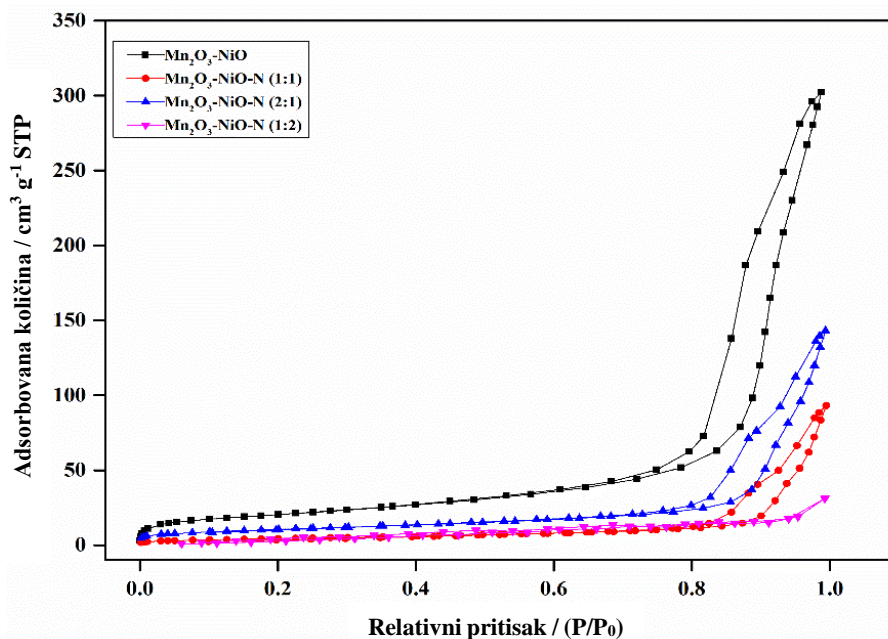
Slika 7.1.4 Analiza procentualnog sadržaja azota u Mn₂O₃-NiO nakon pirolize oksida pomešanog sa različitim količinama melamina.

Na Slici 7.1.5 prikazani su rezultati SEM i EDS analize pri različitim uvećanjima za Mn₂O₃-NiO i Mn₂O₃-NiO-N (1:1). Na SEM slikama se jasno vide morfološke strukture sa različitim specifičnim površinama pre i nakon dopiranja azotom. Dalje, na SEM slikama snimljenim pri uvećanjima od 1 μ m i 200 nm jasno su vidljive male porozne strukture koje se formiraju na površini prilikom dopiranja oksida azotom (Slika 7.1.5, b) koje prethodno nisu primećene (Slika 7.1.5, a). EDS analizom potvrđen je sastav sintetisanih oksida dok je maksimum azota jasno vidljiv na EDS spektru oksida dopiranog azotom (Slika 7.1.5, d) što je još jedna potvrda da je proces dopiranja uspešno izvršen.



Slika 7.1.5 SEM slike pri različitim uvećanjima a) Mn₂O₃-NiO i b) Mn₂O₃-NiO-N (1:1) materijala. Rezultati EDS analize c) Mn₂O₃-NiO i d) Mn₂O₃-NiO-N (1:1) sa jasno vidljivim maksimumima sastavnih elemenata oksida i maksimumom azota u N-dopiranom oksidu.

Strukturna svojstva sintetisanih oksida kao što su specifična površina, struktura i veličina pora, spadaju u najvažnije parametre koji utiču na katalitičke performanse materijala. Kako je aktivnost katalizatora blisko povezana sa površinom katalizatora koja je dostupna za odvijanje željene reakcije, od velikog značaja je i sama veličina čestica katalizatora. Kako bi se bliže ispitali pomenuti parametri, BET analiza je urađena za čist oksid Mn₂O₃-NiO ali i za tri azotom dopirana oksida, Mn₂O₃-NiO-N (1:1), Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i Mn₂O₃-NiO-N (2:1). Rezultati BET analize materijala prikazani su na Slici 7.1.6. Adsorpciono-desorpcione izoterme sintetisanih materijala odgovaraju tipu IV izoterma po obliku histerezisa po IUPAC-u. Karakteristično za ovaj tip izoterma je da mezo i mikro pore postoje zajedno u strukturi [103]. Informacije o strukturnim parametrima dobijenih BET analizom materijala su takođe prikazani u Tabeli 7.1.2. Evidentno je drastično smanjenje specifične površine sa dodatkom melamina Mn₂O₃-NiO koje se može objasniti smanjenjem totalne zapremine i povećanjem prosečne veličine pora, a kao rezultat delimičnog blokiranja ili narušavanja struktura dela pora sa dopiranjem uzorka azotom [104].



Slika 7.1.6 BET analiza $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ oksida, kao i tri azotom dopirana oksida $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1), $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1)

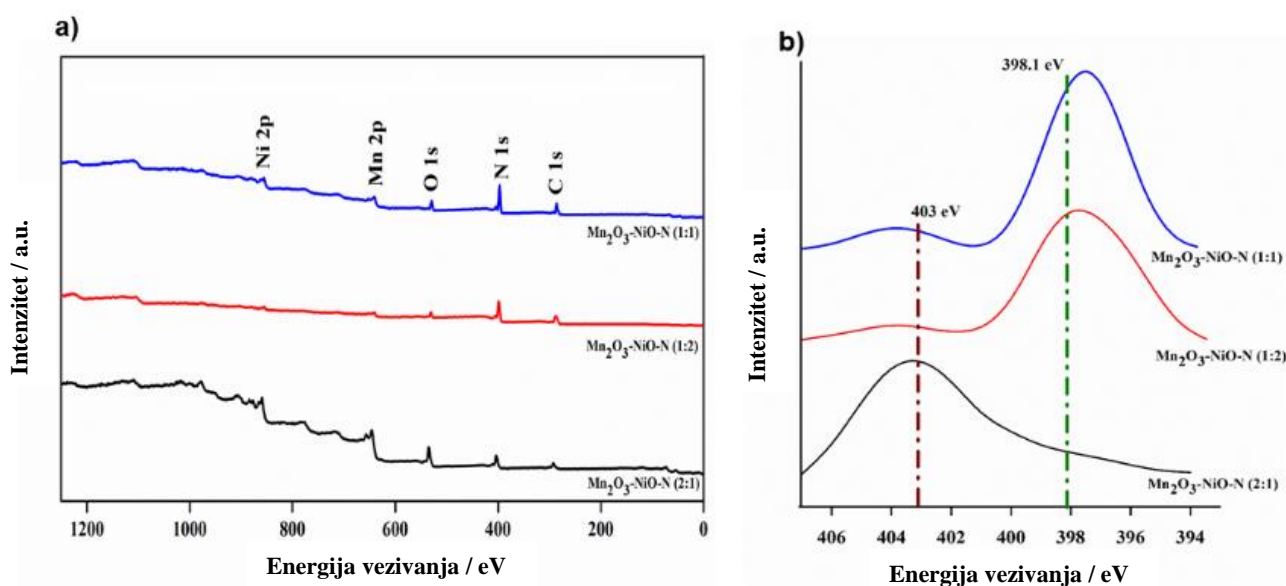
Tabela 7.1.2 Rezultati BET analize čistog $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ katalizatora i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ katalizatora dopiranog azotom u različitim odnosima.

Katalizator	BET površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	BJH kumulativna zapremina pora prilikom adsorpciji ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	BJH kumulativna zapremina pora prilikom desorpcije ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Zapremina mikropora ($\text{cm}^3 \text{g}$)	BJH prosečna širina pora prilikom adsorpcije (nm)	BJH Prosečna širina pora prilikom desorpcije (nm)
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	73.11	0.465	0.465	0.001	23.0	16.5
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1)	16.19	0.143	0.143	0.001	31.3	22.8
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2)	3.16	0.058	0.063	0.007	31.2	21.3
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1)	37.52	0.219	0.220	0.001	24.6	20.4

BET – Brunauer-Emmett-Teller; BJH – Barrett-Joyner-Halenda.

Analizom XPS spektra sintetisanih, azotom dopiranih oksida, mogu se uočiti pet različitih maksimuma na spektru (Slika 7.1.7, a). Ovi maksimumi su pripisani Ni, Mn, O, N i C [92,103–106]. Prisustvo Ni, Mn i O elemenata u spektru je pripisano prisustvu ovih elemenata u oksidnoj osnovi materijala, dok je prisustvo maksimuma azota još jedan dokaz da je dopiranje oksida bilo uspešno. Prisustvo maksimuma ugljenika pripisano je prisustvu ugljenika u melaminu koji je korišćen za

dopiranje oksida azotom. N1s parcijalni XPS spektar u opsegu od 390 – 410 eV materijala Mn_2O_3 -NiO-N dopiranog različitim količinama azota je dalje analiziran i razložen na sastavne maksimume [107].



Slika 7.1.7 XPS spektri azotom dopiranih Mn_2O_3 -NiO. a) spektri u širokom opsegu energija veze i b) N1s spektri sa dekonvoluiranim maksimumima.

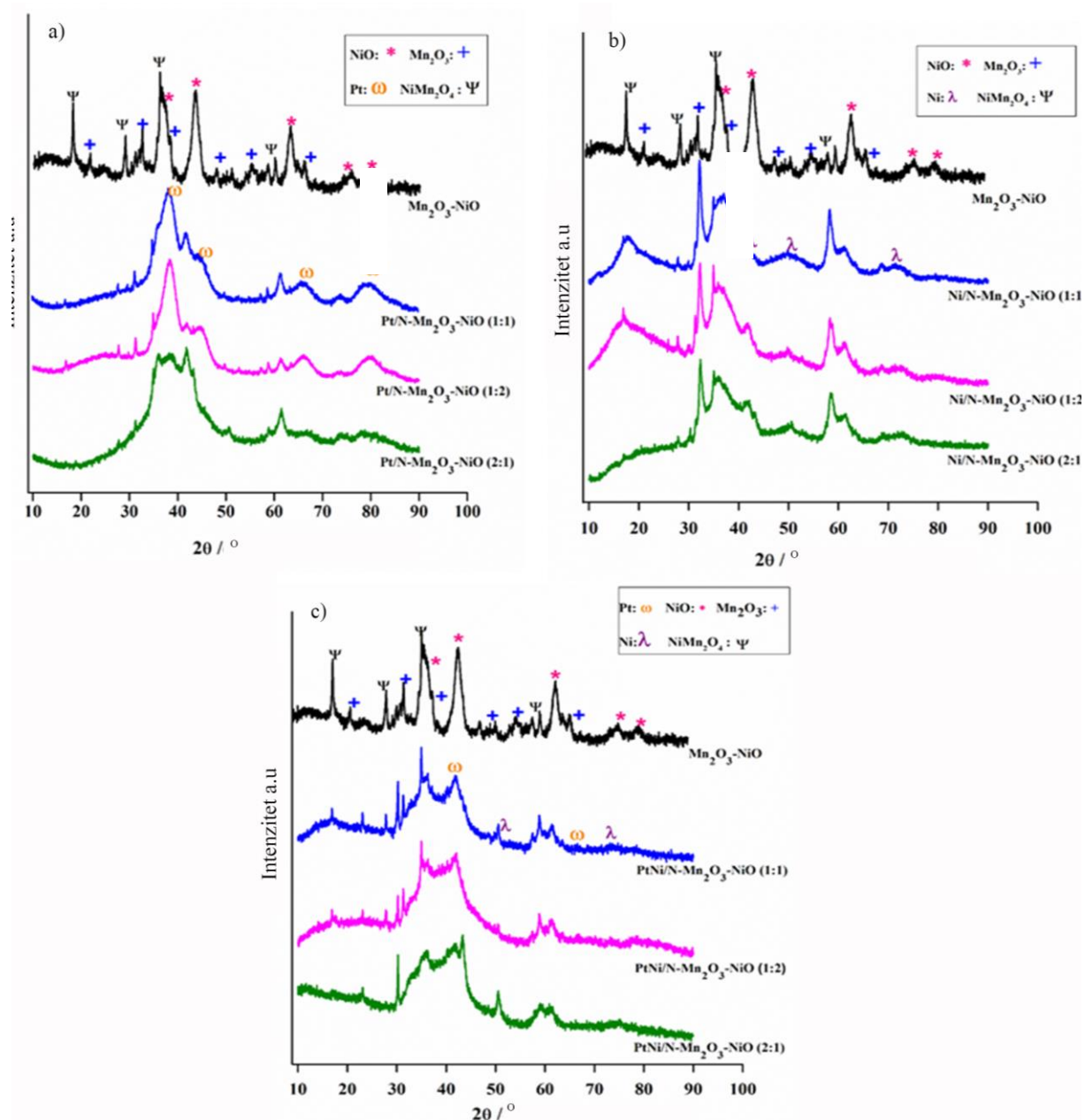
Na osnovu XPS spektra Mn_2O_3 -NiO-N strukture, zapaženo je postojanje dva različita tipa hemijskih veza između atoma N i Mn_2O_3 -NiO (Slika 7.1.7, b). Maksimumi koji su uočeni na pozicijama od 398,1 eV i 403,0 eV odgovaraju vezama piridin-N i N-oksida, respektivno. Niskoenergijska komponenta N1s spektra na energiji od 398,1 eV pripisana je formiranju hemijskih veza N-Mn ili N-Ni kao rezultat zamene kiseonikovih atoma sa atomima azota u strukturi azotom dopiranog Mn_2O_3 -NiO. Drugi maksimum slabijeg intenziteta odgovara π ekscitaciji koja dovodi do akumuliranja pozitivnog naelektrisanja na N vrstama lociranim na ivicama samih kristalnih struktura. Takođe, zapažen je i značajan pomak maksimuma u zavisnosti od količine azota u N-dopiranom materijalu [108,109].

Tabela 7.1.3 Rezultati ISP-MS analize Pt, Ni i PtNi katalizatora dopiranih azotom.

Katalizator	Pt (masenih %)	Ni (masenih %)
Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1)	19.87	
Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2)	18.75	
Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1)	18.26	
Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1)		14.89
Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2)		14.12
Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1)		13.48
PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1)	8.71	6.52

PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	8.33	6.47
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	7.95	6.12

Kako bi se dalje analizirala količina deponovanih nanočestica na azotom dopirane oksidne osnove, korišćena je metoda masene spektroskopije sa indukovano spregnutom plazmom kao jonizatorom. Rezultati ISP-MS analize prikazani su u Tabeli 7.1.3. Analizom rezultata može se videti da svi katalizatori koji sadrže samo nanočestice Pt ili Ni imaju približno 20 masenih % nanočestica na njima, što odgovara ciljanoj količini nanočestica prilikom sinteze. Sa druge strane, katalizatori dekorisani nanočesticama PtNi sadrže približno 10 masenih % Pt i 10 masenih % Ni, što je takođe u saglasnosti sa ciljanim vrednostima prilikom sinteze.



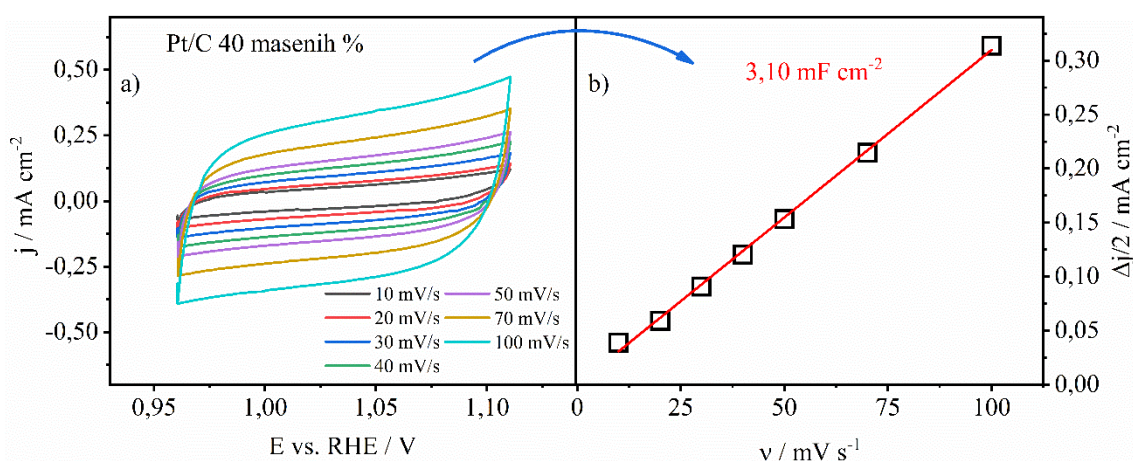
Slika 7.1.8 XRD analiza sintetisanih katalizatora a) Pt/Mn₂O₃-NiO-N, b) Ni/Mn₂O₃-NiO-N i c) PtNi/Mn₂O₃-NiO-N.

Na Slici 7.1.8 prikazani su XRD spektri sintetisanih katalizatora. Jasno su uočljivi maksimumi koji odgovaraju Mn_2O_3 strukturi, (211), (222), (400), (431), (440) i (622), a kojima odgovaraju difrakcioni uglovi od $23,1^\circ$, $32,9^\circ$, $38,2^\circ$, $49,3^\circ$, $55,1^\circ$ i $65,7^\circ$, respektivno [93]. Pored toga, jasno su uočljivi i difrakcioni maksimumi koji potiču od refleksija sa NiO ravni (111), (200), (220), (311), i (222) a odgovaraju im uglovi 2θ od $37,2^\circ$, $43,2^\circ$, $62,8^\circ$, $75,2^\circ$ i $79,3^\circ$, respektivno [110]. Uz ove maksimume, u svim ispitivanim katalizatorima su prisutni i maksimumi NiMn_2O_4 strukture na 2θ vrednostima od $18,5^\circ$, $30,5^\circ$, $35,9^\circ$, $43,6^\circ$ i $57,2^\circ$ koji odgovaraju refleksijama sa ravni (111), (200), (311) i (511), respektivno [111]. Na spektrima su takođe uočeni i maksimumi koji potiču od platine deponovane na Mn_2O_3 -NiO-N materijalima na 2θ vrednostima $40,1^\circ$, $46,5^\circ$, $68,0^\circ$ i $81,9^\circ$ a odgovaraju refleksijama sa ravni (111), (200), (220) i (311), respektivno [112]. Sa druge strane, Ni koji je takođe korišćen za dekoraciju oksidnih podloga pokazuje refleksije sa ravni (111), (200) i (220) kojima odgovaraju 2θ vrednosti od $45,0^\circ$, $52,3^\circ$ i $77,4^\circ$, respektivno [113]. Takođe je uočljivo da su maksimumi metala u svim katalizatorima prošireni i delimično spljošteni, dok dodatak metala azotom dopiranim oksidima dovodi do pomeranja maksimuma Mn_2O_3 i NiO ka manjim vrednostima 2θ što pokazuje da dodatak Pt i Ni dovodi do promena u kristalnoj strukturi materijala. U slučaju PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N materijala u kojima i Pt i Ni učestvuju u kristalnoj strukturi, postoji pomeranje i maksimuma Pt i Ni a neke odrefleksija sa ravni Ni čak i nisu jasno uočljive (Slika 7.1.8, c).

7.2. Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja

U svrhu ispitivanja kapaciteta dvojnog električnog sloja i procene elektrohemijske aktivne površine katalizatora, snimljeni su ciklovoltamogrami u okolini potencijala otvorenog kola u 0.1 M KOH za svaki od katalizatora pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode.

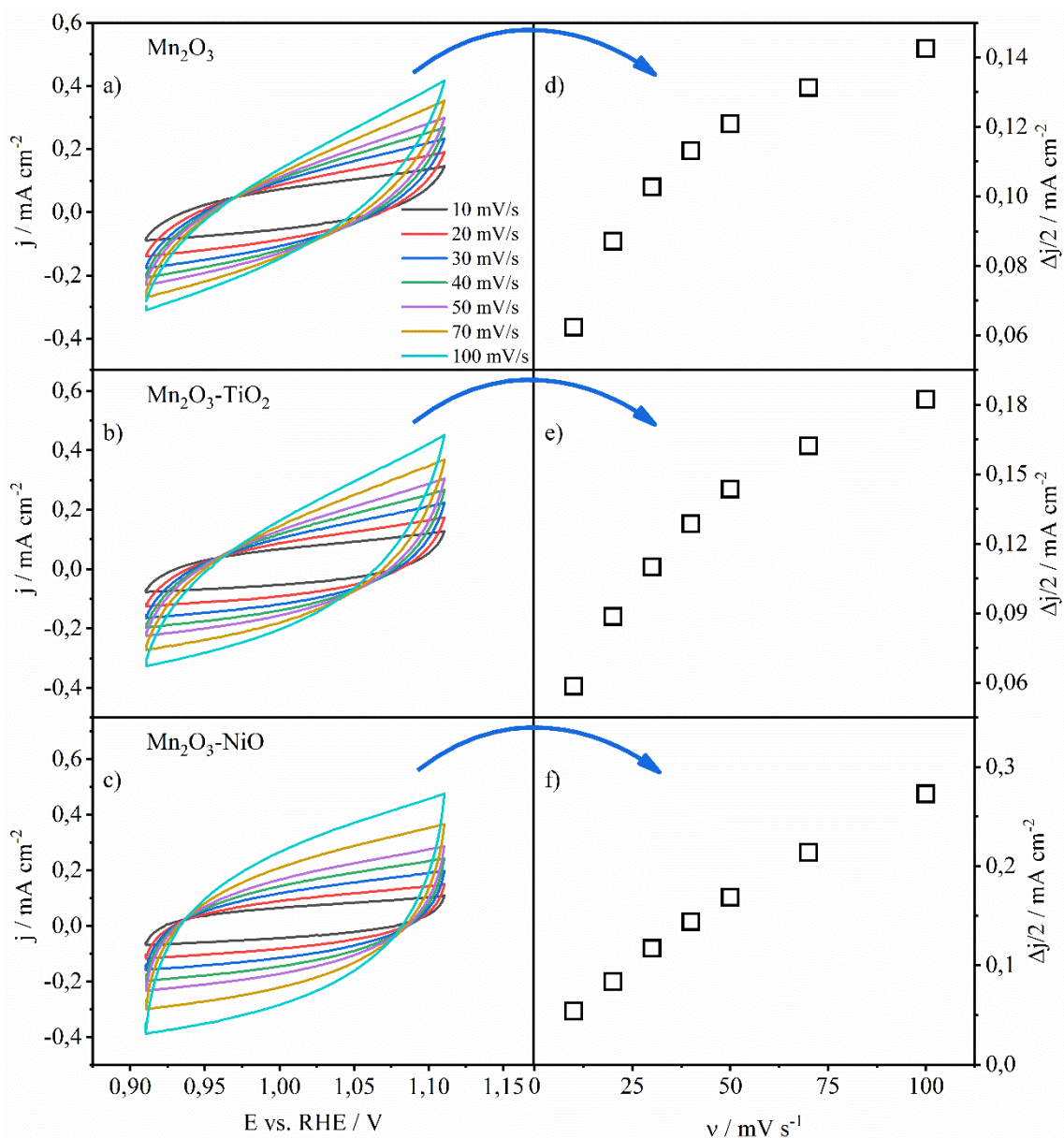
Kako bi se stekla realna slika o katalitičkim performansama i kapacitetu dvojnog električnog sloja sintetisanih katalizatora, na početku su snimljeni ciklovoltamogrami komercijalnog Pt/C katalizatora a rezultati su prikazani na Slici 7.2.1. Sa dobijenog grafika $\Delta j/2 = f(v)$ može se videti da je komercijalni Pt/C katalizator pokazao C_{dl} od $3,10 \text{ mF cm}^{-2}$. Kako je ranije bilo navedeno u odeljku 3.4, kao referentna vrednost za preračunavanje elektroaktivne površine iz C_{dl} će biti korišćena vrednost od $40 \mu\text{F cm}^{-2}$ po 1 cm^2 površine s obzirom da je ovo najčešća vrednost za rastvor KOH [49]. Uvrštavanjem ove vrednosti u jednačinu 3.3. može se izračunati vrednost ECSA koja u slučaju komercijalnog Pt/C iznosi $77,5 \text{ cm}^2$.



Slika 7.2.1 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja komercijalnog Pt/C katalizatora. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala

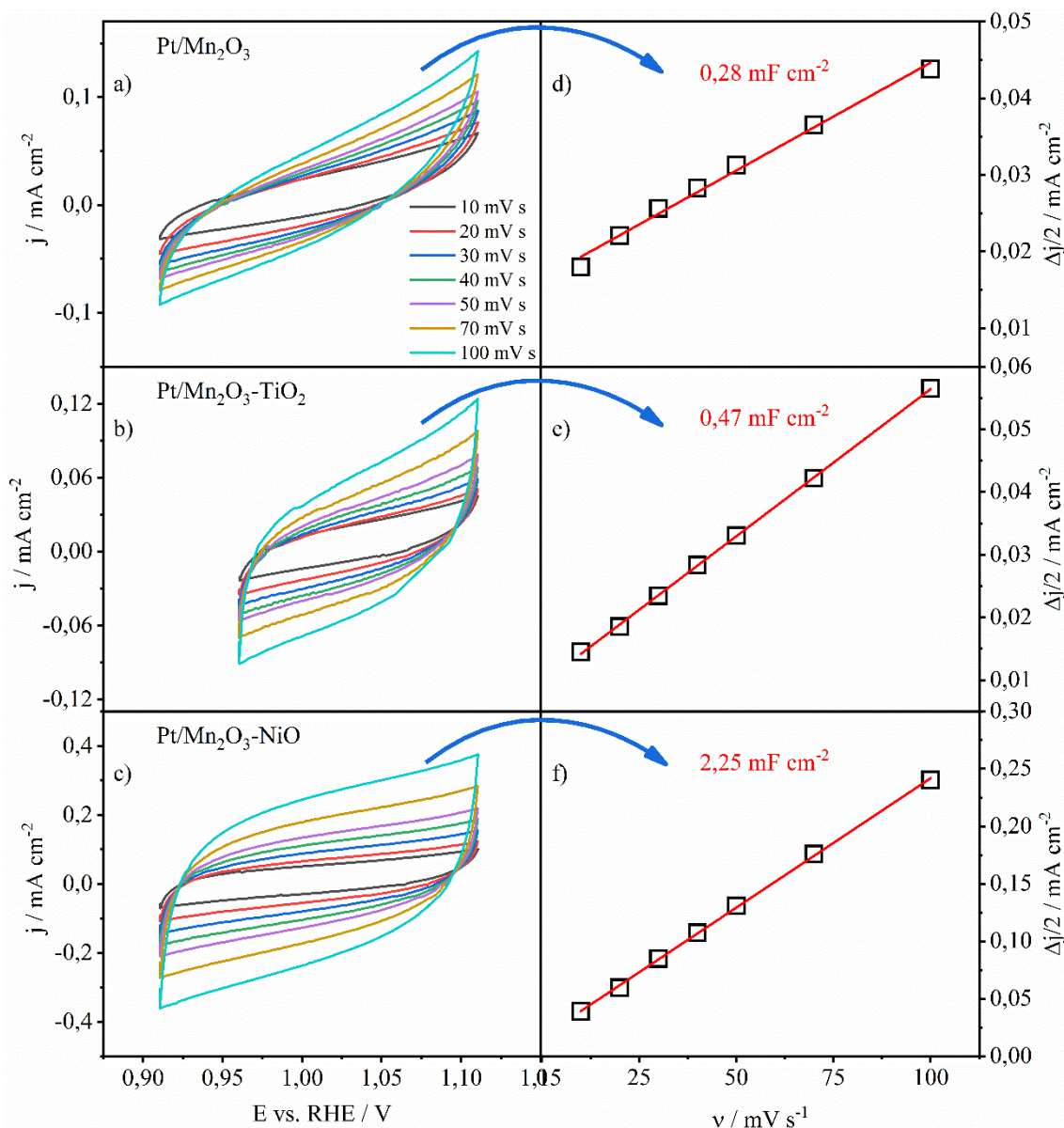
otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

Nakon dobijanja referentne vrednosti za komercijalni Pt/C katalizator, pod istim uslovima ponovljeni su eksperimenti i sa ostalim sintetisanim katalizatorima. Ciklovoltamogrami čistih oksida Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ prikazani su na Slici 7.2.2. Usled odstupanja od linearnosti pri većim brzinama polarizacije nije bilo moguće izračunati kapacitet dvojnog električnog sloja čistih oksida ovom metodom. Takođe, blaga distorzija ciklovoltamograma sa povećanjem brzine skeniranja je primećena kod svih ispitivanih katalizatora, što sugerise postojanje omskog otpora paralelnog sa C_{dl} [114].



Slika 7.2.2 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja čistih oksida Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

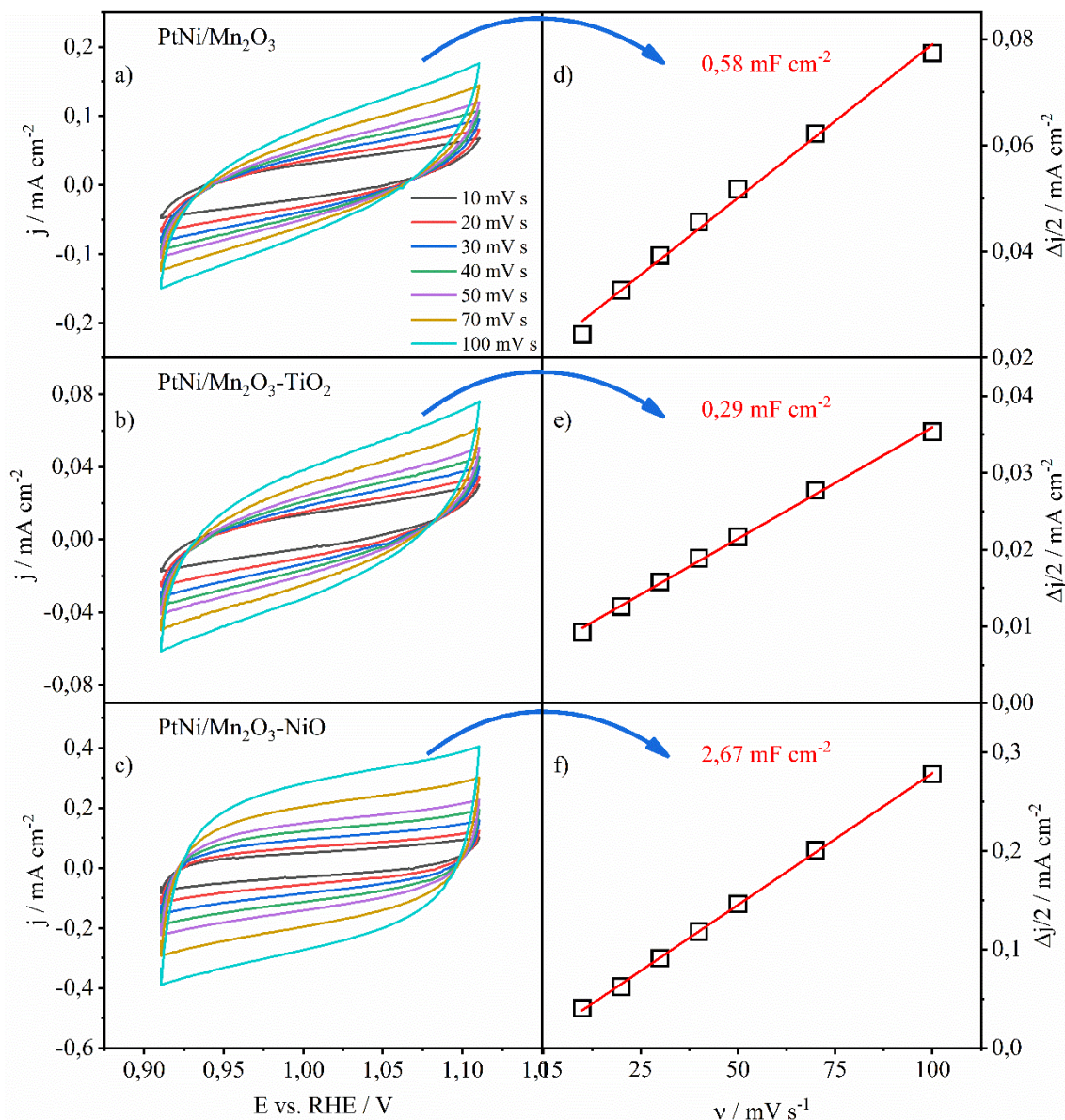
Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja oksida dekorisanih platinom (Slika 7.2.3, Pt/Mn₂O₃, Pt/Mn₂O₃-TiO₂ i Pt/Mn₂O₃-NiO) pokazalo je da najveći C_{dl} poseduje Pt/Mn₂O₃-NiO (2,25 mF cm⁻²). Izračunata ECSA u slučaju Pt/Mn₂O₃-NiO iznosi 56,25 cm² po 1 cm² geometrijske površine. Znatno niže vrednosti C_{dl} dobijene su za Pt/Mn₂O₃ i Pt/Mn₂O₃-TiO₂. Za Pt/Mn₂O₃ izračunata je vrednost C_{dl} 0,28 mF cm⁻² koja odgovara ECSA od 7 cm², dok je za Pt/Mn₂O₃-TiO₂ C_{dl} nešto veći i iznosi 0,47 mF cm⁻². Ovoj vrednosti C_{dl} odgovara ECSA od 11,75 cm².



Slika 7.2.3 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja oksida dekorisanih nanočesticama Pt. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitao kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

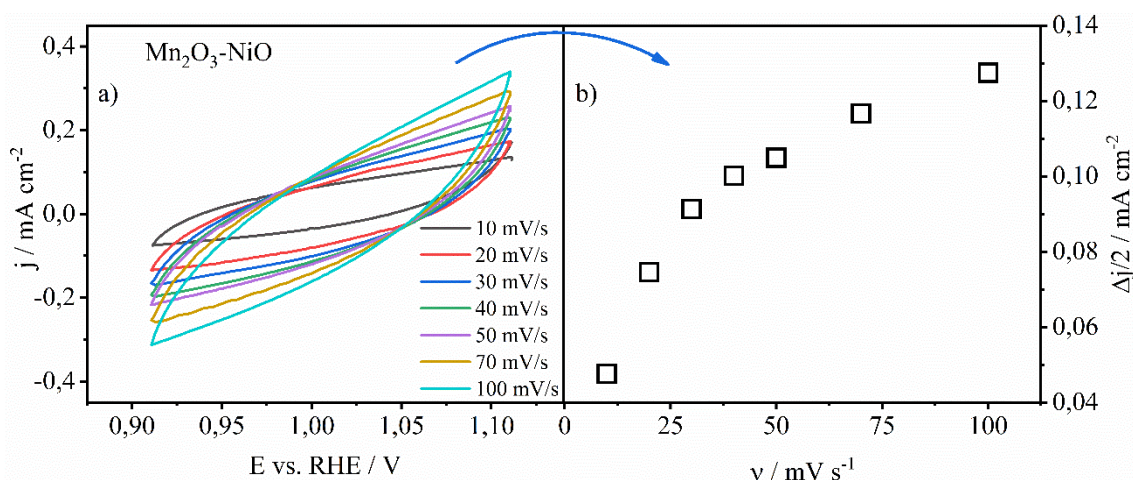
Na Slici 7.2.4 prikazani su rezultati ispitivanja C_{dl} za PtNi/Mn₂O₃, PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ i PtNi/Mn₂O₃-NiO. Kada su u pitanju katalizatori dekorisani nanočesticama PtNi legure, kao i u slučaju Pt-dekorisanih oksida, najveći kapacitet dvojnog električnog sloja dobijen je sa katalizatorom koji kao osnovu ima Mn₂O₃-NiO. Za PtNi/Mn₂O₃-NiO je izračunat C_{dl} od 2,67 mF cm⁻² kome odgovara ECSA od 66,75 cm² dok su za PtNi/Mn₂O₃ i PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ kao i u prethodnom slučaju vrednosti

znatno manje i iznose $0,58 \text{ mF cm}^{-2}$ i $0,29 \text{ mF cm}^{-2}$, respektivno. ECSA u slučaju PtNi/Mn₂O₃ i PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ iznosi $14,5 \text{ cm}^2$ odnosno $7,25 \text{ cm}^2$ po 1 cm^2 geometrijske površine, respektivno.



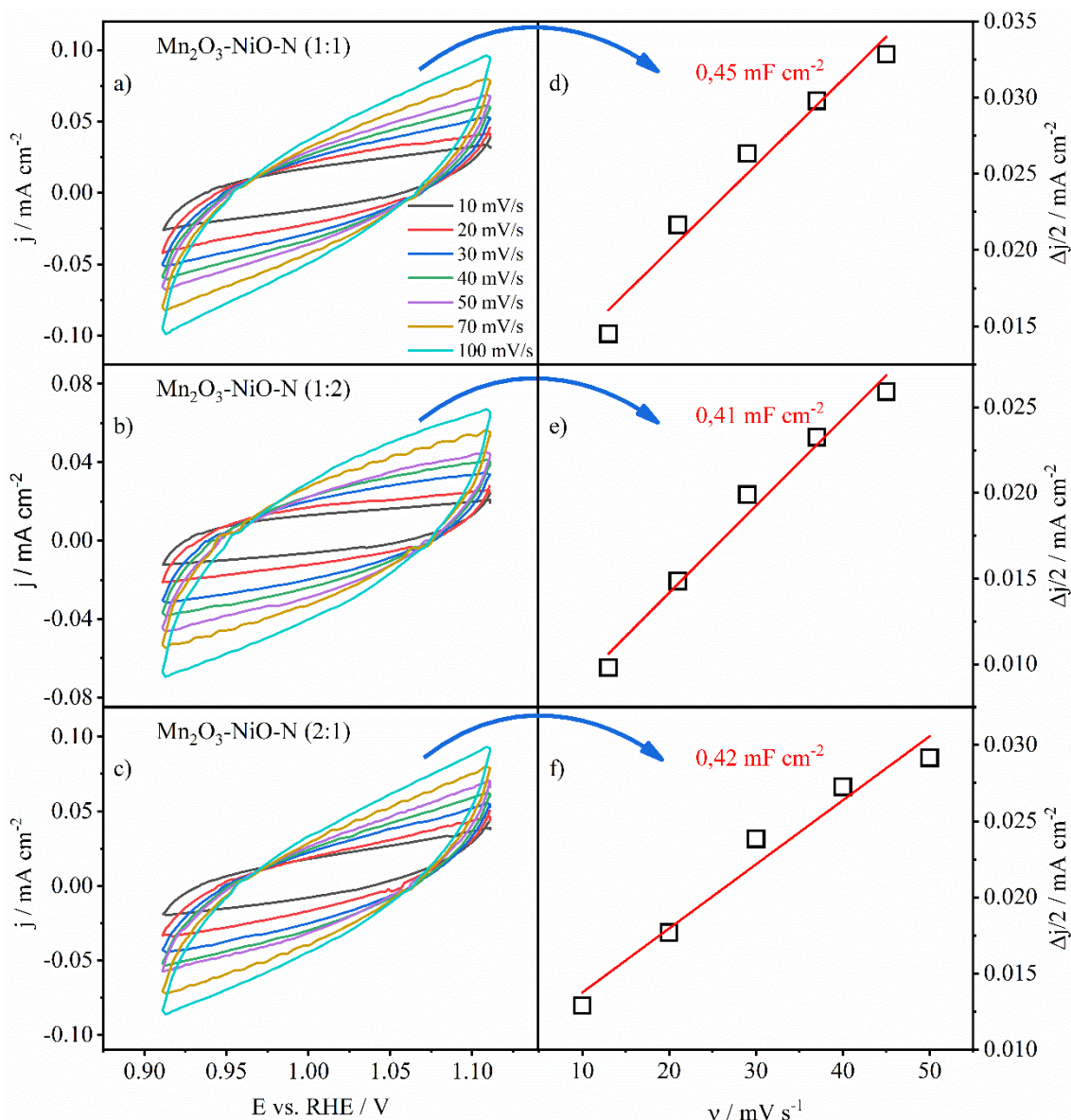
Slika 7.2.4 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja oksida dekorisanih nanočesticama PtNi legure. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

Na početku ispitivanja kapaciteta dvojnog električnog sloja drugog seta sintetisanih katalizatora snimljeni su ciklovoltamogrami u okolini potencijala otvorenog kola čistog, ne dopiranog i ne dekorisanog Mn₂O₃-NiO bimetalnog oksida i rezultati su prikazani na Slici 7.2.5. Kao i u slučaju ispitivanja prvog seta sintetisanih oksida, zbog odstupanja od linearnosti grafika $\Delta j=f(v)$ pri većim brzinama polarizacije radne elektrode, korišćenom metodom nije bilo moguće odrediti kapacitet dvojnog električnog sloja ispitivanog bimetalnog oksida.



Slika 7.2.5 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja čistog, ne dopiranog i ne dekorisanog Mn₂O₃-NiO. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

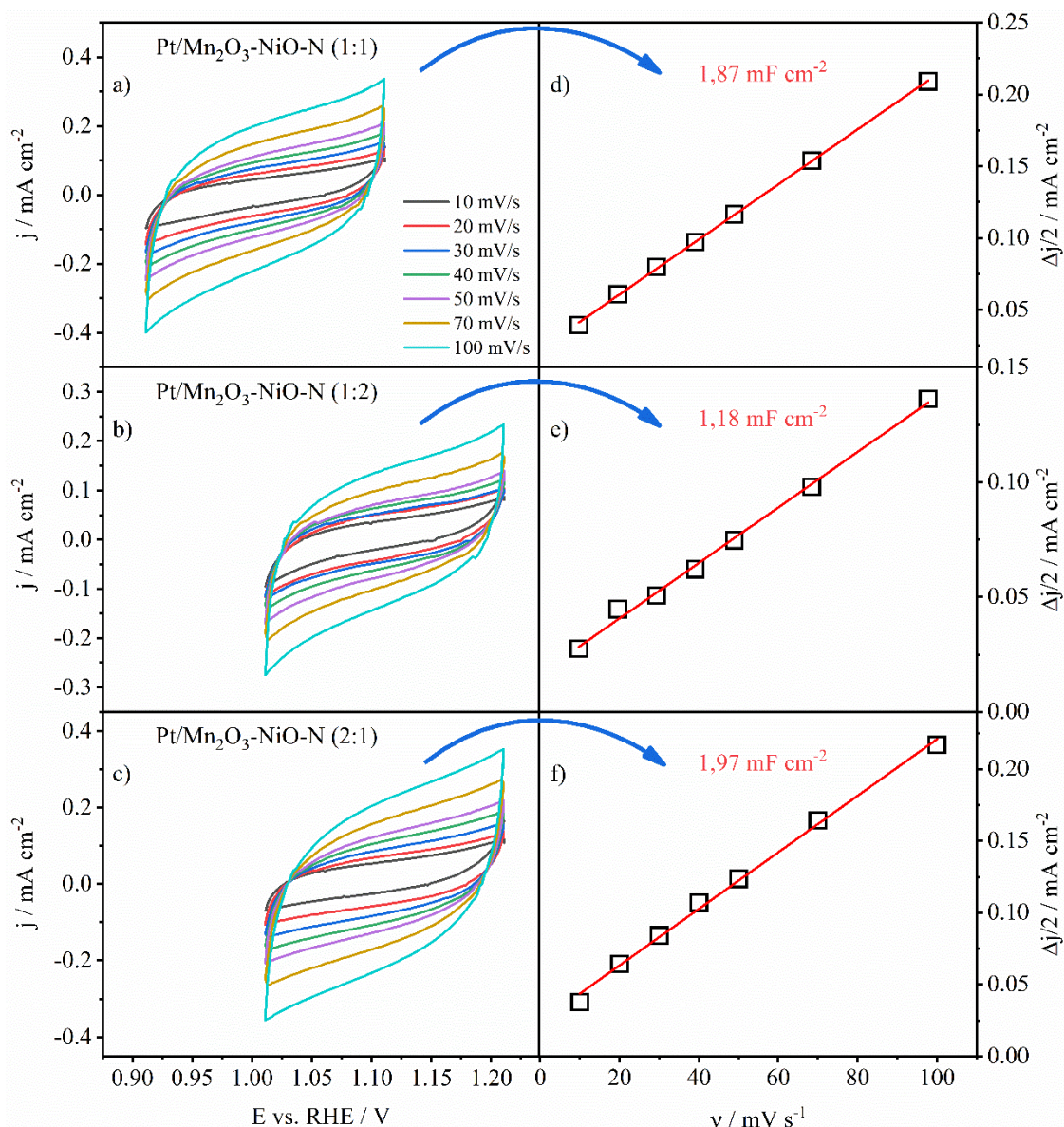
Ciklovoltamogrami na različitim brzinama skeniranja tri azotom dopirana Mn₂O₃-NiO oksida sa različitim odnosima oksida prema azotu prikazani su na Slici 7.2.6. Mn₂O₃-NiO-N katalizator koji je sintetisan sa odnosom Mn₂O₃-NiO prema N od 1:1 pokazao je najveću vrednost kapaciteta dvojnog električnog sloja u vrednosti od 0,45 mF cm⁻² kojem odgovara elektroaktivna površina od 11,3 cm², dok je najmanja vrednost C_{dl} dobijena sa katalizatorom kod koga je odnos oksida i azota 1:2 (C_{dl} = 0,41 mF cm⁻², ECSA = 10,3 cm²). Katalizator sa odnosom Mn₂O₃-NiO prema N od 2:1 pokazao je vrednost C_{dl} od 0,42 mF cm⁻² i ECSA od 10,5 cm². Iako postoje razlike u vrednostima C_{dl} i ECSA, one su ipak minimalne i sugerišu da količina azota prilikom dopiranja ne doprinosi značajno povećanju ili smanjenju ECSA katalizatora. Takođe vredi napomenuti i da su azotom dopirani oksidi Mn₂O₃-NiO pokazali slične ili čak i veće vrednosti C_{dl} i posledično ECSA od materijala koji su dekorisani nanočesticama Pt i PtNi legure a za osnovu imaju neki od oksida Mn₂O₃ ili Mn₂O₃-TiO₂.



Slika 7.2.6 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja azotom dopiranih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ sa tri različita $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO:N}$ odnosa. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

Deponovanje nanočestica platine po površini tri oksida dopirana azotom kao rezultat imalo je značajno povećanje kapaciteta dvojnog električnog sloja dekorisanih materijala u poređenju sa ne dekorisanim oksidima. Rezultati ispitivanja kapaciteta dvojnog električnog sloja Pt-dekorisanih N-dopiranih oksida prikazano je na Slici 7.2.7. Najveća vrednost C_{dl} u ovom slučaju izračunata je za katalizator koji je sintetisan sa odnosom oksida prema azotu 2:1 (Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1)) i iznosi $1,97 \text{ mF cm}^{-2}$ što odgovara elektroaktivnoj površini od $49,3 \text{ cm}^2$. U poređenju sa ne dekorisanim $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1), dekorisanje platinom dovelo je do povećanja elektroaktivne površine za približno pet puta. Nešto manja vrednost C_{dl} izračunata je za Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1), i iznosi $1,87 \text{ mF cm}^{-2}$, odnosno $46,8 \text{ cm}^2$. Najmanje povećanje kapaciteta dvojnog električnog sloja u odnosu na ne dekorisan oksid primećeno je kod Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) kod koga je izračunata vrednost C_{dl} od $1,18 \text{ mF cm}^{-2}$, odnosno ECSA od $29,5 \text{ cm}^2$. Iako povećanje ECSA nije tako veliko kao u slučaju druga dva materijala, ona je ipak i u ovom slučaju skoro tri puta veća u odnosu na ne dekorisani materijal.

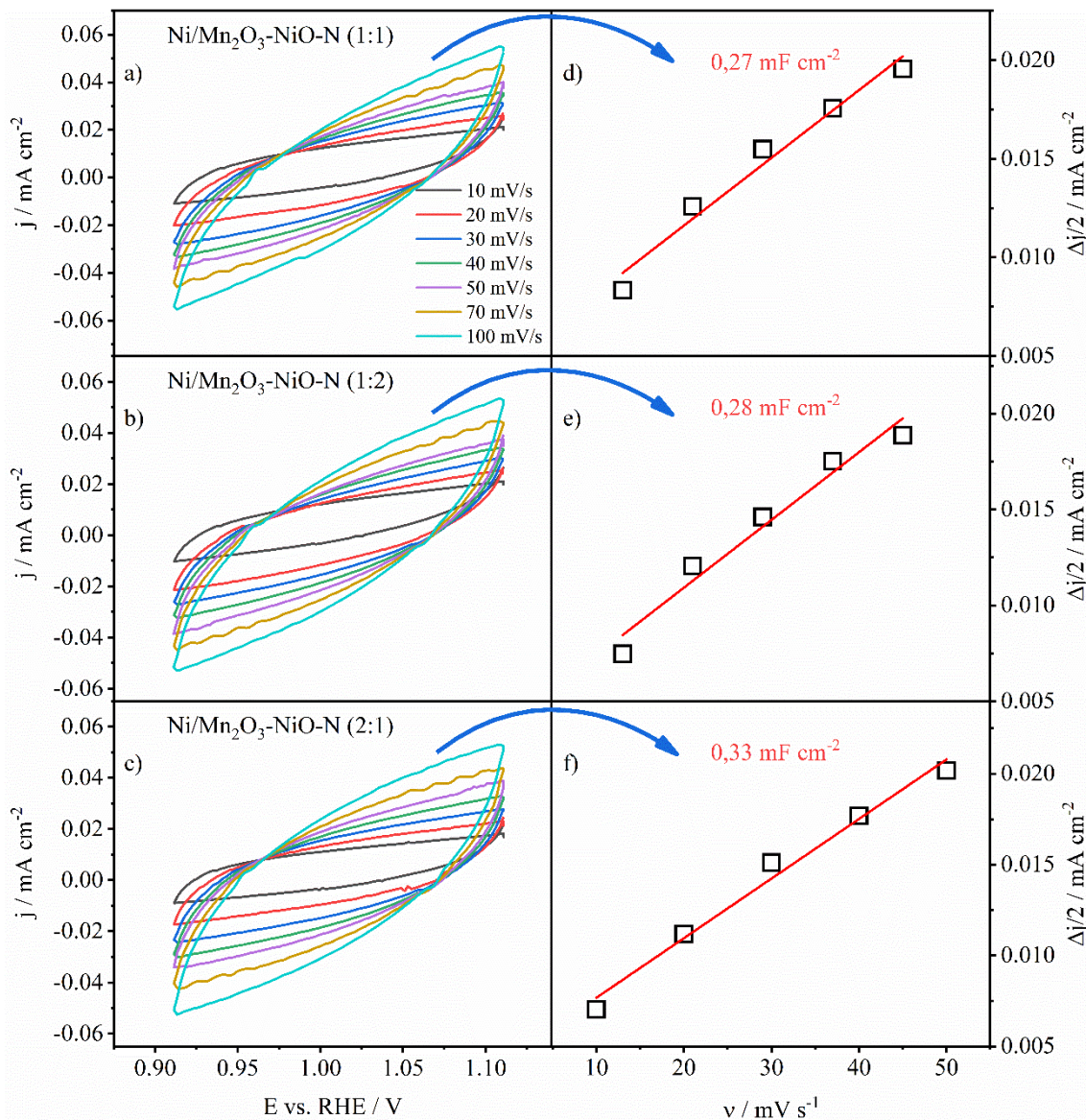
Takođe, treba imati na umu da je i u slučaju ne dekorisanih N-dopiranih oksida, oksid koji je sintetisan sa odnosom oksida prema azotu od 1:2 pokazao najmanju vrednost kapaciteta dvojnog električnog sloja u poređenju sa druga dva dopirana oksida. Ipak, sve tri vrednosti dobijene za Pt-dekorisane materijale su manje u odnosu na vrednost koja je dobijena za komercijalni Pt/C ($3,10 \text{ mF cm}^{-2}$).



Slika 7.2.7 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja azotom dopiranih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ sa tri različita $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO:N}$ odnosa i dekorisanih Pt nanočesticama. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

Na Slici 7.2.8 prikazani su rezultati ispitivanja C_{dl} tri $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dopiranih različitim količinama azota i dekorisanih nanočesticama Ni. Prvi pogled na ciklovoltamograme otkriva jasnu distorziju koja se povećava sa povećanje brzine polarizacije radne elektrode što sugerise, kao što je već bilo pomenuto, na postojanje omskog otpora u kolu koji je paralelan sa C_{dl} . Vrednosti C_{dl} dobijene za tri niklom dekorisane materijale su dosta manje u odnosu na one za platinom dekorisane materijale, ali su takođe manje i u odnosu na ne dekorisane materijale. Najmanja vrednost C_{dl} i ujedno najmanja

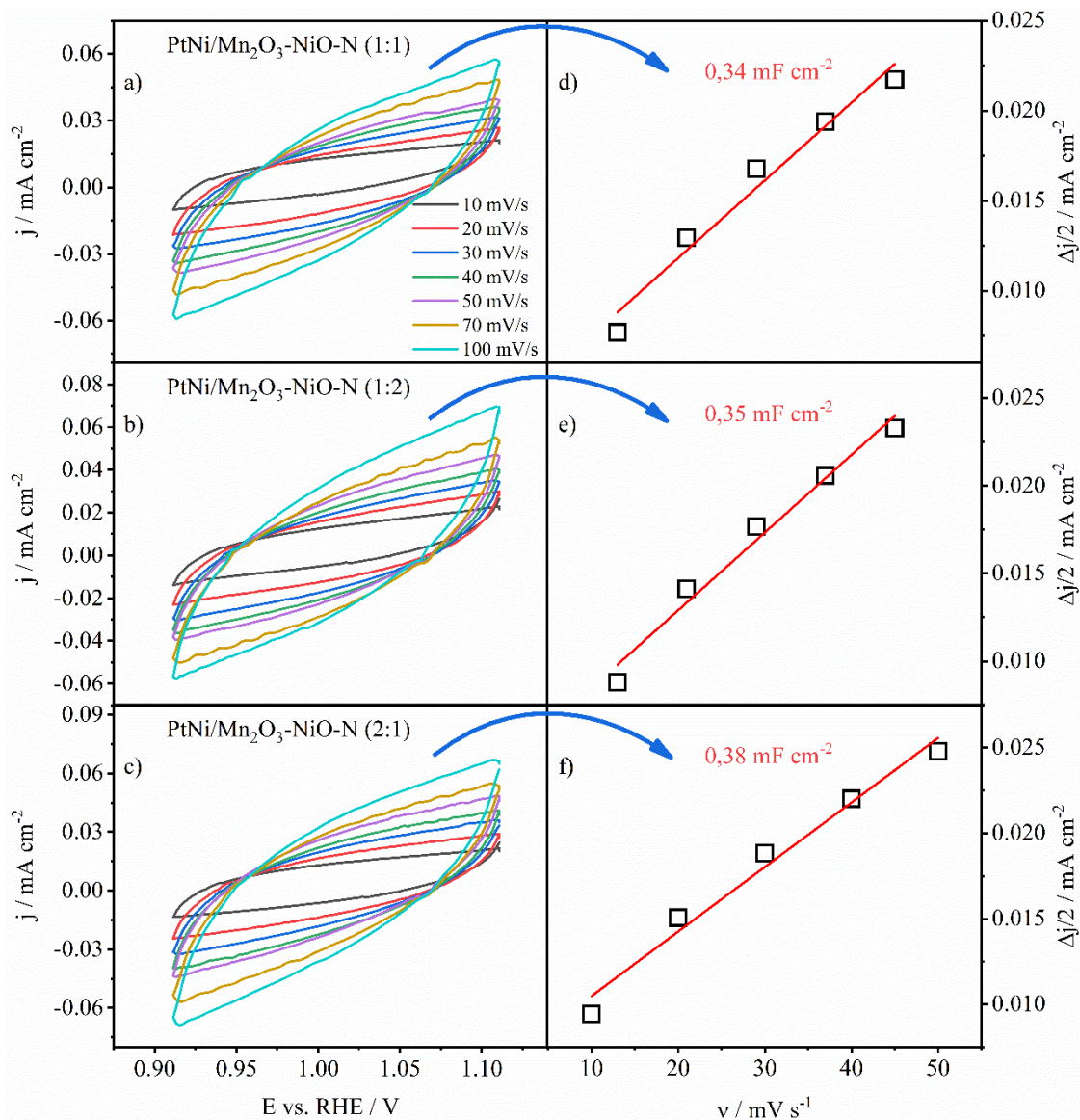
vrednost ECSA zabeležene su u slučaju Ni/Mn₂O₃-NiO-N (1:1), 0,27 mF cm⁻² i 6,8 cm², respektivno. Nešto veća vrednost C_{dl} izračunata je u slučaju Ni/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i iznosi 0,28 mF cm⁻² sa ECSA od 7,0 cm². Najveća vrednost kapaciteta dvojnog električnog sloja izračunata je u slučaju Ni/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) koji ima C_{dl} u vrednosti od 0,33 mF cm⁻² i ECSA od 8,3 cm² po 1 cm² geometrijske površine elektrode.



Slika 7.2.8 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja azotom dopiranih Mn₂O₃-NiO sa tri različita Mn₂O₃-NiO:N odnosa i dekorisanih Ni nanočesticama. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

Na kraju ispitivanja kapaciteta dvojnog električnog sloja sintetisanih katalizatora snimljeni su ciklovoltamogrami tri N-dopirana oksida koji su dekorisani nanočesticama PtNi legure. Rezultati ispitivanja C_{dl} tri PtNi/Mn₂O₃-NiO-N katalizatora prikazani su na Slici 7.2.9. I u ovom slučaju je zapažena distorzija ciklovotamograma pri povećanju brzine polarizacije radne elektrode koja sugerise da i u slučaju PtNi-dekorisanih materijala postoji omski otpor paralelan sa C_{dl}. Dobijene vrednosti C_{dl} su za sva tri katalizatora manje u odnosu na one dobijene sa Pt-dekorisanim i ne dekorisanim

materijalima, ali su i malo veće u odnosu na one dobijene sa Ni-dekorisanim katalizatorima. Najveća vrednost C_{dl} dobijena je sa PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) i iznosi 0,38 mF cm⁻² što odgovara elektroaktivnoj površini od 9,5 cm². Nešto niža vrednost izračunata je za PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2), 0,35 mF cm⁻² i ECSA od 5,8 cm², dok je najniža vrednost C_{dl} dobijena za PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i iznosi 0,34 mF cm⁻² kojoj odgovara ECSA od 8,3 cm² po 1 cm² geometrijske površine elektrode.



Slika 7.2.9 Ispitivanje kapaciteta dvojnog električnog sloja azotom dopiranih Mn₂O₃-NiO sa tri različita Mn₂O₃-NiO:N odnosa i dekorisanih nanočesticama PtNi legure. a) Ciklovoltamogrami pri različitim brzinama polarizacije radne elektrode u okolini potencijala otvorenog kola i b) grafički prikaz zavisnosti $\Delta j/2=f(v)$ sa koga je kao nagib očitana kapacitet dvojnog električnog sloja odgovarajućeg materijala.

U Tabeli 7.2.1 dato je poređene vrednosti kapaciteta dvojnog električnog sloja kao i odgovarajućih izračunatih vrednost elektrohemijske aktivne površine svih katalizatora sintetisanih i testiranih u ovoj doktorskoj disertaciji. Iz predstavljenih podataka može se videti da su najmanje vrednosti C_{dl} i posledično ECSA dobijene sa katalizatorima baziranim na oksidima Mn₂O₃ i Mn₂O₃-TiO₂, dok su najviše vrednosti dobijene sa Mn₂O₃-NiO katalizatorom koji nije dopiran azotom ali je dekorisan nanočesticama platine. U poređenju sa komercijalnim Pt/C katalizatorom čiji je C_{dl} meren

pod istim eksperimentalnim uslovima kao i C_{dl} ispitivanih sistema, Pt/Mn₂O₃-NiO, PtNi/Mn₂O₃-NiO i Pt/Mn₂O₃-NiO-N katalizatori pokazuju vrednosti C_{dl} istog reda veličine kao i Pt/C, dok su sa ostalim materijalima generalno dobijene dosta niže vrednosti ovih parametara. Ipak, C_{dl} i ECSA nisu definitivni pokazatelji potencijalne aktivnosti katalizatora za neku od ispitivanih reakcije, te će u nastavku biti izloženo detaljno testiranje svakog od sintetisanih materijal u pogledu katalize reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika.

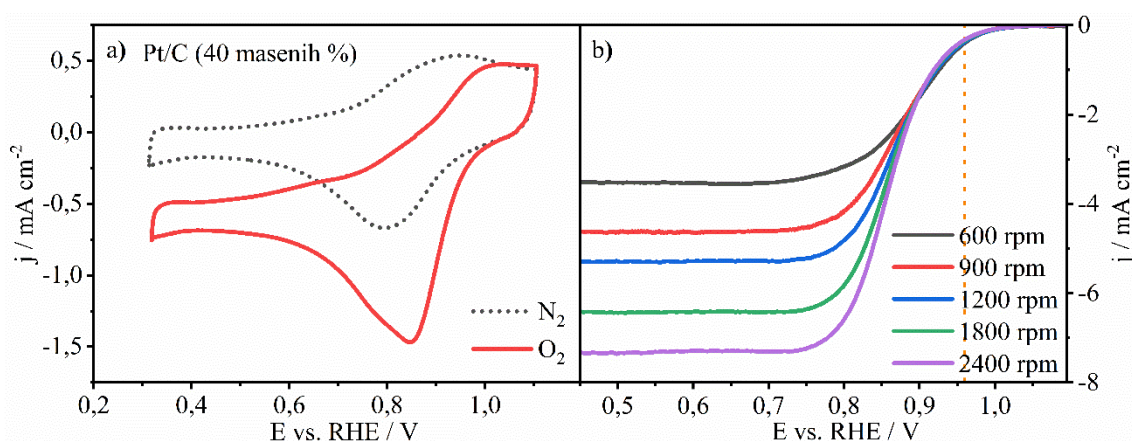
Tabela 7.2.1 Poređenje vrednosti C_{dl} i ECSA svih testiranih katalizatora.

Katalizator	C_{dl} / mF cm ⁻²	ECSA / cm ²
Mn ₂ O ₃	-	-
Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	-	-
Mn ₂ O ₃ -NiO	-	-
Pt/Mn ₂ O ₃	0,28	7,00
Pt/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	0,47	11,75
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO	2,25	56,25
PtNi/Mn ₂ O ₃	0,58	14,50
PtNi/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	0,29	7,25
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO	2,67	66,75
Mn ₂ O ₃ -NiO	-	-
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	0,45	11,30
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	0,41	10,30
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	0,42	10,50
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	1,87	46,80
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	1,18	29,50
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	1,97	49,30
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	0,27	6,80
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	0,28	7,00
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	0,33	8,30
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	0,34	8,50
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	0,35	8,80
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	0,38	9,50
Pt/C (40 masenih %)	3,10	77,50

7.3. Kataliza reakcije redukcije kiseonika

7.3.1. Komercijalni Pt/C

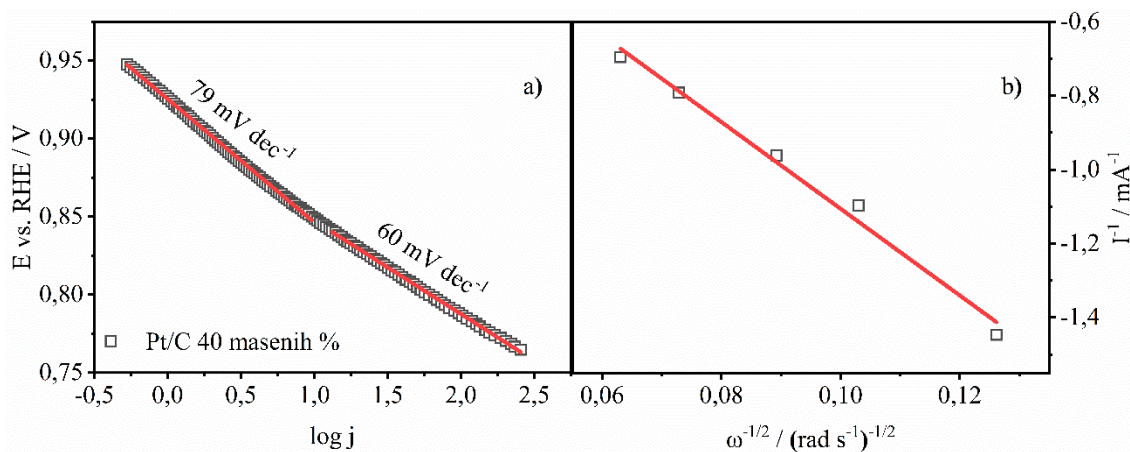
Kao i u slučaju ispitivanja kapaciteta dvojnog električnog sloja, na početku su snimljeni ciklovoltamogrami komercijalnog Pt/C katalizatora u 0,1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, kao i polarizacione krive pri različitim brzinama rotacije radne elektrode kako bi se dobila polazne vrednosti za dalje poređenje sintetisanih katalizatora. Rezultati ovih eksperimenata prikazani su na Slici 7.3.1. Jasno je uočljiv maksimum redukcije kiseonika na oko 0.86 V vs. RHE dok se sa Slike 7.3.1 (b) mogu uočiti jasno definisane granične difuzione struje pri različitim brzinama rotacije radne elektrode. S obzirom da se u literaturi najčešće nalazi poređenje graničnih difuzionih struja na 1800 rpm, i u ovoj disertaciji će biti korišćene ekvivalentne vrednosti. U slučaju komercijalnog Pt/C katalizatora izmerena granična difuziona struja pri brzini rotacije od 1800 rpm iznosi $-6,44 \text{ mA cm}^{-2}$, i ova vrednost će se smatrati referentnom za poređenje ostalih katalizatora.



Slika 7.3.1 a) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i b) LSV pri različitim brzinama rotacije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Na Slici 7.3.2 prikazani su rezultati Tafelove analize (Slika 7.3.2, a) i Kutečki-Levič analize (Slika 7.3.2, b) urađene za komercijalni Pt/C katalizator. Tafelova analiza rađena je u oblasti potencijala od potencijala početka reakcije do 70-80 % granične difuzione struje za polarizacionu krivu snimljenu pri brzini rotacije radne elektrode od 1800 rpm. Dobijene su dve vrednosti Tafelovog nagiba od 79 i 60 mV dec^{-1} , što sugeriše da dolazi do promene u kinetici reakcije redukcije kiseonika sa promenom potencijala. Vredi napomenuti da je promenu Tafelovog nagiba detaljno proučavao Shinagawa sa saradnicima i da su pokazali da Tafelov nagib zavisi od geometrije uzorka kao i od odlučujućeg stupnja reakcije [115].

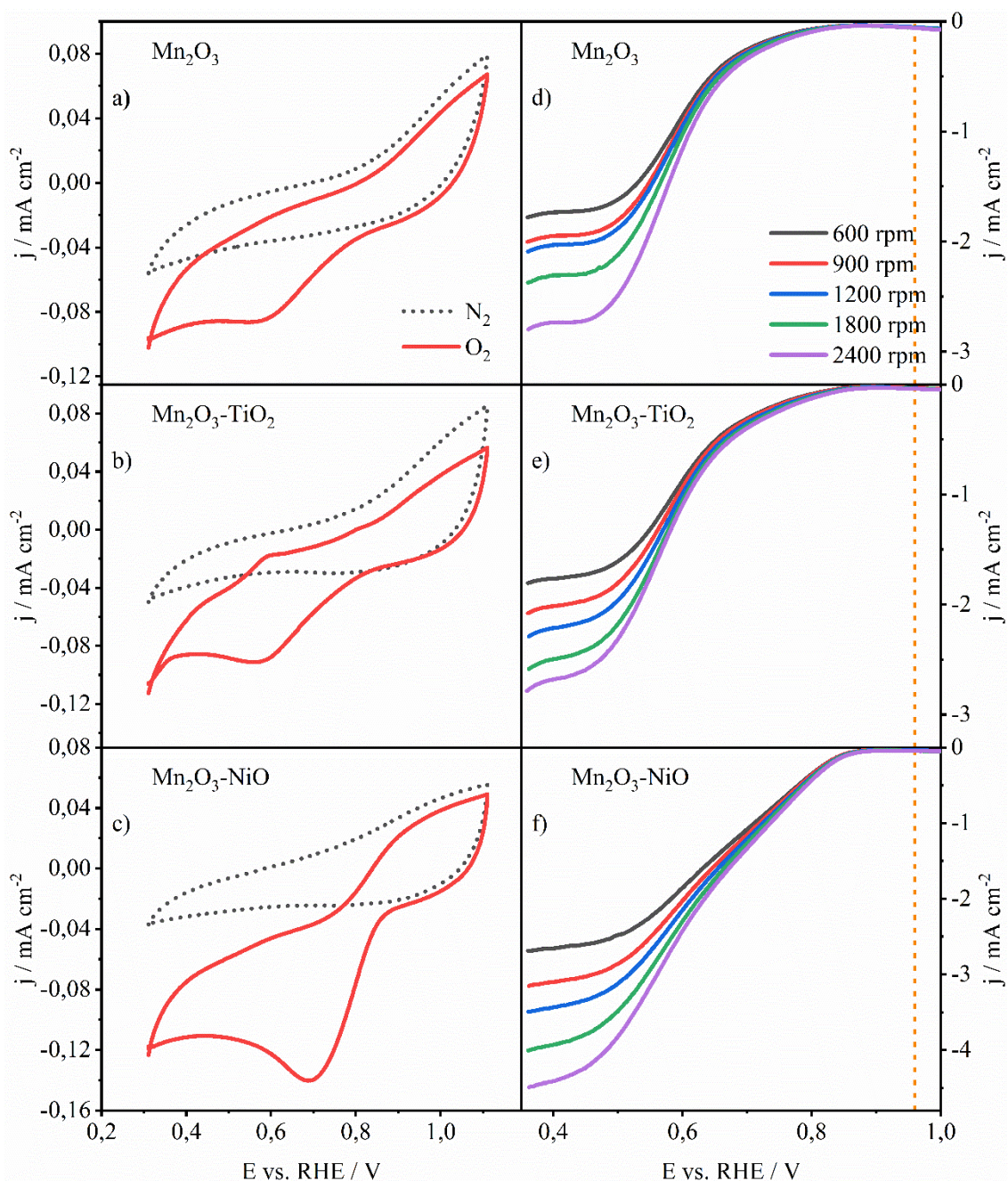
Kutečki-Levič analiza je korišćena kako bi se izračunao broj izmenjenih elektrona u elementarnom stupnju reakcije i za komercijalni Pt/C pronađeno je da n iznosi 3,97 što sugeriše čist četvoro-elektronski mehanizam redukcije na ovom katalizatoru. Dalje, K-L grafik predstavlja pravu liniju što sugeriše da je posmatrana reakcija prvog reda u odnosu na koncentraciju O_2 [116].



Slika 7.3.2 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja komercijalnog Pt/C katalizatora.

7.3.2. Oksidi Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$

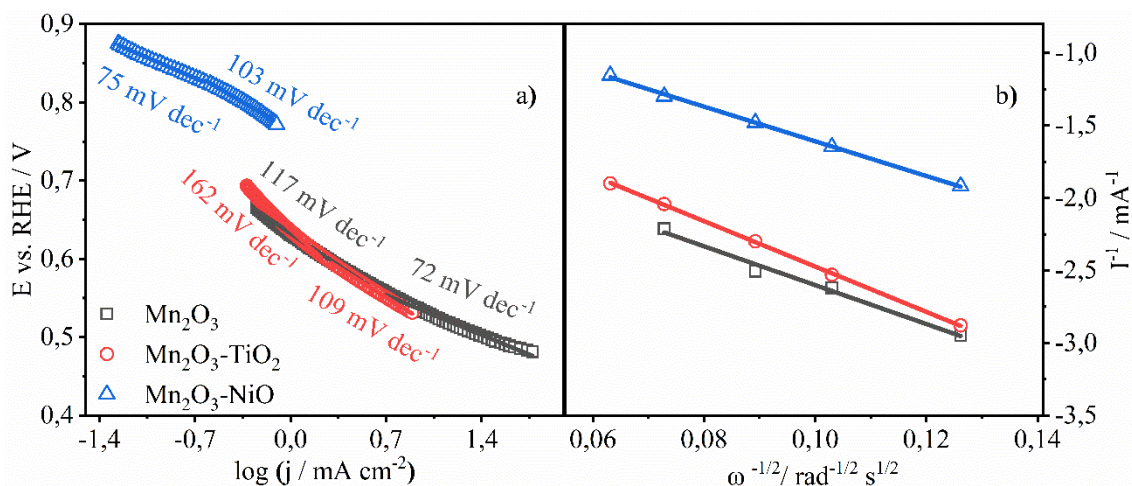
Nakon ispitivanja komercijalnog Pt/C katalizatora, eksperimenti su ponovljeni za sve ostale sintetisane materijale. Na početku su ispitivani čisti, ne dekorisani oksidi Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ i rezultati su prikazani na Slici 7.3.3. I u ovom slučaju su maksimumi redukcije kiseonika jasno vidljivi na ciklovoltamogramima u O_2 zasićenom elektrolitu. Međutim, granične difuzione struje su znatno manje i ne tako jasno definisane kao u slučaju Pt/C katalizatora, što je i očekivano.



Slika 7.3.3 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije ne dekorisanih oksida. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Procena vrednosti granične difuzione struje, zbog nepostojanja jasno definisanih eksperimentalnih vrednosti, vršena je na $0,45\text{ V vs. RHE}$ a vrednosti su očitane sa polarizacione krive na 1800 rpm . Najveća vrednost j_d dobijena je sa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ oksidom ($-3,927\text{ mA cm}^{-2}$) dok je najmanja vrednost dobijena sa oksidom Mn_2O_3 ($-2,304\text{ mA cm}^{-2}$). Katalizator koji se sastojao od oksida mangana i titanijuma ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) dostigao je vrednost granične difuzione struje od $-2,496\text{ mA cm}^{-2}$. Inicijalna procena aktivnosti katalizatora je jasno pokazala da sa dodatkom nekog drugog oksida oksidu Mn_2O_3 i sintezom bimetalnog oksida dolazi do poboljšanja katalitičkih performansi u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika. Kao što se može videti sa gornje slike, poboljšanje se ne ogleda samo u povećanju vrednosti granične difuzione struje već i u pomeranju potencijala početka

reakcije ka višim vrednostima što sugerise bržu RRR kinetiku na bimetalnim oksidima u odnosu na čiste monometalne okside. Vredi napomenuti i da je razlika u pogledu vrednosti j_d i potencijala početka reakcije dodatkom TiO_2 minimalna dok se dodatkom NiO oksidu Mn_2O_3 potencijal početka reakcije znatno pomera ka višim vrednostima dok je vrednost j_d skoro duplo veća.



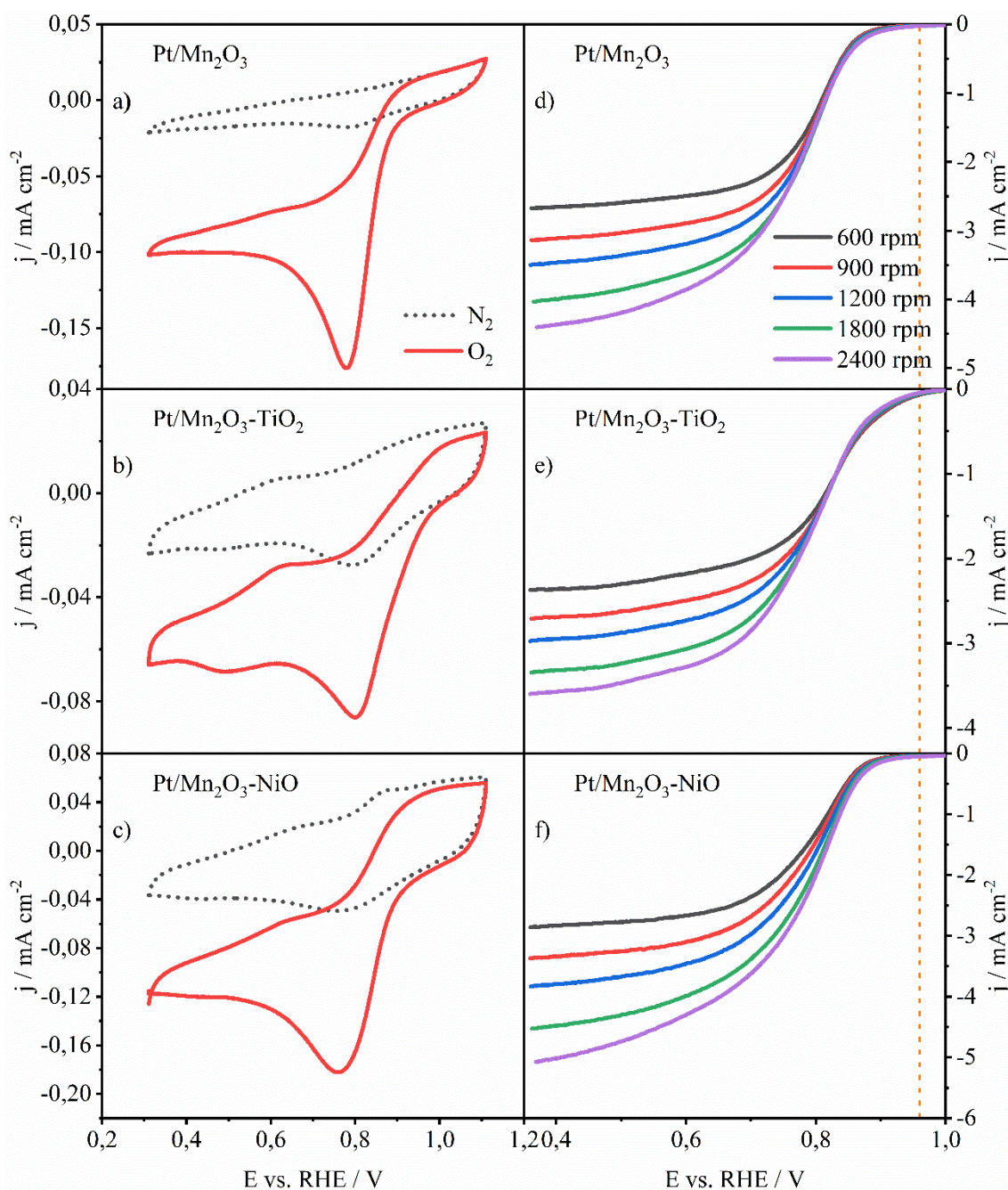
Slika 7.3.4 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja ne dekorisanih oksida.

Tafelovom analizom polarizacionih krivih na 1800 rpm dobijene su vrednosti Tafelovih nagiba i u slučaju ne dekorisanih oksida Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ a rezultati su prikazani na Slici 7.3.4, (a). Za sva tri katalizatora su dobijene dvostruki Tafelovi nagibi a najmanje vrednosti su dobijene za $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (75 i 103 mV dec⁻¹) što sugerise najbolju RRR aktivnost ovog materijala u poređenju sa druga dva oksida. Nešto više vrednosti Tafelovih nagiba dobijene su za Mn_2O_3 (117 i 72 mV dec⁻¹) dok su najviše vrednosti ovog parametra dobijene za $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ katalizator (162 i 109 mV dec⁻¹).

Kutečki-Levič analizom zapažen je identičan trend kao i u slučaju Tafelove analize. Najveći broj izmenjenih elektrona u elementarnom stupnju reakcije izračunat je za $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ katalizator i iznosi 3,89 e⁻. U slučaju Mn_2O_3 dobijeno n iznosilo je 3,47 e⁻ što sugerise da se na ova dva katalizatora redukcija kiseonika odvija skoro isključivo četvoro-elektronskim mehanizmom. Kada je reč o bimetalnom oksidu $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, u slučaju ovog katalizatora dobijena je najmanja vrednost n od 2,97 e⁻, što sugerise mešanu dvo i četvoro-elektronsku kinetiku redukcije kiseonika.

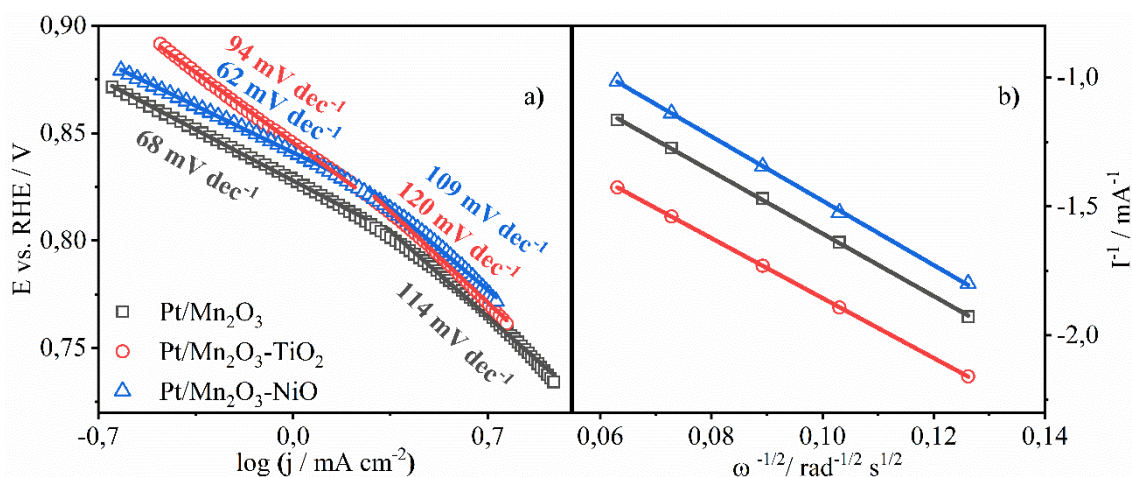
7.3.3. Oksidi Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dekorisani Pt-nanočesticama

Ispitivanje aktivnosti platinom dekorisanih bimetalnih oksida urađeno je po ustaljenoj proceduri snimanja ciklovoltamograma i polarizacionih krivih pri različitim brzinama polarizacije. Rezultati CV i LSV eksperimenata sa katalizatorima Pt/ Mn_2O_3 , Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ prikazani su na Slici 7.3.5. Na ciklovoltamogramima u O₂ zasićenom 0,1 M KOH sva tri katalizatora jasno je uočljiv maksimum redukcije kiseonika na približno 0,8 V vs. RHE. Takođe, za razliku od LSV eksperimenata sa ne dekorisanim oksidima, na polarizacionim krivama oksida dekorisanih platinom granične difuzione struje su znatno izraženije i za sva tri katalizatora imaju veće vrednosti u poređenju sa vrednostima dobijenim za ne dekorisane okside.



Slika 7.3.5 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije oksida dekorisanih Pt nanočesticama. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Najveća vrednost granične difuzione struje pri rotaciji radne elektrode brzinom od 1800 rpm dobijena je sa Pt/Mn₂O₃-NiO katalizatorom i iznosi -4,48 mA cm⁻². Nešto niža vrednost j_d dobijena je sa katalizatorom Pt/Mn₂O₃ (-4,00 mA cm⁻²) dok je najniža vrednost ovog parametra očitana za Pt/Mn₂O₃-TiO₂ i iznosi -3,31 mA cm⁻². Očitane vrednosti j_d potvrđuju trend zapažen kod ne dekorisanih oksida, tj. najveća vrednost granične difuzione struje i u ovom slučaju dobijena je sa katalizatorom koji za osnovu ima Mn₂O₃-NiO. Vredi pomenuti da, iako je vrednost j_d dostignuta sa Pt/Mn₂O₃-NiO katalizatorom nešto manja od one koja je dostignuta sa komercijalnim Pt/C katalizatorom, količina platine u sintetisanom katalizatoru je duplo manja u odnosu na onu u komercijalnom, što ovaj katalizator čini skoro duplo jeftinijim za komercijalnu upotrebu.



Slika 7.3.6 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja oksida dekorisanih Pt nanočesticama.

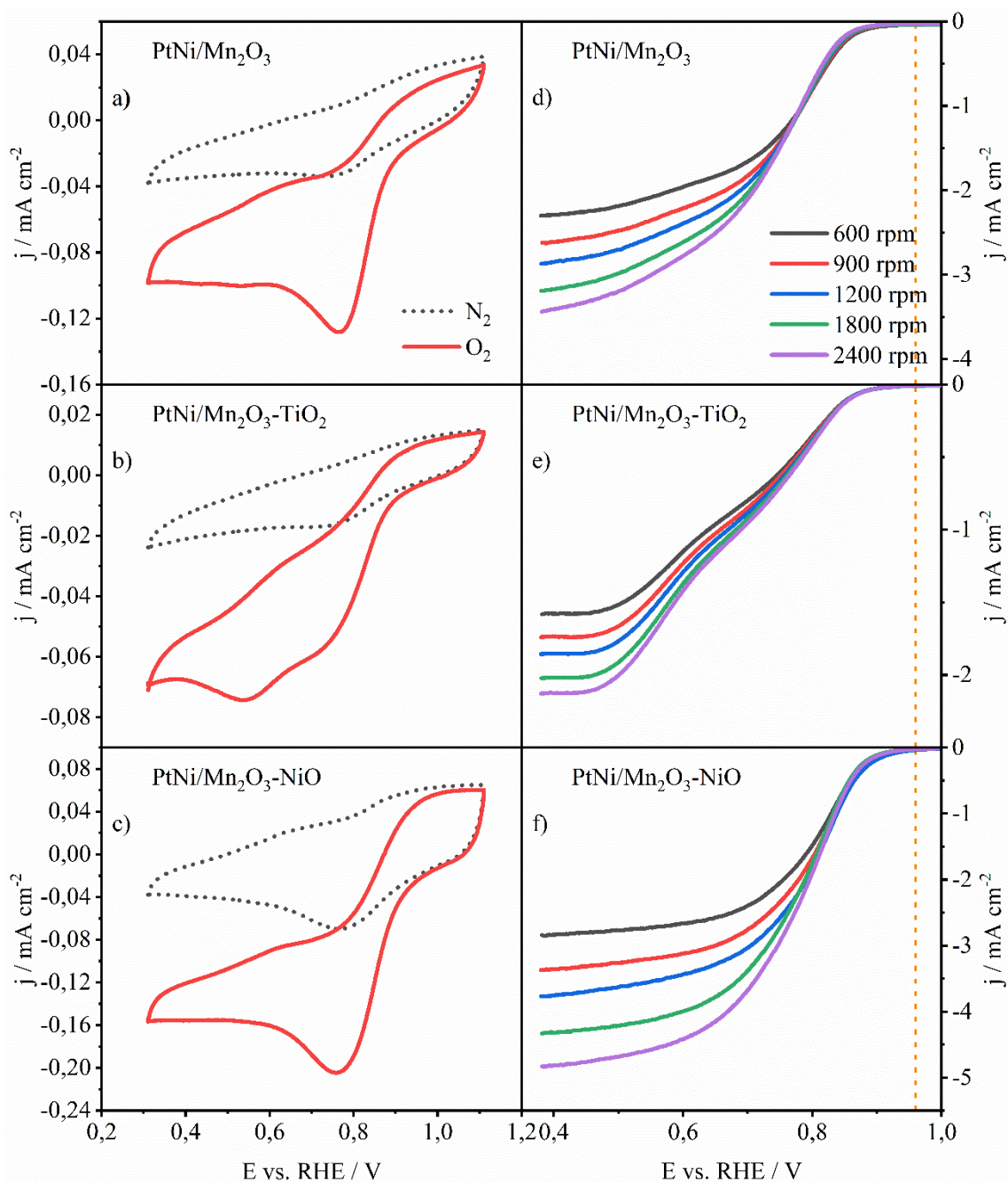
Na Slici 7.3.6 prikazani su rezultati Tafelove i Kutečki-Levič analize oksida dekorisanih nanočesticama platine. Kao i u slučaju ne dekorisanih oksida, za svaki od tri katalizatora dobijene su dvostruke vrednosti Tafelovog nagiba i kao u slučaju ne dekorisanog bimetalnog oksida Mn₂O₃-NiO, katalizator dobijen dekoracijom ovog oksida nanočesticama platine pokazao je najmanje vrednosti Tafelovog nagiba. Vrednosti Tafelovog nagiba koje su izračunate za Pt/Mn₂O₃-NiO iznose 62 i 109 mV dec⁻¹. nešto veće vrednosti od 68 i 114 mV dec⁻¹ dobijene su za Pt/Mn₂O₃, dok su, kao i u prethodnom slučaju, najveće vrednosti izračunate za katalizator Pt/Mn₂O₃-TiO₂ (94 i 120 mV dec⁻¹).

Kutečki-Levič analizom utvrđeno je da se na sva tri katalizatora redukcija kiseonika dešava skoro isključivo četvero-elektronskim mehanizmom, što je i očekivano. Naime, kako je u uvodnom delu već pomenuto, Pt se smatra jednim od najboljih katalizatora reakcije redukcije kiseonika i na Pt-baziranim katalizatorima ova reakcija se u glavnom dešava četvero-elektronskim mehanizmom. Tako je Kutečki-Levič analizom Pt/Mn₂O₃, Pt/Mn₂O₃-TiO₂ i Pt/Mn₂O₃-NiO dobijen broj izmenjenih elektrona od 3,84, 4,0 i 3,73, respektivno.

7.3.4. Oksidi Mn₂O₃, Mn₂O₃-TiO₂ i Mn₂O₃-NiO dekorisani PtNi-nanočesticama

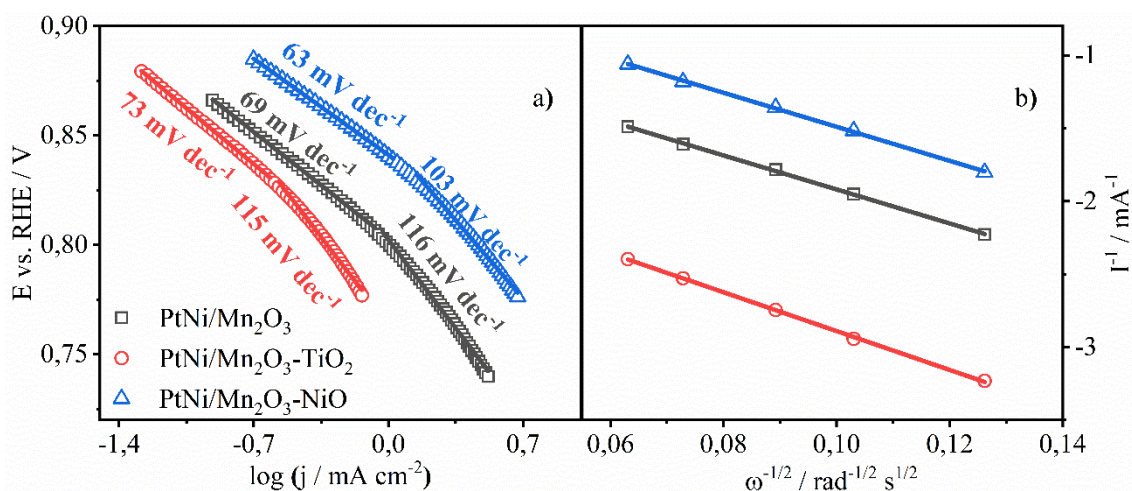
Slika 7.3.7 prikazuje rezultate ispitivanja aktivnosti oksida dekorisanih nanočesticama PtNi legure u pogledu reakcije redukcije kiseonika. U slučaju katalizatora PtNi/Mn₂O₃, PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ i PtNi/Mn₂O₃-NiO uočljivi su jasni maksimumi redukcije na ciklovoltamogramima u O₂ zasićenom elektrolitu kao i jasno definisane granične difuzione struje na polarizacionim krivama snimljenim pri različitim brzinama rotacije radne elektrode. Ipak, na polarizacionim krivama PtNi/Mn₂O₃ katalizatora ja vrednosti nisu jasno uočljive, te su kao i u prethodnom slučaju kao vrednosti granične difuzione struje očitavane vrednosti gustine struje na 0,45-0,50 V vs. RHE.

Najveća vrednost granične difuzione struje, u slučaju katalizatora dekorisanih PtNi nanočesticama, dostignuta je sa PtNi/Mn₂O₃-NiO katalizatorom, i na 1800 rpm očitana vrednost iznosi -4,32 mA cm⁻². U slučaju PtNi/Mn₂O₃ i PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ očitane su nešto niže vrednosti ja od -3,17 mA cm⁻² i -2,02 mA cm⁻², respektivno.



Slika 7.3.7 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije oksida dekorisanih PtNi nanočesticama. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Dostignuta vrednost j_d u slučaju PtNi/Mn₂O₃-NiO veoma je slična onoj koja je dostignuta sa Pt/Mn₂O₃-NiO (-4,48 mA cm⁻²) i manja je od vrednosti koja je dostignuta sa komercijalnim Pt/C katalizatorom (-6,44 mA cm⁻²). Ipak, prilikom poređenja treba imati na umu da komercijalni Pt/C katalizator sadrži 40 masenih % Pt, Pt/Mn₂O₃-NiO katalizator 20 masenih % Pt, dok PtNi/Mn₂O₃-NiO katalizator sadrži samo 10 masenih % Pt uz dodatak 10 masenih % Ni. Ovo pak znači da, u poređenju sa komercijalnim katalizatorom, PtNi/Mn₂O₃-NiO sadrži čak četiri puta manje Pt što ga čini znatno jeftinijim za komercijalnu proizvodnju. Razlika u aktivnosti između komercijalnog katalizatora, Pt/Mn₂O₃-NiO i PtNi/Mn₂O₃-NiO je evidentna, postavlja se samo pitanje da li malo bolja aktivnost komercijalnog Pt/C opravdava skoro četiri puta veću cenu.



Slika 7.3.8 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja oksida dekorisanih PtNi nanočesticama.

Na Slici 7.3.8 prikazani su rezultati Tafelove analize i Kutečki-Levič analize oksida sa deponovanim nanočesticama PtNi legure. Trend dostizanja najnižih vrednosti Tafelovih nagiba sa katalizatorima koji kao osnovu imaju $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ nastavljen je i u ovom slučaju sa katalizatorom PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ za koji su izračunate dve vrednosti parametra b od 63 i 103 mV dec^{-1} . Delimično više vrednosti su i u ovom slučaju izračunate za katalizator PtNi/ Mn_2O_3 (69 i 116 mV dec^{-1}) dok su za katalizator PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ izračunate vrednosti Tafelovog nagiba iznosile 73 i 115 mV dec^{-1} .

Kutečki-Levič analizom zaključeno je da se na katalizatorima PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ i PtNi/ Mn_2O_3 reakcije redukcije elektrona odvija četvero-elektronskim mehanizmom sa 3,99 odnosno 4,00 razmenjenih e^- , respektivno. U slučaju PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ nađeno je da se u toku elementarnog stupnja reakcije razmeni 3,50 e^- . Vrednosti za PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ i PtNi/ Mn_2O_3 su u saglasnosti sa onom koja je dobijena za komercijalni Pt/C katalizator ($n=3,99 e^-$) što sugerise da se redukcija na katalizatorima dekorisanim nanočesticama legure PtNi u glavnom odigrava upravo na PtNi nanočesticama.

7.3.5. Segregacija legure platine i nikla

Površinska segregacija predstavlja fenomen razlike hemijskog sastava površine nekog materijala sačinjenog od više komponenti od sastava u unutrašnjosti. Ova razlika u sastavu može dovesti do promena osobine materijala kao što su adsorpcija, električni kontakt, korozija, oksidacija, katalitičke performanse i druge [117]. Primećeno je da legure platine sa prelaznim metalima delimično ili u potpunosti gube kapacitet nakon redukcije pri visokim temperaturama, dok pri nisko-temperaturnim redukcijama ovo nije slučaj. Tauster je sa kolegama ovaj fenomen primetio pri ispitivanju legure Pt i Ti i nazvao ga jaka interakcija metal-podloga (eng. SMSI, strong metal-support interaction) [118]. SMSI je takođe primećen i u drugim sistemima kada je metal deponovan na delimično reducibilnim oksidima. Formiranje čvrstih rastvora Pt i npr. Ti, Ni, itd. pri visokim temperaturama je termodinamički moguće, te ovaj fenomen treba imati u vidu prilikom sinteze i odabira temperature redukcije kao i pri razmatranju SMSI i površinskog sastava kristala legure [118,119].

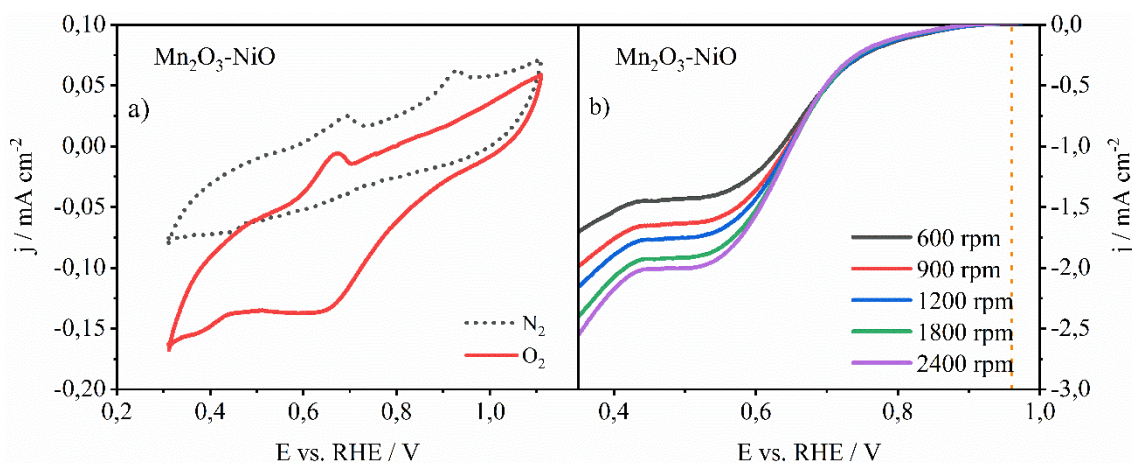
Legura Pt i Ni i njen površinski sastav i segregacija su veoma često ispitivani iz razloga što je veliki broj naučnih radova sugerisao poboljšane katalitičke performanse ovog materijala u odnosu na čistu Pt [120]. Određeni modeli koji se zasnivaju na proračunu Gibsovih slobodnih energija formiranja legure Pt-Ni pokazuju da se površina ove legure koja sadrži 10 atomskih % Ni na 1000 K

zapravo sastoji od 49-53 % Ni u prvom atomskom sloju legure [121]. Sa druge strane, Wang je sa kolegama ispitivao Pt-Ni leguru metodom Monte-Karlo simulacija i pokazao je da se površina ove legure sastoji skoro u potpunosti od atoma Pt [117,122]. Za leguru Pt₇₅Ni₂₅ su pronašli da površina zapravo ima izgled sendviča i da su prvi i treći sloj bogatiji platinom, dok je srednji atomski sloj bogatiji niklom. Koncentracija Pt atoma na površini legure je približno 50 atomskih % veća u odnosu na koncentraciju u drugom sloju, dok u trećem sloju iznosi približno 75 atomskih % [117,122]. Ranije je sličnu strukturu nalik sendviču pronašao i Gauthier sa kolegama prilikom ispitivanja legura Pt₅₀Ni₅₀ i Pt₇₈Ni₂₂ [123]. Oni su pronašli da koncentracija Pt atoma u leguri Pt₅₀Ni₅₀ iznosi približno 88, 9 i 65 atomskih % u prvom, drugom i trećem atomskom sloju, respektivno. U slučaju legure Pt₇₈Ni₂₂ atomi Pt čine 99, 30 i 87 atomskih % prvog, drugog i trećeg atomskog sloja, respektivno [123]. Ovo obogaćenje prvog atomskog sloja legure Pt atomima autori su naveli kao potencijalno objašnjenje poboljšanih katalitičkih performansi Pt-Ni legure u odnosu na monokristalni Pt [117,120,122].

7.3.6. Oksid Mn₂O₃-NiO

Početak testiranja drugog seta materijal sastojao se od testiranja čistog, ne dekorisanog i ne dopiranog Mn₂O₃-NiO metodama ciklične i linearne voltometrija u oblasti potencijala redukcije kiseonika. Na Slici 7.3.9 su prikazani rezultati ovih eksperimenata. Jasno je uočljiva razlika između ciklovoltamograma u elektrolitu zasićenom azotom i kiseonikom, dok sam maksimum redukcije nije tako jasno izražen kao kod materijala dekorisanih nanočesticama platine. Maksimum je takođe pomešten ka nižim vrednostima potencijala u odnosu na Pt i PtNi-dekorisane materijale.

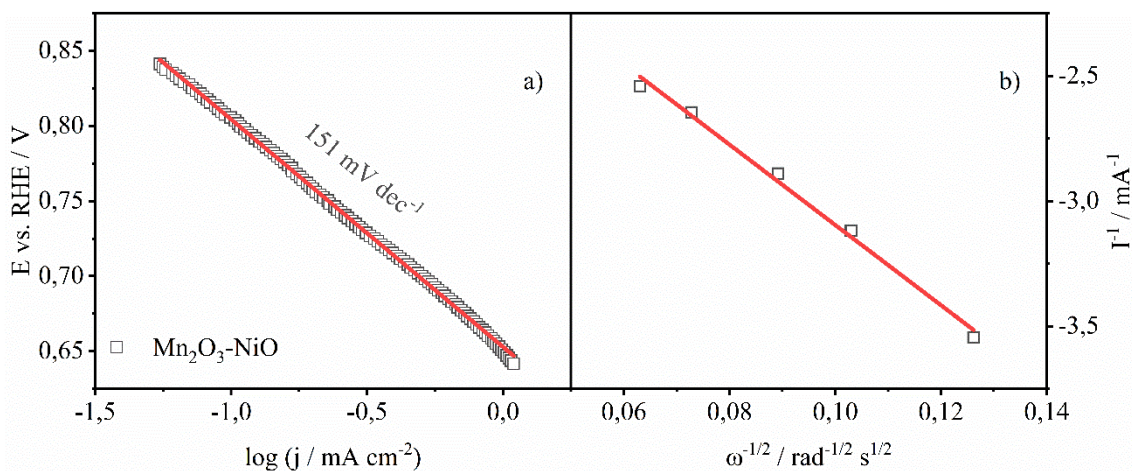
Na Slici 7.3.9, (b) jasno su uočljive različite vrednosti graničnih difuzionih struja pri različitim brzinama rotacije radne elektrode. Na 1800 rpm očitana vrednost granične difuzione struje iznosi -1,93 mA cm⁻², i znatno je manja u poređenju sa vrednostima dobijenim za Mn₂O₃-NiO koji je sintetisan u okviru prve grupe materijala, ali i od vrednosti koja je dobijena sa komercijalnim Pt/C katalizatorom.



Slika 7.3.9 a) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i b) LSV pri različitim brzinama rotacije oksida Mn₂O₃-NiO. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Nakon završenih CV i LSV eksperimenata, urađena je Tafelova i Kutečki-Levič analiza kako bi se dobile vrednosti Tafelovog nagiba ali i broja izmenjenih elektrona u toku elementarnog stupnja reakcije i rezultati su prikazani na Slici 7.3.10. I u ovom slučaju su dobijene vrednosti delimično različite u odnosu na Mn₂O₃-NiO testiran u okviru prve grupe materijala. Naime, dobijena vrednost Tafelovog nagiba iznosi 151 mV dec⁻¹ dok je u prethodnom slučaju dobijen dvostruki Tafelov nagib

od 75 i 103 mV dec^{-1} . Takođe, u slučaju prethodno sintetisanog $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dobijena vrednost razmenjenih elektrona iznosila je 3,89, dok je u slučaju trenutno ispitivanog oksida izračunata vrednost n od 2,90 e^- .

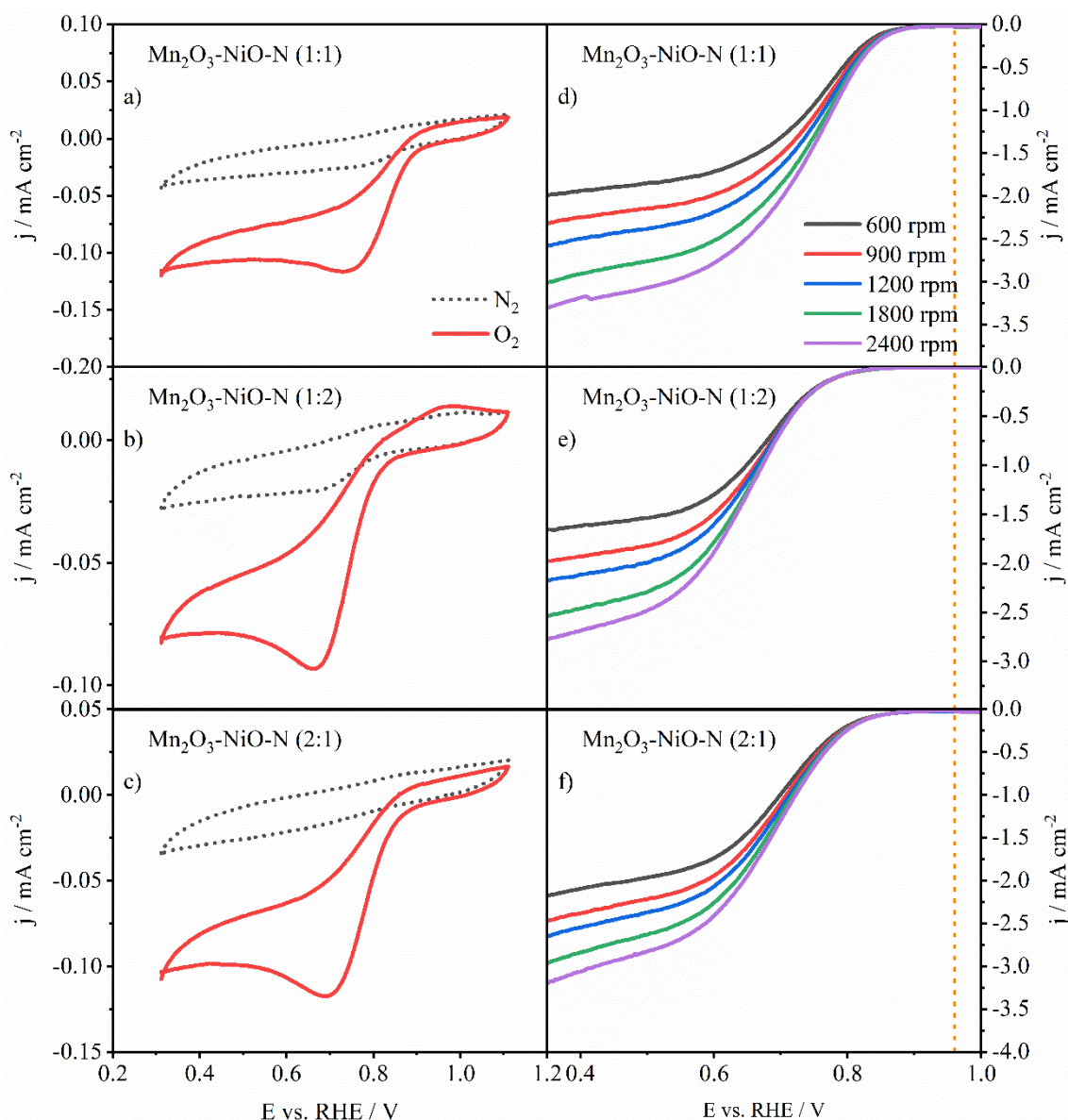


Slika 7.3.10 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja oksida $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$.

Vredi napomenuti i da su primetna određena odstupanja vrednosti ispitivanih parametara čistog oksida $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dobijenog prilikom sinteze drugog seta katalizatora u odnosu na vrednosti katalitičkih parametara dobijenih sa istim oksidom sintetisanim u okviru prve sinteze. Ove razlike mogu se delom pripisati delimično različitim metodama sinteze samih početnih oksida, dok se drugim delom mogu pripisati i nesigurnostima merenja koja se javljaju prilikom samog izvođenja eksperimenata.

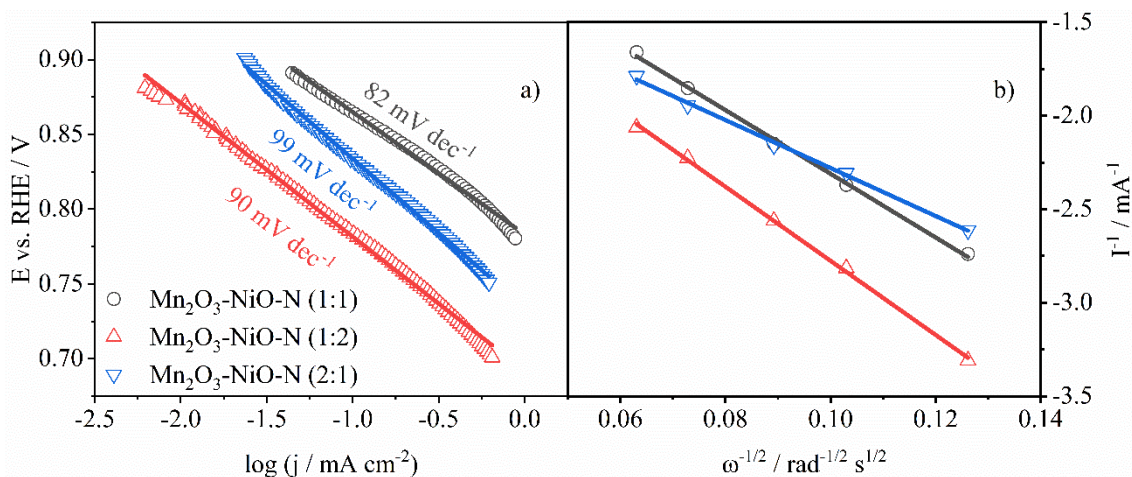
7.3.7. Oksidi $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dopiran azotom

U svrhu poboljšanja katalitičkih performansi samog oksida koji će biti korišćen kao osnova za dalje dekorisanje nanočesticama platine i nikla, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ je dopiran azotom kako bi se narušila struktura kristalne rešetke i obezbedio veći broj aktivnih centara. Sintetisana su tri $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ sa tri različita odnosa oksida prema azotu (1:1, 1:2 i 2:1) a rezultati ispitivanja njihovih performansi u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika metodama CV i LSV prikazani su na Slici 7.3.11. Kao i u slučaju čistog, ne dopiranog oksida, jasno je uočljiva razlika među ciklovoltamogramima u elektrolitu zasićenom azotom i kiseonikom, s tom razlikom što su u slučaju N-dopiranih oksida maksimumi redukcije jasnije uočljivi. Takođe, dopiranje azotom dovelo je i do pomeranja potencijala maksimuma ka višim vrednostima u odnosu na čist oksid što sugeriše bržu kinetiku redukcije kiseonika na ovim katalizatorima.



Slika 7.3.11 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije azotom dopiranih oksida sa tri različita odnosa N:Mn₂O₃-NiO. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Vrednosti graničnih difuzionih struja su prilično dobro izražene i relativno lako uočljive, ali ipak u celoj oblasti plato granične difuzione struje je primetan rast vrednosti gustine struje što sugerise postojanje određenog otpora u samom kolu. Najviša vrednost j_d na 1800 rpm dobijena je sa Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i iznosi -2,75 mA cm⁻². nešto manja vrednost od -2,62 mA cm⁻² dobijena je sa Mn₂O₃-NiO-N (2:1) dok je najmanja vrednost zabeležena u slučaju Mn₂O₃-NiO (1:2)-N i iznosi -2,29 mA cm⁻². iako postoji određena razlika između očitanih vrednosti j_d ipak treba napomenuti da su za sva tri katalizatora dobijene relativno slične vrednosti.



Slika 7.3.12 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja oksida dekorisanih PtNi nanočesticama.

Ispitivanje vrednosti Tafelovog nagiba kao i broja razmenjenih elektrona Kutečki-Levič analizom za tri azotom dopirana oksida prikazano je na Slici 7.3.12. Sva tri materijala pokazala su približne vrednosti Tafelovog nagiba a najveća vrednost b dobijena je sa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (2:1)}$ i iznosi 99 mV dec^{-1} . Nešto niža vrednost dobijena je u slučaju $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (2:1)}$ (90 mV dec^{-1}) dok je najmanja vrednost dobijena sa oksidom $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:1)}$ i iznosi 82 mV dec^{-1} . Sve tri vrednosti parametra b su značajno manje u poređenju sa 151 mV dec^{-1} koja je dobijena sa čistim, ne dopiranim oksidom.

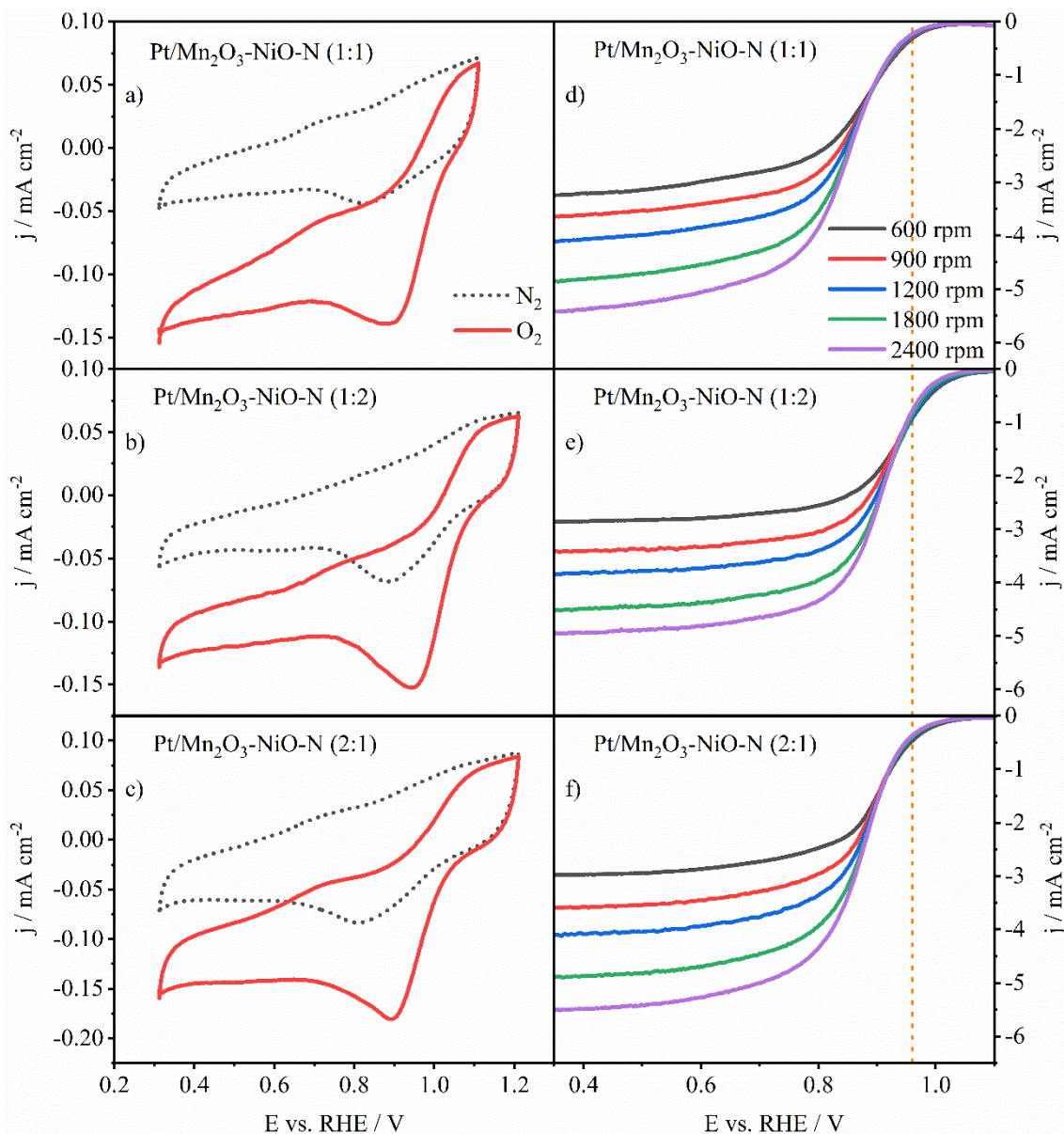
Dopiranje oksida azotom dovelo je i do povećanja broja razmenjenih elektrona u toku reakcije u slučaju $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (2:1)}$. Za $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (2:1)}$ dobijena je vrednost n od 3,63 u odnosu na 2,90 za ne dopirani oksid. Ipak, u slučaju druga dva azotom dopirana oksida dobijene su nešto niže vrednosti n. Tako je za $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:1)}$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:2)}$ izračunat broj razmenjenih elektrona iznosio 2,73 i 2,35 e^- , respektivno.

7.3.8. Oksidi $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisani nanočesticama Pt

Kako bi se dalje poboljšale katalitičke sposobnosti sintetisanih oksida dopiranih azotom, sva tri oksida su dekorisana nanočesticama platine i njihova aktivnost u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika je ispitivana voltametrijskim metodama u 0,1 M KOH. Rezultati ispitivanja aktivnosti u oblasti potencijala redukcije kiseonika prikazani su na Slici 7.3.13. i u ovom slučaju je primetna jasna razlika između ciklvoltamograma u elektrolitu zasićenom azotom i kiseonikom, sa jasno izraženim maksimumima redukcije kiseonika na potencijalima pozitivnijim u odnosu na okside koji su samo dopirani azotom.

Polarizacione krive snimljene pri različitim brzinama rotacije radne elektrode pokazuju jasno povećanje granične difuzione struje sa povećanjem brzine rotacije. Gustine struje dobijene sa Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ materijalima su približno 50-60 % veće u odnosu na one dobijene sa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ katalizatorima, i skoro identične sa platinom dekorisanim, ne dopiranim $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$) koji je testiran u okviru prve grupe materijala a pokazao je vrednost j_d od $-4,48 \text{ mA cm}^{-2}$. Najveća vrednost j_d dostignuta je sa Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (2:1)}$ i iznosi $-4,81 \text{ mA cm}^{-2}$ dok je najniža vrednost zabeležena za katalizator Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:2)}$ i ima vrednost od $-4,43 \text{ mA cm}^{-2}$. Katalizator Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:1)}$ dostigao je vrednost j_d od $-4,69 \text{ mA cm}^{-2}$. Vredi napomenuti da je i u ovom slučaju količina nanočestica Pt na oksidima bila približno 20 masenih %, što je duplo manje u odnosu na komercijalni Pt/C (40 masenih %) dok dostignuta granična difuziona struja iznosi

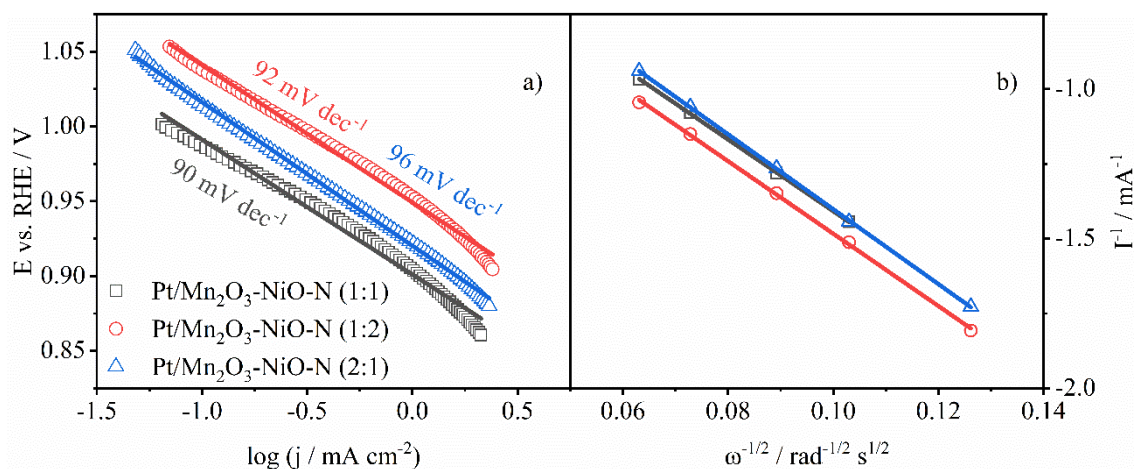
približno 68-74 % one koja je dostignuta sa Pt/C katalizatorom ($-6,44 \text{ mA cm}^{-2}$). Takođe je primećeno i da potencijal početka reakcije na kome reakcija redukcije kiseonika dostiže vrednosti primetno veće od nule u slučaju Pt-dekorisanih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ i ima slične ili više vrednosti u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator. Ovo praktično znači da na ovim materijalima reakcija redukcije kiseonika počinje na manjim nadnaponima u odnosu na komercijalni Pt/C što ih čini izuzetno primamljivim za dalja istraživanja.



Slika 7.3.13 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije tri $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisanih nanočesticama Pt. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Na Slici 7.3.14 prikazani su rezultati Tafelove i Kutečki-Levič analize uzoraka $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisanih nanočesticama platine. Kao i u slučaju ne dekorisanih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ vrednosti Tafelovog nagiba sva tri katalizatora su veoma slične i predstavljaju približnu sredinu između dve vrednosti b koje su dobijene sa ne dopiranim Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (62 i 109 mV dec^{-1}). Najveća vrednost b izračunata je u slučaju Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) i ima vrednost od 96 mV dec^{-1} , dok je najniža vrednost dobijena za Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1) i iznosi 90 mV dec^{-1} . Za katalizator Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$

(1:2) izračunata vrednost Tafelovog nagiba iznosila je 92 mV dec^{-1} . Slične vrednosti parametra b za sva tri materijala sugerišu sličnu kinetiku redukcije kiseonika na njima.



Slika 7.3.14 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja tri $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisanih nanočesticama Pt.

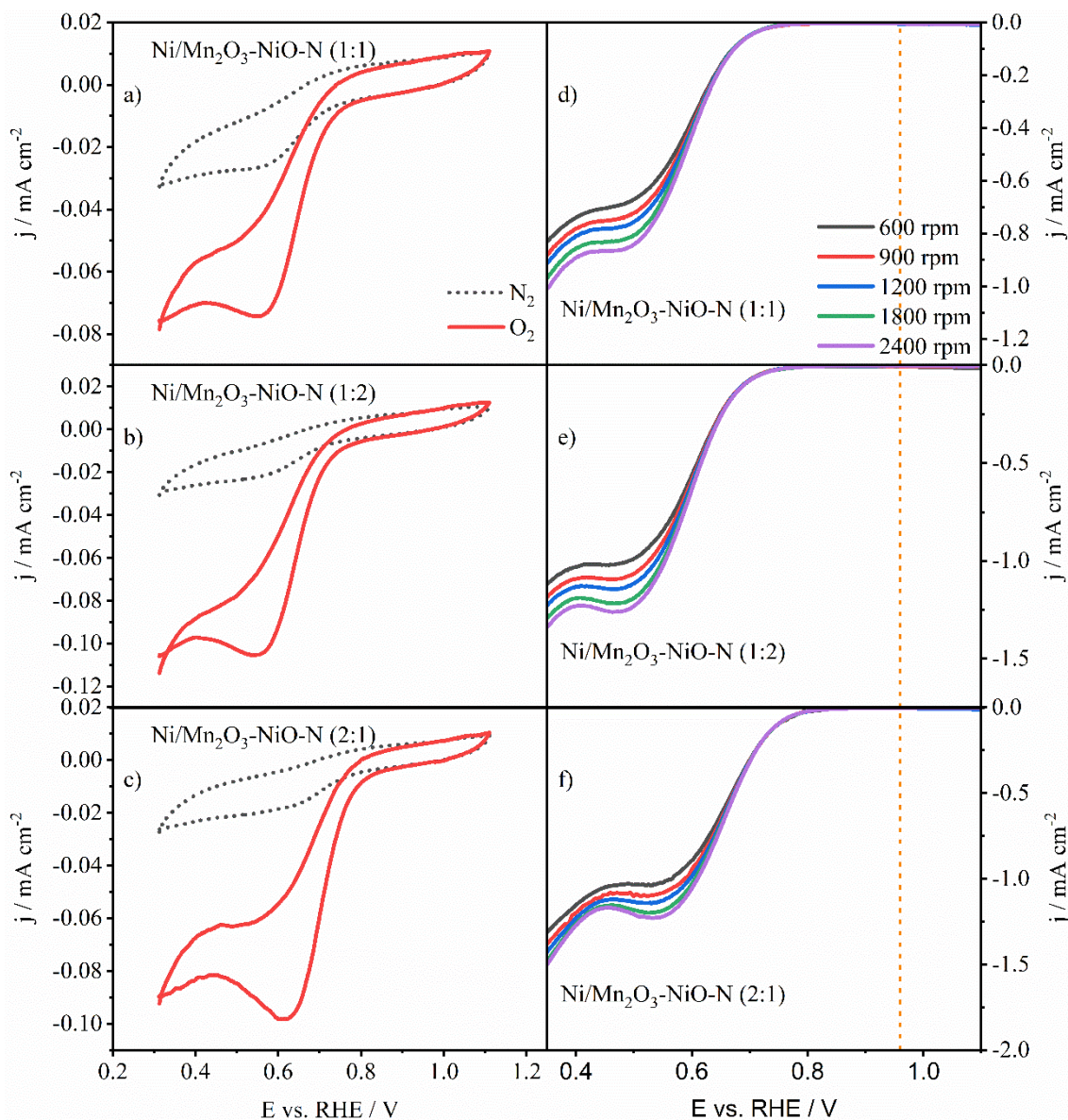
Dalje ispitivanje kinetike redukcije kiseonika vršeno je analizom broja razmenjenih elektrona Kutečki-Levič analizom. Analizirajući dobijene vrednosti uočeno je da su n i b , kao i vrednosti b , veoma slične, što potvrđuje sličnu, četvero-elektronsku kinetiku redukcije na ovim katalizatorima. Dobijene vrednosti n se nalaze u opsegu od 3,72 do 3,88 i opadaju sledećim redosledom: $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1) ($n=3,88$) > $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) ($n=3,84$) > $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) ($n=3,72$). Vrednost broja razmenjenih elektrona dobijena sa ne dopiranim $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ iznosila je $3,73 e^-$, što potvrđuje slične performanse ovih materijala ali i sugeriše da dopiranje oksidne osnove azotom ne igra veliku ulogu u poboljšanju katalitičkih performansi platinskih materijala.

7.3.9. Oksidi $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisani nanočesticama Ni

Nakon ispitivanja platinom dekorisanih N-dopiranih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ispitivana je katalitička aktivnost niklom dekorisanih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ kako bi se stekao uvid u ulogu nanočestica nikla u katalizi reakcije redukcije kiseonika. I ovoga puta su sintetisana tri katalizatora dekorisana nanočesticama nikla koji kao osnovu imaju $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ sa tri različita odnosa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ prema N. Rezultati CV i LSV eksperimenata sa ovim katalizatorima prikazani su na Slici 7.3.15. dobijeni ciklovoltamogrami u O_2 zasićenom elektrolitu pokazuju jasne maksimume redukcije kiseonika koji su pomereni ka nešto nižim potencijalima u odnosu na Pt-dekorisane $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$, ali i u odnosu na $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ katalizatore.

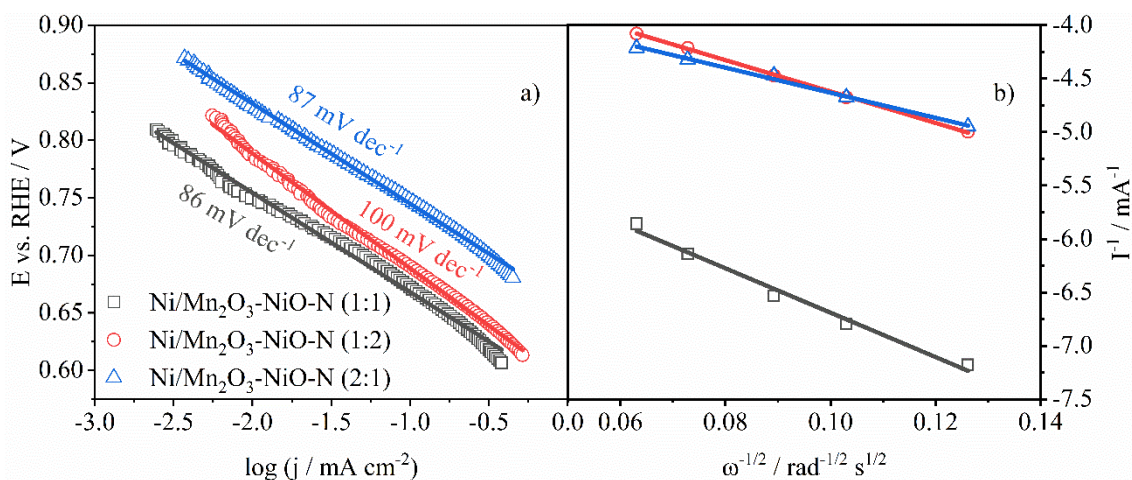
Za razliku od $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ i $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ materijala, razdvajanje polarizacionih krivih sa povećanjem brzine rotacije radne elektrode nije tako izraženo, iako postoji. Dostignuti platoi graničnih difuzionih struja su jasno izraženi ali su vrednosti dostignutih struja znatno manje u odnosu na sve prethodno testirane katalizatore. Najmanja vrednost j_d dostignuta je sa $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1) katalizatorom i ima vrednost od $-0,83 \text{ mA cm}^{-2}$ pri rotaciji radne elektrode brzinom od 1800 rpm. Nešto veća vrednost dobijena je sa katalizatorom kod koga je odnos $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO:N}=2:1$ ($\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1), j_d od $-1,18 \text{ mA cm}^{-2}$), dok je najveća vrednost granične difuzione struje dostignuta sa $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) katalizatorom i iznosi $-1,21 \text{ mA cm}^{-2}$. Iako su dostignute vrednosti j_d za $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) i $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) veoma bliske, treba naglasiti da je sa Ni-dekorisanim materijalima najviša vrednost j_d dostignuta sa katalizatorom koji ima najmanji procenat oksida, tj. najveći procenat azota, dok su u slučaju Pt-dekorisanih materijala rezultati bili obrnuti

(najviša vrednost j_d dostignuta je sa materijalom koji je imao najmanji procenat azota, Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1)). Ovakvi rezultati sugerišu da aktivnost ka katalizi reakcije redukcije kiseonika u slučaju Pt-dekorisanih materijala potiče prvenstveno do nanočestica platine dok u slučaju Ni-dekorisanih materijal aktivnost u velikoj meri potiče od same oksidne osnove.



Slika 7.3.15 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije tri Mn₂O₃-NiO-N dekorisanih nanočesticama Ni. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Rezultati Tafelove i Kutečki-Levič analize tri katalizatora dekorisana nanočesticama Ni prikazani su na Slici 7.3.16. Dobijene vrednosti Tafelovih nagiba su slične prethodno dobijenim vrednostima za Mn₂O₃-NiO-N i Pt/Mn₂O₃-NiO-N katalizatore, kao i za katalizatore koji za osnovu imaju ne dopiran Mn₂O₃-NiO. Najveća vrednost parametra b dobijena je u slučaju Ni/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) u iznosu od 100 mV dec⁻¹, dok su sa katalizatore Ni/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i Ni/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) izračunate skoro identične vrednosti i iznose 86 i 87 mV dec⁻¹, respektivno.



Slika 7.3.16 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja tri $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisanih nanočesticama Ni.

Dobra linearna zavisnost $I^{-1/2}=f(\omega^{-1/2})$ sugeriše da je i u slučaju Ni-dekorisanih $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ reakcije redukcije kiseonika prvog reda u odnosu na koncentraciju O_2 [116]. Dobijene vrednosti broja razmenjenih elektrona za tri ispitivana katalizatora variraju u opsegu od 2,24 do 3,97 što sugeriše da dolazi do promene kinetike redukcije sa promenom procenta azota koji ulazi u sastav oksidne osnove. Najviša vrednost n izračunata je u slučaju $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ katalizatora sa najvećim procentom oksida ($\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1)) i iznosi gore pomenutih 3,97 e^- . Nešto niža vrednost n dobijena je za $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) ($n=3,17$) dok je najniža vrednost izračunata za katalizator sa istim udelom oksida i azota, $\text{Ni/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1), i iznosi 2,24 e^- .

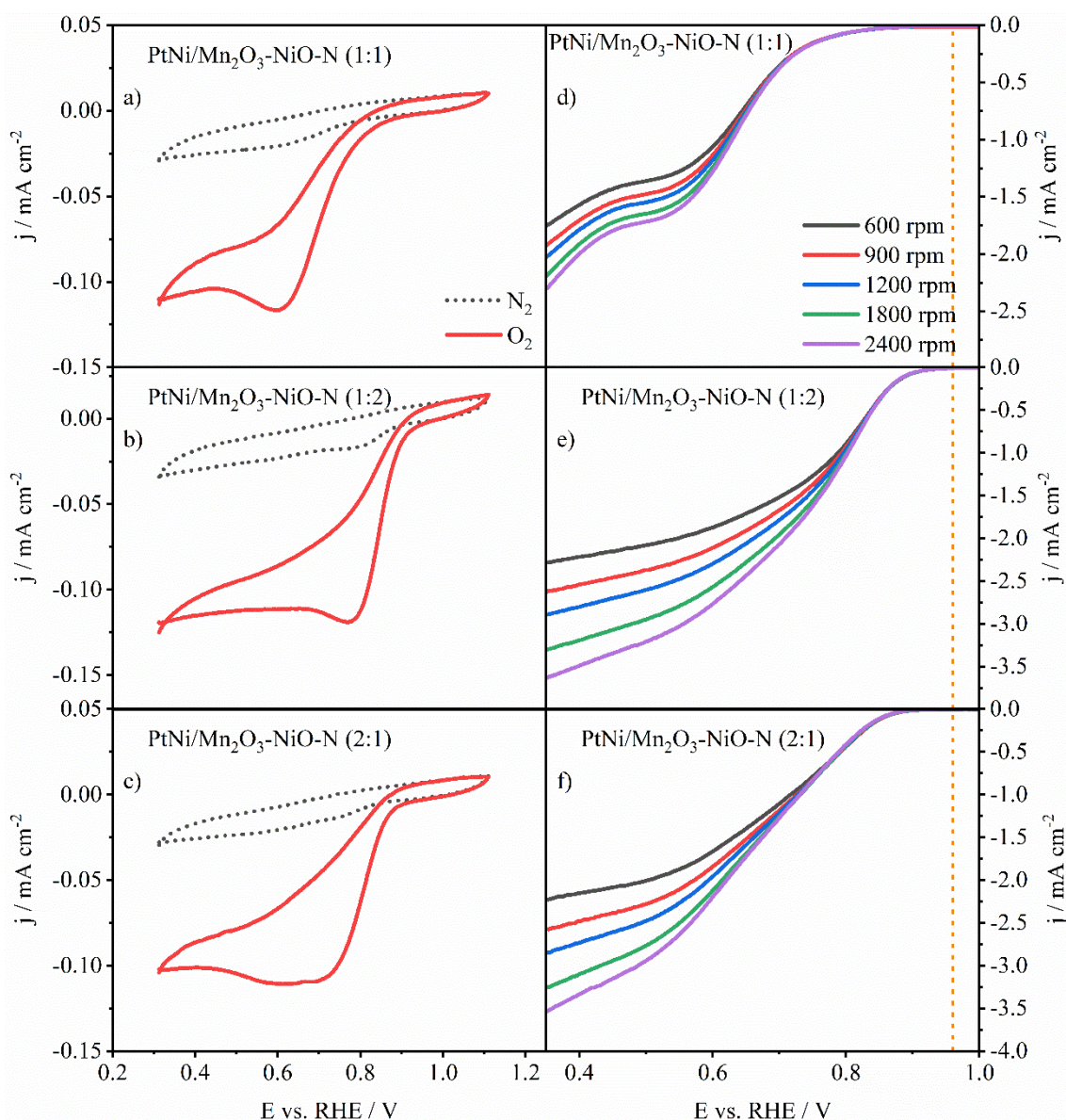
Kao što je i očekivano, dodatak nanočestica Ni ne dovodi do velikog poboljšanja katalitičkih performansi oksida kada je u pitanju reakcija redukcije kiseonika. Međutim, kako je cilj ove doktorske disertacije sinteza bifunkcionalnih materijala za katalizu reakcija redukcije ali i izdvajanja kiseonika, kasnije će biti pokazano da Ni zapravo igra značajnu ulogu u poboljšanju kinetike katalize druge navedene reakcije.

7.3.10. Oksidi $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisani nanočesticama PtNi

Prethodno prezentovani rezultati pokazali su da, kada je reč o katalizi reakcije redukcije kiseonika, najbolje katalitičke performanse ispoljavaju materijali koji su sintetisani sa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ oksidom kao osnovom a dekorisani su nanočesticama Pt i PtNi, ali i azotom dopiran $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ koji je dekorisan nanočesticama Pt. Na kraju ispitivanja RRR performansi testirani su azotom dopirani $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ sa tri različita odnosa $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO:N}$ i dekorisani nanočesticama PtNi legure. Rezultati ovih eksperimenata u RRR opsegu potencijala prikazani su na Slici 7.3.17. Kao i u slučaju svih prethodno testiranih materijala, jasno je vidljiva razlika između ciklovoltamograma u elektrolitu zasićenom azotom i kiseonikom. CV u O_2 pokazuje jasan maksimum redukcije koji je se za tri katalizatora nalazi u oblasti potencijala od 0,6 do 0,8 V vs. RHE, a najviša vrednost dobijena je u slučaju PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i iznosi 0,78 V vs. RHE.

Dobro razdvajanje polarizacionih krivih sa povećanjem brzine rotacije radne elektrode zapaženo je u slučaju PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) katalizatora, a slabije je izraženo u slučaju PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1). Očitane vrednosti graničnih difuzionih struja u slučaju PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ materijala su nešto manje u odnosu na PtNi-dekorisani, ne dopirani $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, i iznose -1,64, -2,94 i -2,93 mA cm^{-2} za PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1), PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1), respektivno. Vidimo da je najveća vrednost j_d dobijena sa PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$

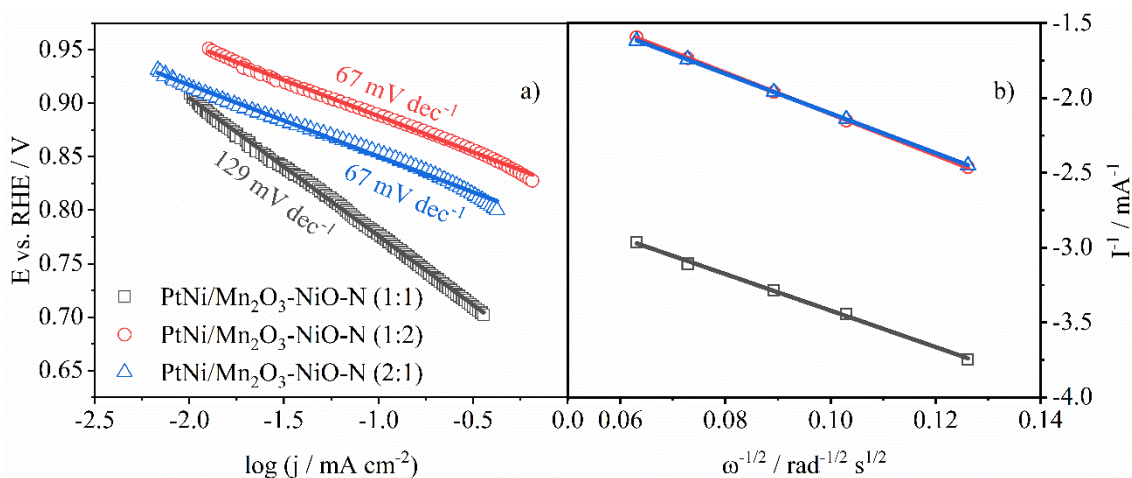
NiO-N (1:2) koji ujedno pokazuje i potencijal početka reakcije koji, iako ima manju vrednost, je najbliži onom koji je dobijen sa komercijalnim Pt/C katalizatorom.



Slika 7.3.17 a-c) CV u 0.1 M KOH zasićenom azotom i kiseonikom, i d-f) LSV pri različitim brzinama rotacije tri $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ dekorisanih nanočesticama PtNi legure. Isprekidanom žutom linijom je prikazan potencijal početka reakcije komercijalnog Pt/C katalizatora.

Na Slici 7.3.18 su prikazani rezultati Tafelove i Kutečki-Levič analize tri PtNi-dekorisana $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ katalizatora. Najveća vrednost Tafelovog nagiba od 129 mV dec^{-1} dobijena je za PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:1) katalizator. Ovo je ujedno i najveća vrednost Tafelovog nagiba dobijena za neki od materijala koji za osnovu imaju azotom dopirani $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. Sa druge strane, za katalizatore PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) dobijene su identične vrednosti b od 67 mV dec^{-1} i ovo su najniže vrednosti ovog parametra dobijene sa materijalima koje za osnovu imaju $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$. Vrednosti Tafelovog nagiba za PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (1:2) i PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N}$ (2:1) su takođe među najnižima u poređenju i sa ostalim (ne dopiranim) katalizatorima koji su testirani. Manje vrednosti izračunate su samo u slučaju Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ i komercijalnog Pt/C katalizatora, u određenoj oblasti potencijala, dok su u drugoj oblasti vrednosti i b i gore tri pomenuta

katalizatora veće u odnosu na PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) (za Pt/Mn₂O₃-NiO, PtNi/Mn₂O₃-NiO i komercijalni Pt/C dobijene su dvostruke vrednosti Tafelovog nagiba).



Slika 7.3.18 a) Tafelova analiza i b) Kutečki-Levič analiza rezultata testiranja oksida dekorisanih PtNi nanočesticama.

Kutečki-Levič analiza pokazala je da se na tri testirana PtNi/Mn₂O₃-NiO-N katalizatora reakcija redukcije kiseonika odvija uglavnom mešanim dvo- i četvero-elektronskim mehanizmom. Dobijene vrednosti n u slučaju PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) od 3,82 e⁻ govori da se na ovom katalizatoru RRR uglavnom odvija preko četvero-elektronskog mehanizma redukcije dok je u slučaju PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) kod kojih n iznosi 3,38 i 3,52 e⁻, respektivno, udeo dvo-elektronskog mehanizma u ukupnoj reakciji redukcije nešto veći. U poređenju sa PtNi/Mn₂O₃-NiO i komercijalnim Pt/C katalizatorom, kod kojih je dobijeno da broj razmenjenih elektrona iznosi 3,99 i 3,97, respektivno, izračunati n za sva tri PtNi/Mn₂O₃-NiO materijala imaju nešto niže vrednosti.

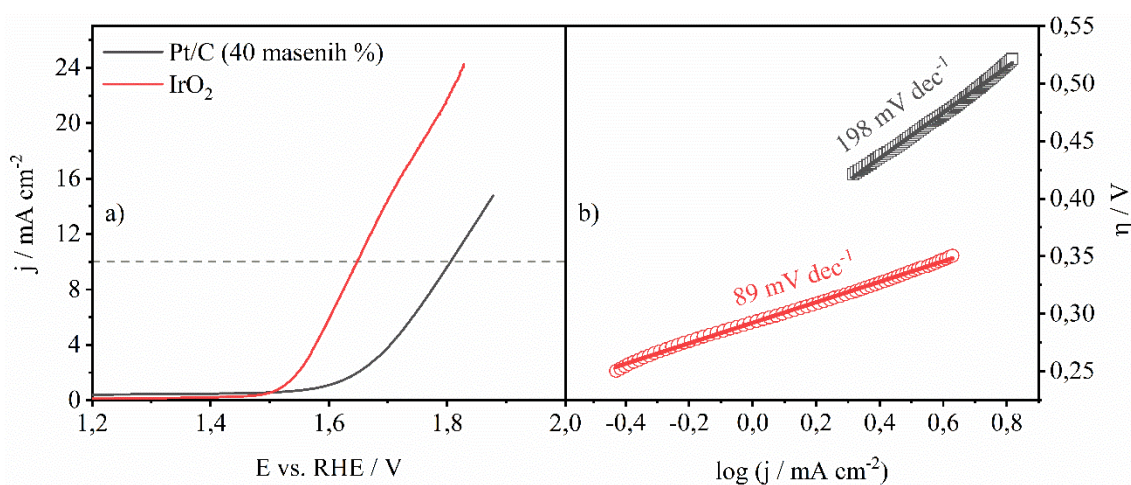
7.4. Kataliza reakcije izdvajanja kiseonika

Reakcija izdvajanja kiseonika je takođe, kao i reakcija redukcije kiseonika, komplikovan, multielektronski proces koji uključuje niz intermedijarnih vrsta. Kao što je već bilo reči, ova reakcija je takođe jedna od dve (druga je reakcija redukcije vodonika) koja se odigrava na elektrodama objedinjene regenerativne gorivne ćelije kada ova radi u režimu elektrolizera. Kako je cilj ove disertacije sinteza i karakterizacija bifunkcionalnih katalizatora koji bi potencijalno bili primenjivani u alkalnim objedinjenim regenerativnim gorivnim ćelijama za katalizu kiseoničnih reakcija na katodi, u nastavku će biti prezentovani rezultati testiranja katalitičkih sposobnosti svih sintetisanih katalizatora u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika.

Testiranje RIK performansi vršeno je snimanjem polarizacionih krivih u oblasti potencijala koja odgovara potencijalu izdvajanja kiseonika i pri rotaciji radne elektrode brzinom od 1200 rpm. Nakon snimanja polarizacionih krivih, iz dobijenih podataka je određivan Tafelov nagib za svaki od katalizatora. Katalizatori su međusobno upoređivani poređenjem vrednosti Tafelovog nagiba, nadnapona na kome katalizator dostiže gustinu struje od 10 mA cm⁻² kao i struje pri nadnaponu od 0.4 V. Sve snimljene polarizacione krive su IR-korigovane.

7.4.1. Komercijalni Pt/C i IrO₂

Na početku ispitivanja katalitičkih performansi sintetisanih katalizatora za katalizu reakcije izdvajanja kiseonika testirani su komercijalni Pt/C i IrO₂ kako bi se dobile referentne vrednosti za dalje poređenje katalizatora. Na Slici 7.4.1, (a) prikazane su polarizacione krive ispitivanih katalizatora u oblasti potencijala koja odgovara izdvajanju kiseonika, a na Slici 7.4.1, (b) rezultati Tafelove analize. Reakcija izdvajanja kiseonika počinje na Pt/C katalizatoru na potencijalu od 1,65 V vs. RHE a gustina struje od 10 mA cm⁻² dostignuta je pri nadnaponu od 0,58 V. U slučaju IrO₂, koji je poznat kao jedan od najboljih katalizatora ove reakcije [124,125], potencijal početka reakcije reakcije izdvajanja kiseonika iznosi 1,50 V vs. RHE dok je gustina struje od 10 mA cm⁻² dostignuta pri nadnaponu od 0,42 V. Dobijeni podaci za testirani IrO₂ su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [84].



Slika 7.4.1 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O₂ i b) Tafelova analiza komercijalnog Pt/C i IrO₂ katalizatora. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻².

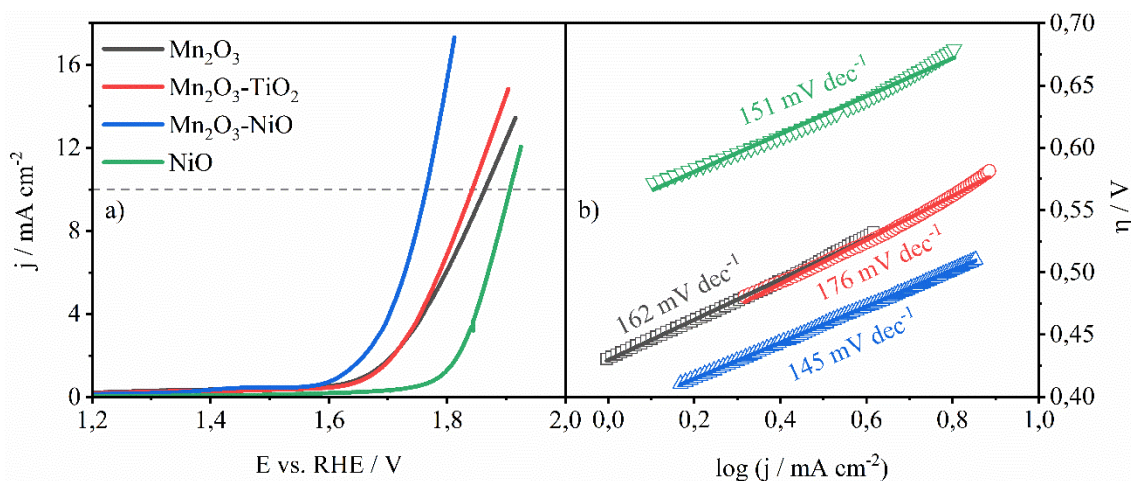
Struja koja je dostignuta na nadnaponu od 0,4 V u slučaju Pt/C katalizatora iznosi 1,59 mA cm⁻² dok je u slučaju IrO₂ ova vrednost znatno veća i iznosi 8,48 mA cm⁻². Tafelovom analizom nađena je vrednost parametra b u vrednosti od 198 mV dec⁻¹ i 89 mV dec⁻¹ za komercijalni Pt/C i IrO₂, respektivno. Iz prezentovanih rezultata jasno je da platina ne predstavlja veoma dobar katalizator izdvajanja kiseonika. Jedan od razloga, kao što je u uvodnom delu pomenuto, je i formiranje filma oksida po površini metalnih katalizatora na potencijalima na kojima se odigrava izdvajanje kiseonika [39], što u slučaju katalizatora koji se već sastoje od oksida nekog metala nije moguće jer njih nije lako dalje oksidovati. Kako bi se prevazišli problemi koje sa sobom nosi upotreba platine u ovoj disertaciji su odabrani oksidi prelaznih metala Mn, Ti i Ni kao osnove za sintezu bifunkcionalnih katalizatora.

7.4.2. Oksidi NiO, Mn₂O₃, Mn₂O₃-TiO₂ i Mn₂O₃-NiO

Ispitivanje aktivnosti ne dekorisanih oksida ka reakciji izdvajanja kiseonika prikazano je na Slici 7.4.2. Poređenjem polarizacionih krivih na 1200 rpm može se videti da reakcija izdvajanja kiseonika najranije počinje na katalizatoru Mn₂O₃-NiO koji ima potencijal početka reakcije od 1,63 V vs. RHE. Potencijali početka reakcije na oksidima Mn₂O₃ i Mn₂O₃-TiO₂ su veoma slični i iznose 1,66 odnosno 1,69 V vs. RHE, respektivno, dok je najveći potencijal početka reakcije dobijen sa NiO i iznosi 1,78 V vs. RHE. Poređenjem nadnapona na kojima je dostignuta gustina struje od 10 mA cm⁻²

² može se videti da $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ najranije dostiže ovu vrednost struje (najmanja vrednost nadnapona, 0,54 V) dok Mn_2O_3 i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dostižu 10 mA cm^{-2} pri nadnaponima od 0,63 V i 0,61 V, respektivno. Najveća vrednost η_{10} dobijena je za NiO katalizator i iznosi 0,74 V.

Isti trend je prisutan takođe prilikom poređenja vrednosti gustine struje na nadnaponu od 0,4 V. Naime, Mn_2O_3 i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ na nadnaponu od 0,4 V dostižu gustinu struje od 0,69 i 0,60 mA cm^{-2} , respektivno, dok $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ i NiO dostižu struje od 1,25 i 0,24 mA cm^{-2} , respektivno.



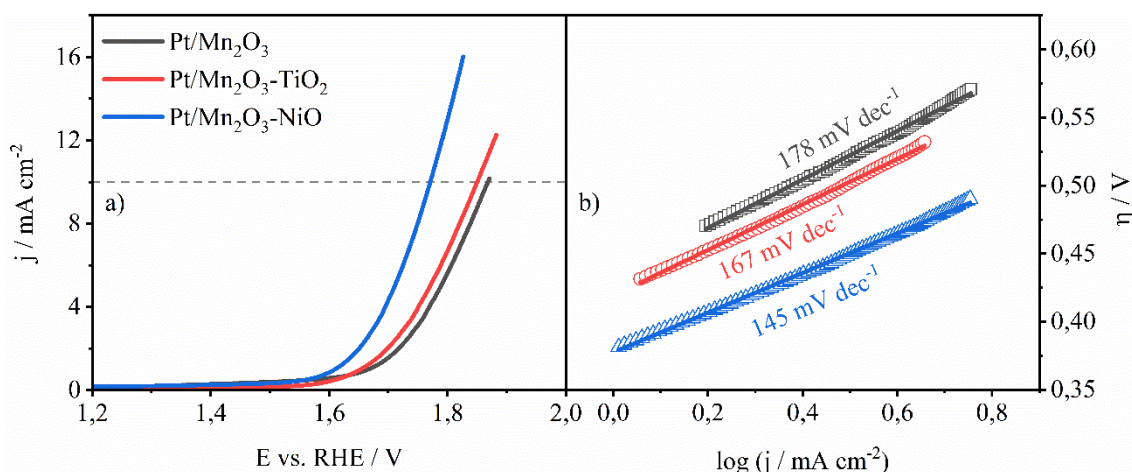
Slika 7.4.2 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O_2 i b) Tafelova analiza ne dekorisanih oksida. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm^{-2} .

Tafelovom analizom polarizacionih kriva ne dekorisanih oksida najmanja vrednost Tafelovog nagiba dobijena je za $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ (145 mV dec^{-1}). Za Mn_2O_3 i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ parametar b ima vrednosti od 162 i 176 mV dec^{-1} , respektivno, dok je u slučaju NiO katalizatora nađeno da b iznosi 151 mV dec^{-1} . Manja vrednost Tafelovog nagiba, kao i u slučaju reakcije redukcije kiseonika, sugerise bržu kinetiku posmatrane reakcije. U slučaju ne dekorisanih oksida trend povećanja vrednosti Tafelovog nagiba odgovara trendu povećanja nadnapona za dostizanje gustine struje od 10 mA cm^{-2} .

7.4.3. Oksidi Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ i $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dekorisani nanočesticama Pt

Slika 7.4.3 prikazuje rezultate testiranja aktivnosti platinom dekorisanih oksida u pogledu reakcije izdvajanja kiseonika. Slično kao i u slučaju ne dekorisanih oksida, najmanji potencijal početka reakcije pokazuje katalizator koji ima $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ kao osnovu ($\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$) sa kojim reakcija izdvajanja kiseonika počinje na 1,61 V vs. RHE. I u ovom slučaju $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pokazuju slične vrednosti potencijala početka reakcije. Nađeno je da na $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ RIK počinje na potencijalima od 1,70 V odnosno 1,66 V vs. RHE, respektivno. Gustina struje od 10 mA cm^{-2} sa katalizatorom $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ dostignuta je pri nadnaponu od 0,54 V, dok je ista vrednost gustine struje sa $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dostignuta pri nadnaponima od 0,64 V i 0,62 V, respektivno. U poređenju sa komercijalnim Pt/C katalizatorom, koji gustinu struje od 10 mA cm^{-2} dostiže pri nadnaponu od 0,58 V, primetno je malo smanjenje ovog parametra u slučaju $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ katalizatora.

Najveća vrednost gustine struje pri nadnaponu od 0,4 V dostignuta je sa $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ katalizatorom i iznosi $1,43 \text{ mA cm}^{-2}$, dok je sa $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3$ i $\text{Pt/Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dostignuta gustina struje od 0,71 i 0,69 mA cm^{-2} pri istom nadnaponu, respektivno.



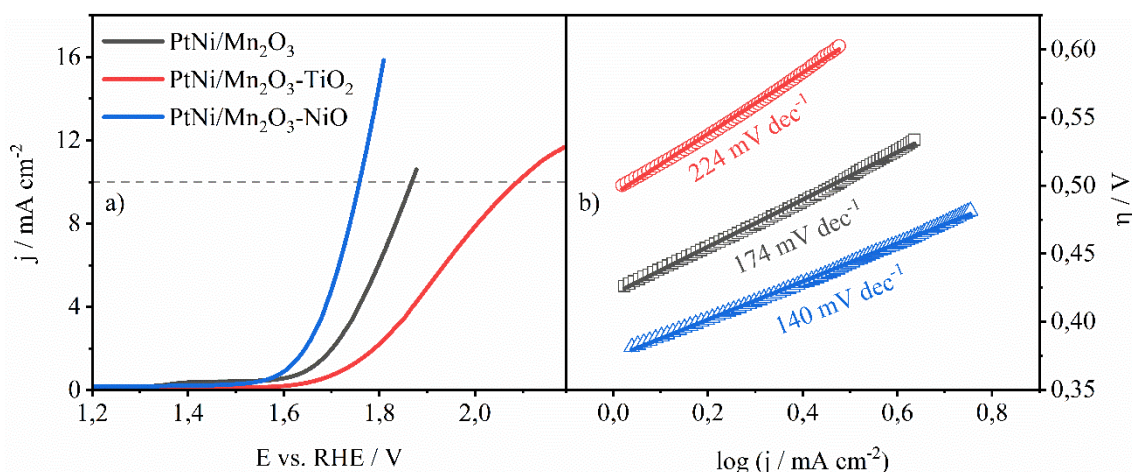
Slika 7.4.3 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O₂ i b) Tafelova analiza oksida dekorisanih nanočesticama Pt. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻².

Na Slici 7.4.3, (b) prikazani su rezultati Tafelove analize polarizacionih krivih oksida dekorisanih nanočesticama Pt. Najmanja vrednost Tafelovog nagiba izračunata je za katalizator Pt/Mn₂O₃-NiO i iznosi 145 mV dec⁻¹. Za Pt/Mn₂O₃ i Pt/Mn₂O₃-TiO₂ dobije vrednost parametra b iznose 178 odnosno 167 mV dec⁻¹. Vredi napomenuti da su sve vrednosti Tafelovih nagiba koje su dobijene u slučaju ne dekorisanih i Pt-dekorisanih oksida manje u poređenju sa vrednošću koja je dobijena sa komercijalnim Pt/C katalizatorom (198 mV dec⁻¹).

7.4.4. Oksidi Mn₂O₃, Mn₂O₃-TiO₂ i Mn₂O₃-NiO dekorisani nanočesticama PtNi

Rezultati testiranja oksida dekorisanih nanočesticama PtNi legure u pogledu aktivnosti ka katalizi reakcije izdvajanja kiseonika prikazano je na Slici 7.4.4. Najniža vrednost potencijala početka reakcije dobijena je sa katalizatorom PtNi/Mn₂O₃-NiO (1,61 V vs. RHE) dok je najviša vrednost dobijena sa PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ (1,73 V vs. RHE). I u ovom slučaju je sa materijalom koji je zasnovan na Mn₂O₃-NiO dobijena najniža vrednost potencijala početka reakcije, s tim što je potencijal početka reakcije PtNi/Mn₂O₃-NiO manji i od Pt/Mn₂O₃-NiO i Mn₂O₃-NiO. U slučaju PtNi/Mn₂O₃ potencijal početka reakcije je iznosio 1,69 V vs. RHE. Od svih do sada prezentovanih materijala, PtNi/Mn₂O₃-NiO dostiže vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻² pri nadnaponu od 0,53 V, što je najniža vrednost dobijena sa ovim setom materijala. U poređenju sa tim, PtNi/Mn₂O₃ i PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ dostižu gustinu struje od 10 mA cm⁻² pri nadnaponima od 0,64 V odnosno 0,86 V, respektivno. Takođe, vrednost η_{10} je manja od one koja je dobijena sa komercijalnim Pt/C katalizatorom (0,58 V) ali i veća od vrednosti dobijene sa IrO₂ (0,42 V). Naravno, IrO₂ ne predstavlja naročito dobar katalizator reakcije redukcije kiseonika, te je jasno da se u cilju sinteze pravog bifunkcionalnog katalizatora moraju napraviti određeni.

Na nadnaponu od 0,4 V, u slučaju PtNi/Mn₂O₃ i PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ dostignuta je gustina struje od 0,77 i 0,29 mA cm⁻², respektivno, dok je sa katalizatorom PtNi/Mn₂O₃-NiO dostignuto 1,54 mA cm⁻². Ova vrednost je veoma slična onoj koja je dostignuta sa komercijalnim Pt/C (1,59 mA cm⁻²) ali daleko manja od vrednosti dobijene sa IrO₂ (8,48 mA cm⁻²).



Slika 7.4.4 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O₂ i b) Tafelova analiza oksida dekorisanih nanočesticama PtNi. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻².

Tafelovi nagibi PtNi dekorisanih materijala prikazani su na Slici 7.4.4, (b). Za PtNi/Mn₂O₃-NiO izračunata vrednost Tafelovog nagiba iznosi 140 mV dec⁻¹, što je najniža vrednost dobijena za do sada prezentovane materijale. Znatno veća vrednost b dobijena je za PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ od 224 mV dec⁻¹ dok je za PtNi/Mn₂O₃ izračunata vrednost Tafelovog nagiba od 174 mV dec⁻¹.

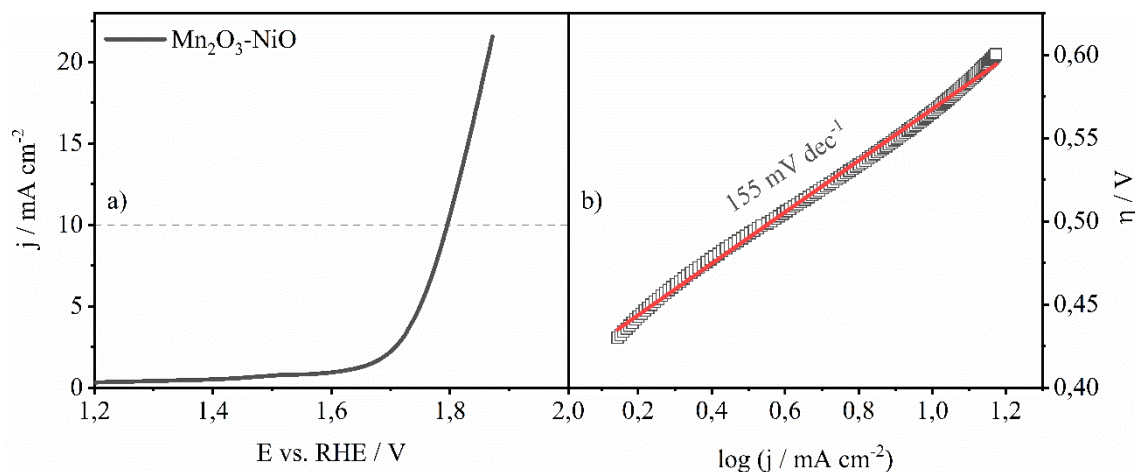
Kao i u slučaju reakcije redukcije kiseonika, najbolje rezultate u pogledu aktivnosti ka izdvajanju kiseonika pokazali su materijali koji za osnovu imaju Mn₂O₃-NiO. U pokušaju daljeg poboljšanja aktivnosti, sintetisani su i testirani, kao u slučaju RRR, katalizatori koji su dekorisani Pt, Ni i PtNi nanočesticama a za osnovu imaju Mn₂O₃-NiO koji je dopiran azotom u tri različita odnosa Mn₂O₃-NiO prema N. Rezultati ispitivanja ovih katalizatora u pogledu katalize RIK biće predstavljeni u nastavku.

7.4.5. Oksid Mn₂O₃-NiO

Početak testiranja drugog seta sintetisanih materijala sastojao se od testiranja katalitičkih performansi čistog, ne dekorisanog i ne dopiranog Mn₂O₃-NiO u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika. Polarizaciona kriva u oblasti potencijala koja odgovara izdvajanju kiseonika kao i rezultati Tafelove analize Mn₂O₃-NiO predstavljeni su na Slici 7.4.5.

Sa polarizacione krive na Slici 7.4.5, (a) očitana je vrednost potencijala početka reakcije i u slučaju čistog Mn₂O₃-NiO nađeno je da ova vrednost iznosi 1,68 V vs. RHE, približno onoj koja je dobijena prilikom testiranja Mn₂O₃-NiO koji je sintetisan u okviru prve grupe materijal (1,63 V vs. RHE). Takođe je očitana i vrednost nadnapona na kome se dostiže gustina struje od 10 mA cm⁻², i u ovom slučaju ta vrednost iznosi 0,57 V.

Na nadnaponu od 0,4 V čist Mn₂O₃-NiO dostiže gustinu struje od 1,13 mA cm⁻², malo manje od istog oksida testiranog u prvoj grupi materijala kada je dostignuta gustina struje od 1,25 mA cm⁻². Poređenjem vrednosti Tafelovih nagiba sa prethodno testiranim Mn₂O₃-NiO dolazimo da zaključka da je vrednost parametra b (155 mV dec⁻¹) ovde testiranog oksida nešto veća u odnosu na prethodno testirani oksid (145 mV dec⁻¹).

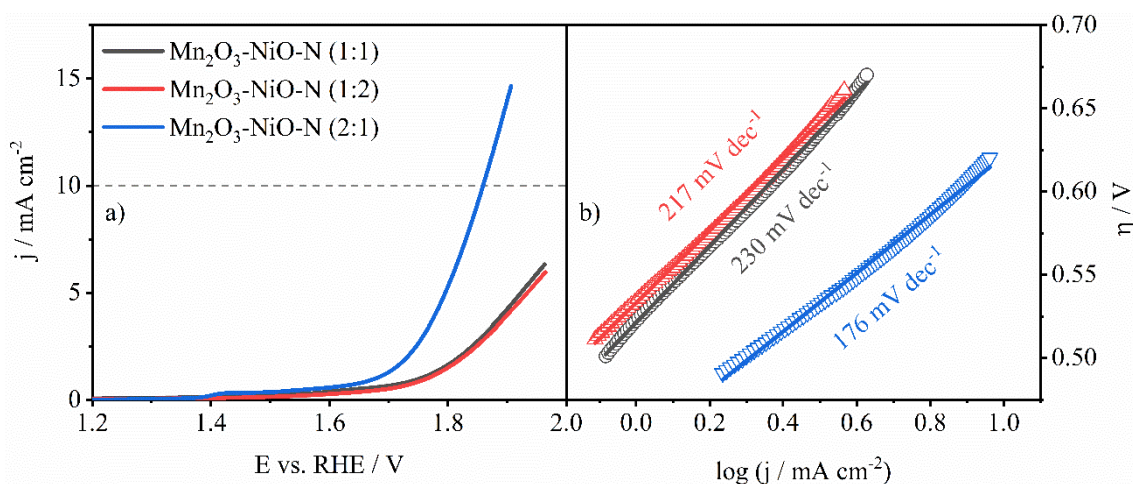


Slika 7.4.5 a) Polarizaciona kriva pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O_2 i b) Tafelova analiza čistog, ne dekorisanog i ne dopiranog Mn_2O_3-NiO . Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm^{-2} .

Kao i prilikom ispitivanja katalitičkih performansi u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika, i u ovom slučaju postoji određena razlika između rezultata dobijenih sa Mn_2O_3-NiO katalizatorima iz prve i druge sinteze. Ipak, dobijene vrednosti su veoma slične a male razlike se i u ovom slučaju mogu pripisati eksperimentalnim nesigurnostima prilikom merenja i delimično različitim metodama sinteze koje su korišćene za dobijanje početnih materijala.

7.4.6. Oksidi Mn_2O_3-NiO dopiran azotom

Rezultati testiranja tri azotom dopirana Mn_2O_3-NiO oksida u oblasti potencijala koja odgovara potencijalu izdvajanja kiseonika prikazani su na Slici 7.4.6. Poređenjem polarizacionih kriva za tri materijala na prvi pogled je vidljivo da je katalizator $Mn_2O_3-NiO-N$ (2:1) pokazao značajno bolje performanse u pogledu katalize ispitivane reakcije. Sa grafika je očitana vrednost potencijala početka reakcije za $Mn_2O_3-NiO-N$ (2:1) u vrednosti od 1,69 V vs. RHE dok je gustina struje od 10 mA cm^{-2} dostignuta pri nadnaponu od 0,63 V, što je za 0,21 V veća vrednost od one koja je dobijena sa IrO_2 i 0,05 V u odnosu na Pt/C. U slučaju $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:1) i $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:2) potencijali početka reakcije imaju nešto veće vrednosti i iznose 1,77 V vs. RHE za oba materijala. Takođe, sa $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:1) i $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:2) katalizatorima nije dostignuta vrednost od 10 mA cm^{-2} u ispitivanoj oblasti potencijala.



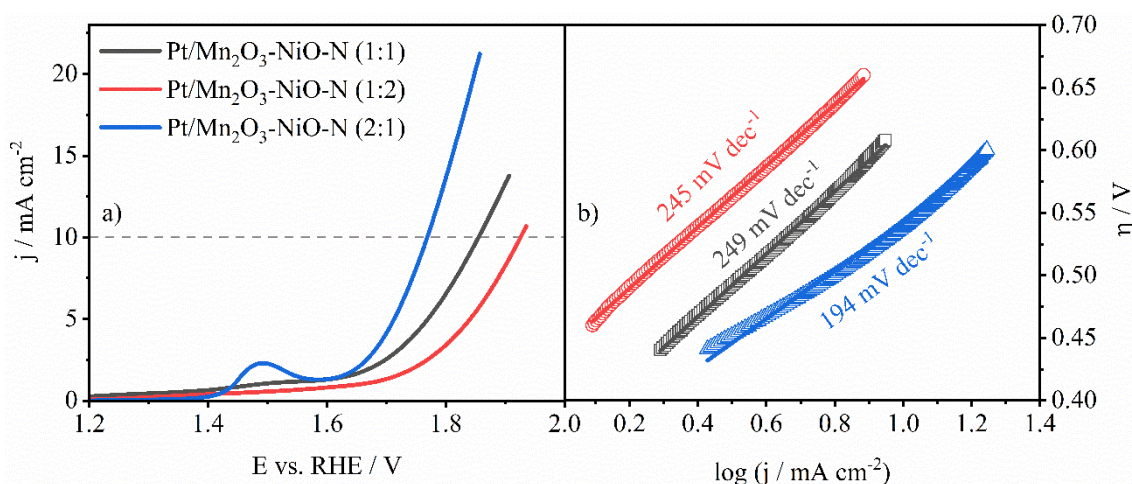
Slika 7.4.6 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O₂ i b) Tafelova analiza azotom dopiranih oksida sa tri različita odnosa N:Mn₂O₃-NiO. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻².

Poređenjem vrednosti gustina struje koje su dostignute pri nadnaponu od 0,4 V, najviša vrednost dobijena je u slučaju Mn₂O₃-NiO (2:1)-N i iznosi 0,69 mA cm⁻², dok je nešto niža vrednost dobijena sa Mn₂O₃-NiO-N (1:1) u vrednosti od 0,47 mA cm⁻². Najniža vrednost očitana je u slučaju Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i iznosi 0,33 mA cm⁻².

Nakon analize polarizacionih kriva urađena je Tafelova analiza kako bi se dobio bolji uvid u kinetiku izdvajanja kiseonika na ispitivanim Mn₂O₃-NiO-N materijalima. Dobijene su relativno velike vrednosti Tafelovih nagiba u poređenju sa IrO₂ (89 mV dec⁻¹), ali uporedive sa vrednošću koja je dobijena za komercijalni Pt/C katalizator (198 mV dec⁻¹). Najniža vrednost parametra b dobijena je u slučaju Mn₂O₃-NiO-N (2:1) u vrednosti od 176 mV dec⁻¹, dok su druga dva oksida, Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i Mn₂O₃-NiO-N (1:2), pokazala nešto više vrednosti ovog parametra u iznosu od 230 i 217 mV dec⁻¹, respektivno.

7.4.7. Oksidi Mn₂O₃-NiO-N dekorisani nanočesticama Pt

Nakon ispitivanja RIK performansi tri azotom dopirana oksida, ispitivane su katalitičke osobine istih oksida dekorisanih nanočesticama platine i rezultati su prikazani na Slici 7.4.7. Kao i u prethodnom slučaju, vizuelnim poređenjem polarizacionih kriva može se videti da Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) pokazuje najmanji potencijal početka reakcije (1,65 V vs. RHE) u poređenju sa druga dva materijala. Za Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) očitane su vrednosti potencijala početka reakcije od 1,70 i 1,75 V vs. RHE, respektivno, a gustina struje od 10 mA cm⁻² je na ovim katalizatorima dostignuta pri nadnaponima od 0,63 i 0,70 V, respektivno. Vredi napomenuti i da je dodatak Pt na ovim materijalima doveo do poboljšanja katalitičkih performansi u pogledu ispitivane reakcije jer u slučaju Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i Mn₂O₃-NiO-N (1:2) nije dostignuta struja od 10 mA cm⁻² u istoj oblasti potencijala. Dodatak Pt je takođe doveo do smanjenja nadnapona potrebnog da se dostigne 10 mA cm⁻² u slučaju da Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) koji ovu vrednost dostiže na η_{10} od 0,54 V u poređenju sa Mn₂O₃-NiO-N (2:1) i η_{10} od 0,63 V. Vrednost η_{10} dobijena u slučaju Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) je za 0,12 V veća u odnosu na IrO₂, ali i za 0,04 V manja u odnosu na Pt/C.



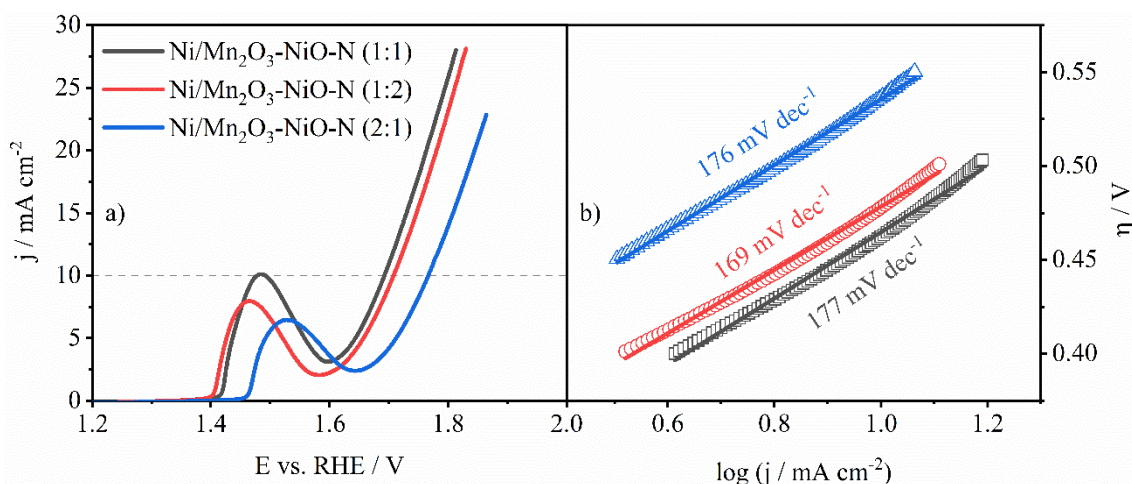
Slika 7.4.7 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O₂ i b) Tafelova analiza tri Mn₂O₃-NiO-N dekorisanih nanočesticama Pt. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻².

Sličan trend koji je zapažen poređenjem vrednosti η_{10} , zapažen je i poređenjem vrednosti gustina struje na nadnaponu od 0,4 V. Naime, najveća vrednost gustine truje na ovom nadnaponu dobijena je sa katalizatorom koji ima najmanju vrednost η_{10} , Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1), i iznosi 1,59 mA cm⁻². Nešto niža vrednost $j_{0,4}$ dobijena je sa Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) u vrednosti od 1,47 mA cm⁻², dok je najniža vrednost očitana sa polarizacione krive Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i ima vrednost od 0,91 mA cm⁻².

Rezultati Tafelove analize tri Pt-dekorisana Mn₂O₃-NiO-N materijala prikazani su na Slici 7.4.7, (b). Dobijene vrednosti parametra b su nešto više u poređenju sa Pt/C katalizatorom i 2 do 2,5 puta više u poređenju sa IrO₂. Najniža vrednost b izračunata je za Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) i iznosi 194 mV dec⁻¹, a najviša vrednost za Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) i iznosi 249 mV dec⁻¹. Slična vrednost je dobijena i u slučaju Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:2), 245 mV dec⁻¹.

7.4.8. Oksidi Mn₂O₃-NiO-N dekorisani nanočesticama Ni

Ispitivanje katalitičkih performansi u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika Mn₂O₃-NiO-N katalizatora dekorisanih nanočesticama nikla prikazano je na Slici 7.4.8. Na polarizacionim krivama sva tri katalizatora jasno su vidljivi maksimumi pre početka izdvajanja kiseonika koji odgovaraju oksidaciji metalnog Ni kojim su oksidi dekorisani. Za razliku od Pt-dekorisanih i ne dekorisanih oksida, katalizator Ni/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) pokazao je najveću vrednost potencijala početka reakcije od 1,66 V vs. RHE i najveću vrednost nadnapona koji je potreban da bi se dostigla vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻², 0,54 V. Nešto niže vrednosti ova dva parametra dobijene su sa katalizatorom Ni/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) koji ima potencijal početka reakcije od 1,59 V vs. RHE i η_{10} u vrednosti od 0,48 V, sam 0,06 V više u poređenju sa IrO₂. Najniža vrednost η_{10} dobijena je sa katalizatorom Ni/Mn₂O₃-NiO-N (1:1) koji ima potencijal početka reakcije od 1,60 V vs. RHE i η_{10} od 0,46 V. Ova vrednost η_{10} je 0,04 V viša u poređenju sa komercijalnim IrO₂, i ujedno je i najmanja vrednost nadnapona dobijena sa materijalima testiranim u okviru ove doktorske disertacije.



Slika 7.4.8 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O_2 i b) Tafelova analiza tri Mn_2O_3 -NiO-N dekorisanih nanočesticama Ni. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm^{-2} .

Poređenjem gustina struje na nadnaponu od $0,4 \text{ V}$ zapažen je sličan trend kao pri poređenju vrednosti η_{10} . Naime, najniža vrednost $j_{0,4}$ očitana je za katalizator Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1) u vrednosti od $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$. Za katalizatore Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) i Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) očitane vrednosti $j_{0,4}$ iznosile su $4,10$ i $3,31 \text{ mA cm}^{-2}$, respektivno, i ovo su vrednosti $j_{0,4}$ koje su ujedno i najviše dobijene sa nekim od katalizatora sintetisanih u okviru ove disertacije.

Tafelovom analizom dobijene su vrednosti Tafelovih nagiba i sva tri katalizatora pokazuju skoro identične vrednosti ovog parametra. Za katalizatore Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) i Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1) izračunate vrednosti parametra b iznose 177 i 176 mV dec^{-1} , dok je najniža vrednost izračunata u slučaju Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) i iznosi 169 mV dec^{-1} .

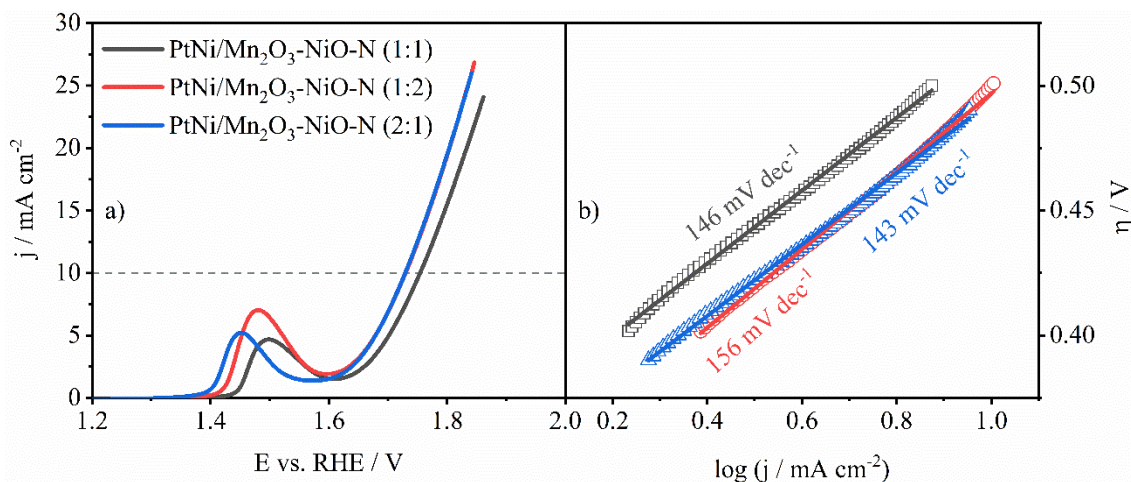
Iz prezentovanih rezultata jasno se može videti da su dekorisanjem Mn_2O_3 -NiO-N nanočesticama Ni u velikoj meri poboljšane katalitičke performanse oksida u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika. Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) i Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) pokazali su veoma slične vrednosti ispitivanih parametara onim vrednostima koje su dobijene sa komercijalnim IrO_2 katalizatorom, što ih čini izuzetno primamljivim za dalje testiranje u pogledu katalize ove reakcije.

7.4.9. Oksidi Mn_2O_3 -NiO-N dekorisani nanočesticama PtNi

Na samom kraju testiranja oksida u pogledu katalize RIK ispitane su katalitičke performanse Mn_2O_3 -NiO-N oksida dekorisanih nanočesticama legure PtNi. Polarizacione krive i rezultati Tafelove analize tri PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N prikazani su na Slici 7.4.9. Sva tri testirana materijala pokazala su slične vrednosti potencijala početka reakcije. Najniža vrednost dobijena je u slučaju PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1) na kome RIK počinje na $1,60 \text{ V vs. RHE}$, dok su vrednosti od $1,62$ i $1,61 \text{ V vs. RHE}$ dobijene sa PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) i PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2), respektivno. Ove vrednosti su takođe veoma slične onima koje su dobijene sa Pt i PtNi-dekorisanim katalizatorima koji kao osnovu imaju ne dopirani Mn_2O_3 -NiO. U slučaju Pt/ Mn_2O_3 -NiO i PtNi/ Mn_2O_3 -NiO dobijene su identične vrednosti potencijala početka reakcije od $1,61 \text{ V vs. RHE}$.

Polarizacione krive sva tri ispitivana materijala pokazuju, kao i u slučaju Ni-dekorisanih oksida, jasan maksimum pre početka reakcije izdvajanja kiseonika koji potiče od oksidacije metalnog Ni koji se nalazi u sklopu PtNi nanočesticama. Identične vrednosti nadnapona potrebnog da se dostigne gustina struje od 10 mA cm^{-2} dobijene su za PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) i PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1) i

iznose 0,50 V, 0,08 V više u odnosu na IrO_2 i 0,08 V manje u poređenju sa Pt/C. Nešto veća vrednosti η_{10} dobijena je sa katalizatorom PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) i iznosi 0,53 V.



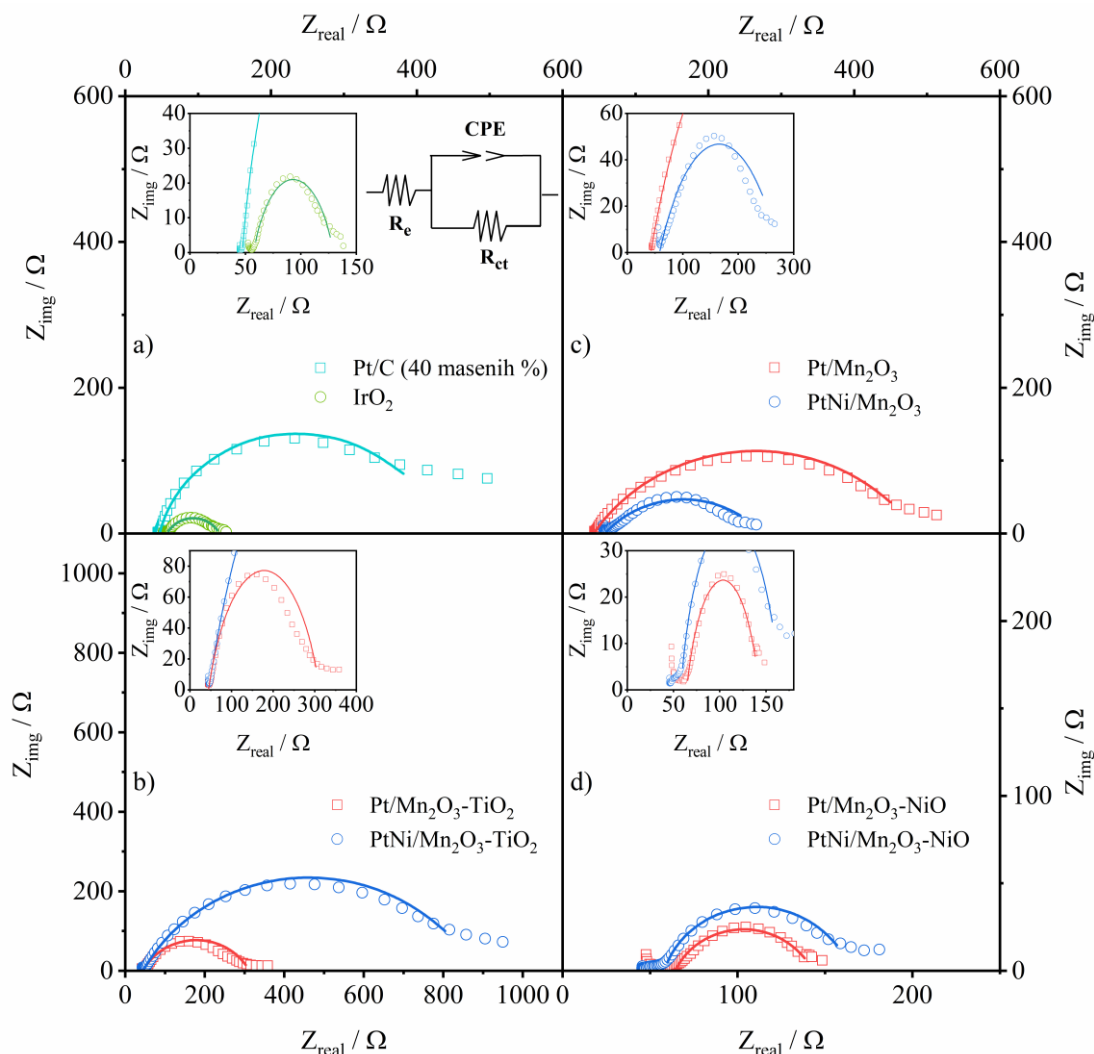
Slika 7.4.9 a) Polarizacione krive pri rotaciji radne elektrode brzinom 1200 rpm u oblasti potencijala izdvajanja O_2 i b) Tafelova analiza tri Mn_2O_3 -NiO-N dekorisanih nanočesticama PtNi legure. Isprekidanom linijom označena je vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻².

Vrednosti Tafelovih nagiba izračunate za PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N katalizatore spadaju u najniže vrednosti ovog parametra dobijene u okviru ove doktorske disertacije. Najviša vrednost b dobijena je za PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) i iznosi 156 mV dec⁻¹, dok su u slučaju PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) i PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1) izračunate vrednosti od 146 i 143 mV dec⁻¹. Niža vrednost b dobijena je samo sa PtNi/ Mn_2O_3 -NiO (140 mV dec⁻¹).

Rezultati dobijeni testiranjem sintetisanih materijala u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika jasno govore da se među ispitivanim materijalima može pronaći adekvatan alternativa skupom IrO_2 . Materijali koji su dekorisani nanočesticama Ni pokazali su najbolje performanse u pogledu katalize ove reakcije, ali ništa lošiji nisu i materijali dekorisani nanočesticama PtNi. Međutim, prednost PtNi materijala je jasna kada se u obzir uzmu i katalitičke performanse u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika, što će biti detaljnije objašnjeno u nastavku.

7.5. EIS ispitivanja

Elektrohemijska impedansna spektroskopija korišćena je kako bi se dobio bolji uvid u poreklo i veličinu električnih otpora prisutnih u gore ispitivanim sistemima. Fitovanjem dobijenih Najkvistovih dijagrama određeni su otpor koji potiče od otpora elektrolita i metalnih delova električnog kola, R_e , i otpor prenosa naelektrisanja, R_{ct} , za ispitivane katalizatore na potencijalima 1,7 V i 1,8 V vs. RHE.

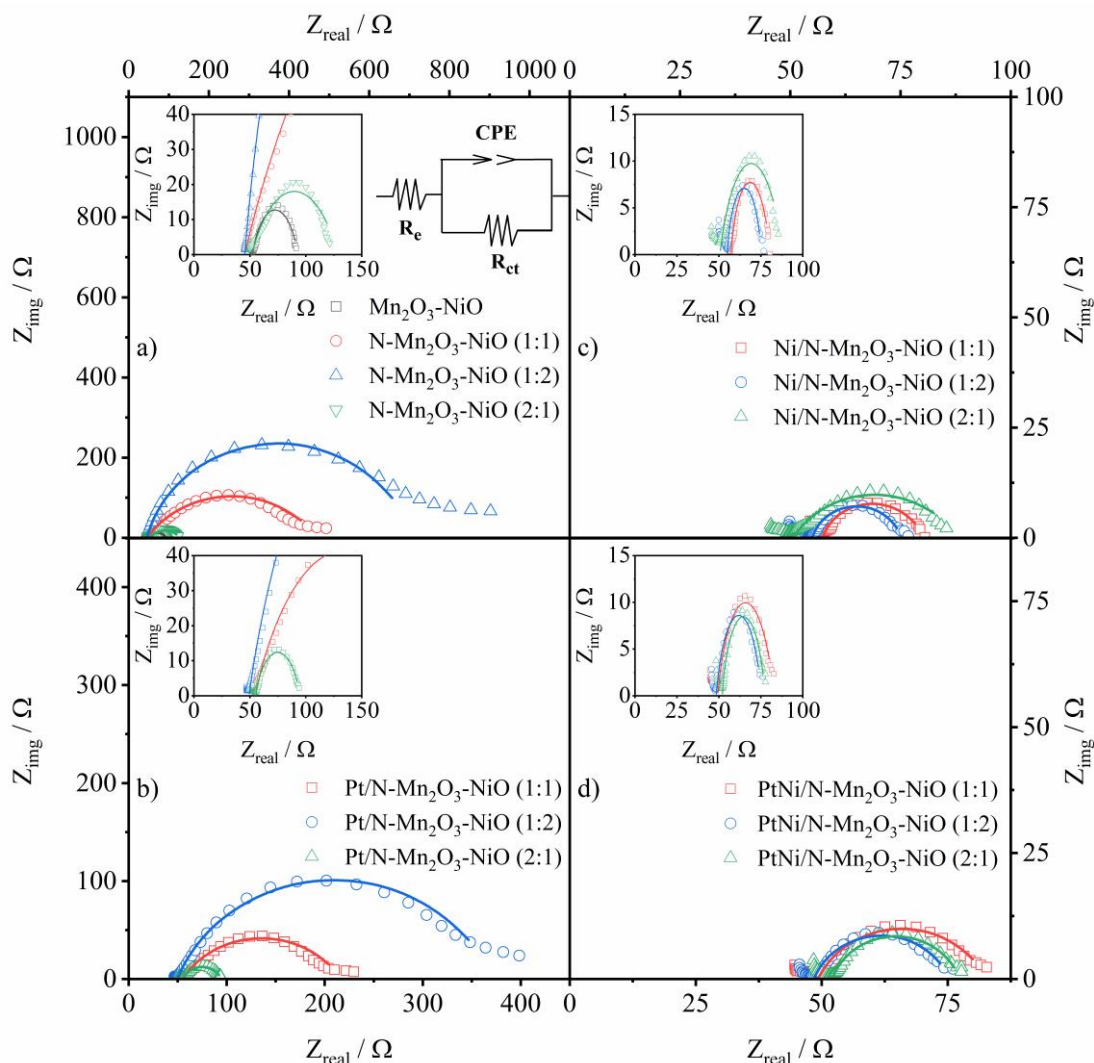


Slika 7.5.1 Najkvistovi dijagrami a) komercijalnih Pt/C i IrO₂ katalizatora, kao i katalizatora baziranih na a) Mn₂O₃, b) Mn₂O₃-TiO₂ i c) Mn₂O₃-NiO dekorisanih nanočesticama Pt i PtNi. Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka prikazano je kao inset na grafiku a).

Na Slici 7.5.1 prikazani su Najkvistovi dijagrami komercijalnih Pt/C i IrO₂ katalizatora, kao i katalizatora koji za osnovu imaju Mn₂O₃, Mn₂O₃-TiO₂ i Mn₂O₃-NiO okside a dekorisani su nanočesticama Pt i PtNi, dok su na Slici 7.5.2 prikazani Najkvistovi dijagrami azotom dopiranih Mn₂O₃-NiO oksida, kao i Mn₂O₃-NiO-N katalizatora koji su dekorisani nanočesticama Pt, Ni i PtNi.

Očitane vrednosti otpora elektrolita i ostalih metalnih elemenata kola (otpor kablova u kolu, federa na rotatoru itd.) kao i izračunate vrednosti otpora prenosa naelektrisanja svih testiranih katalizatora prikazani su u Tabeli 7.5.1. Može se videti da su vrednosti R_e otpora relativno slične, u

rasponu od približno 42 do 65 Ω , što potvrđuje da su svi eksperimenti izvedeni sa istom geometrijskom postavkom elektroda i pod istim uslovima.



Slika 7.5.2 Najkvistovi dijagrami setova tri a) $Mn_2O_3-NiO-N$, b) $Pt/Mn_2O_3-NiO-N$, c) $Ni/Mn_2O_3-NiO-N$ i d) $PtNi/Mn_2O_3-NiO-N$ katalizatora. Na slici a) prikazani su i rezultati čistog, ne-dopiranog i ne dekorisanog Mn_2O_3-NiO . Ekvivalentno kolo korišćeno za fitovanje podataka prikazano je kao inset na grafiku a).

Kada je u pitanju otpor prenosa naelektrisanja, za razliku od vrednosti R_e , vrednosti se dosta razlikuju od materijala do materijala i kreću se u opsegu od oko 20 Ω pa do više od 800 Ω . Kako je EIS analiza vršena u oblasti potencijala koja odgovara izdvajanju kiseonika, očekivano, najmanje vrednosti R_{ct} dobijene su sa materijalima na kojima su deponovane nanočestice Ni ($Ni/Mn_2O_3-NiO-N$) dok su najviše vrednosti dobijene sa katalizatorima $PtNi/Mn_2O_3-TiO_2$ i $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:2), R_{ct} 833 i 654 Ω , respektivno. Vrednosti R_{ct} u slučaju komercijalnih Pt/C i IrO_2 iznosile su 382 i 71,5 Ω , respektivno, što potvrđuje bolje performanse IrO_2 za ispitivanu reakciju. Sa druge strane, katalizatori koji su se pokazali kao najbolji tokom testiranja katalitičkih performansi u pogledu reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika, $PtNi/Mn_2O_3-NiO$, $PtNi/Mn_2O_3-NiO-N$ (1:2) i $PtNi/Mn_2O_3-NiO-N$ (2:1) pokazali su vrednosti R_{ct} od 105,40, 26,71 i 25,21 Ω , respektivno, što sugerise da se na poslednja dva reakcija izdvajanja kiseonika odvija i za nijansu brže u odnosu na komercijalni IrO_2 .

Tabela 7.5.1 Poređenje vrednosti R_e i R_{ct} svih testiranih katalizatora.

Katalizator	χ^2	R_e / Ω	$R_e \pm \%$	R_{ct} / Ω	$R_{ct} \pm \%$	$CPE-T / \Omega^{-1} s^{CPE-P}$	$CPE-T \pm \%$	CPE-P	$CPE-P \pm \%$
Pt/Mn ₂ O ₃	3.75 E-03	42.51	1.37	443.70	2.29	2.75 E-04	6.08	0.62	1.70
Pt/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	1.57 E-02	44.65	2.14	266.90	3.42	2.18 E-04	12.81	0.70	3.24
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO	2.05 E-03	64.33	1.13	78.21	2.88	1.25 E-03	8.67	0.72	3.24
PtNi/Mn ₂ O ₃	1.25 E-02	58.20	2.12	214.30	5.63	8.50 E-04	13.51	0.54	4.89
PtNi/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	8.42 E-03	44.80	1.95	833.60	3.34	1.71 E-04	7.30	0.68	1.96
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO	4.56 E-03	58.22	2.60	105.40	4.85	1.32 E-03	11.09	0.82	4.60
Mn ₂ O ₃ -NiO	1.55 E-02	52.55	0.64	39.97	3.81	2.54 E-03	12.42	0.76	4.32
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	3.57 E-03	45.34	1.38	423.90	2.42	3.25 E-04	6.07	0.60	1.78
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	4.95 E-03	45.43	0.99	654.60	1.99	9.89 E-05	4.74	0.84	1.08
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	5.09 E-03	51.60	1.61	76.46	5.07	2.16 E-03	12.79	0.58	5.34
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	4.87 E-03	54.50	1.54	161.90	3.23	7.11 E-04	9.67	0.62	3.24
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	6.33 E-03	49.34	1.48	320.50	2.92	4.17 E-04	6.98	0.75	2.13
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	2.76 E-03	55.35	0.52	38.99	2.70	2.82 E-03	8.18	0.76	3.05
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	2.49 E-03	57.27	0.51	22.61	4.08	6.63 E-03	9.75	0.81	4.31
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	1.71 E-03	54.98	0.42	20.06	3.11	5.21 E-03	8.82	0.83	3.48
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	3.74 E-03	50.58	0.94	37.21	5.57	5.70 E-03	11.85	0.64	5.69
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	2.77 E-03	49.26	0.70	33.22	3.61	4.01 E-03	9.80	0.72	4.02
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	2.15 E-03	48.46	0.50	26.71	3.00	4.55 E-03	8.41	0.77	3.36
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	1.33 E-03	52.05	0.38	25.21	2.22	3.51 E-03	7.17	0.79	2.62
IrO ₂	3.14 E-03	57.45	1.71	71.50	3.36	9.08 E-04	12.09	0.70	4.17
Pt/C (40 masenih %)	2.27 E-02	45.95	1.21	382.10	3.58	6.20 E-04	5.80	0.84	1.96

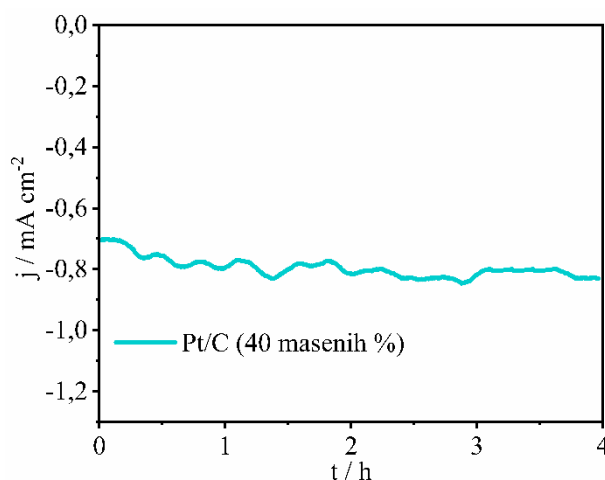
7.6. Ispitivanje stabilnosti

Kako bi se stekao uvid u stabilnost katalitičkih performansi sintetisanih materijala, katalizatori koji su pokazali najbolje performanse u pogledu katalize reakcije redukcije i izdvajanja kiseonika su testirani metodom hronoamperometrije 4 h u RRK uslovima, odnosno 10 h u uslovima rada u objedinjenoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji.

Na početku svakog od eksperimenata sastavljena je tro-elektrodna elektrohemijska ćelija u kojoj je radna elektroda ispitivani materijal a platinska mrežica i zasićena kalomelska elektroda su korišćene kao kontra i referentna elektroda, respektivno. RRK stabilnost je testirana hronoamperometrijom u trajanju od 4 h u uslovima konstantnog uduvavanja O_2 u ćeliju. RIK stabilnost katalizatora je testirana u okviru tzv. svič testa kada je potencijal radne elektrode naizmenično menjan između potencijala redukcije (0,7 V vs. RHE) u trajanju od 120 s i potencijala izdvajanja kiseonik (1,7 V vs. RHE) u trajanju od 30 s. Ovom metodom testiranja kiseonik koji se izdvoji u toku pulsa izdvajanja biva redukovan u redukcionom pulsu, obezbeđujući donekle slične uslove onima koji vladaju u objedinjenoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji kada ista menja režime u kojima radi između režima gorivne ćelije i režima elektrolizera. U nastavku će biti predstavljeni rezultati testiranja Mn_2O_3 , $Mn_2O_3-TiO_2$, Mn_2O_3-NiO , $Mn_2O_3-NiO-N$ i komercijalnog Pt/C katalizatora.

7.6.1. Reakcija redukcije kiseonika

Na početku ispitivanja stabilnosti sintetisanih materijala testirana je stabilnost komercijalnog Pt/C katalizatora kako bi se dobile referentne vrednosti za poređenje. Ovi rezultati su prikazani na Slici 7.6.1.



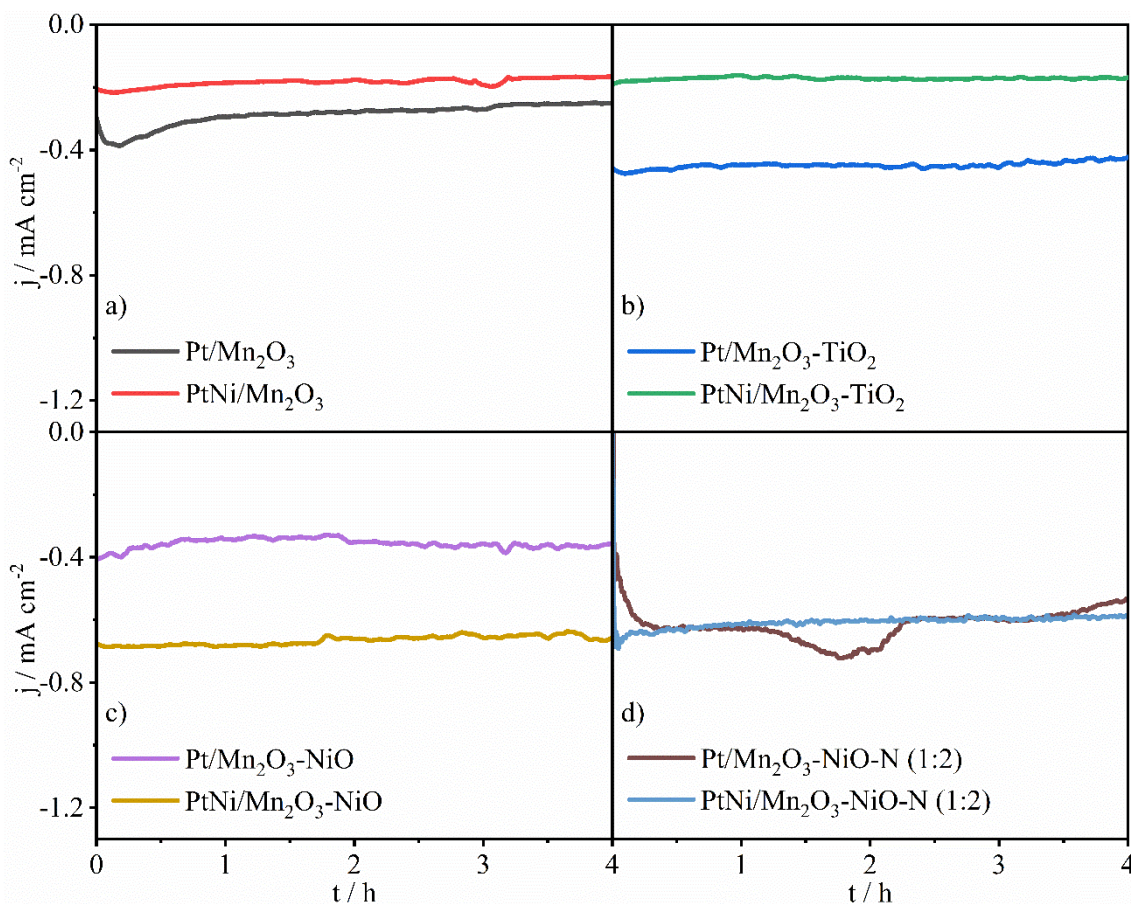
Slika 7.6.1 Rezultati testiranja komercijalnog Pt/C katalizatora u RRK uslovima na potencijalu od 0.7 V vs. RHE

Ispitivanje RRK stabilnosti komercijalnog Pt/C pokazalo je relativno konstantnu gustinu struje tokom testiranja, sa blagom tendencijom rasta gustine struje koja nakon prvog sata dostiže 114 % svoje početne vrednosti a nakon četiri sata 118 %. Povećanje gustine struje koje je zapaženo verovatno potiče od redukcije samog Pt katalizatora, jer kao što je već rečeno, površina Pt elektrode retko je kada sastavljena od čistog metala, već uglavnom predstavlja smešu metala i njegovog oksida. Dobra stabilnost Pt/C katalizatora u uslovima RRK je naravno očekivana.

Nakon ispitivanja Pt/C katalizatora isti eksperimenti su ponovljeni sa Mn_2O_3 , $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:2)}$ materijalima koji su dekorisani nanočesticama Pt i PtNi legure. Rezultati ovih eksperimenata prikazani su na Slici 7.6.2. Može se videti da svi testirani materijali pokazuju relativno stabilnu vrednost gustine struje u toku trajanja hronoamperometrijskog testiranja. Najveći rast gustine struje nakon prvog sata testiranja primećen je kod Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:2)}$ katalizatora kod koga gustina struje dostiže 131 % nakon jednog sata testiranja, nakon čega pada na 112 % svoje početne vrednosti. Najveći pad gustine struje nakon četiri sata zabeležen je kod Pt/ Mn_2O_3 katalizatora kada početna vrednost padne na 80 %. Kao najstabilniji katalizator u uslovima RRK pokazao se PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ kod koga gustina struje nakon jednog sata testiranja dostiže 101 % svoje vrednosti. I u ovom slučaju je zabeležen blagi pad gustine struje nakon četiri sata kada ona iznosi 98 % početne vrednosti. U slučaju PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:2)}$ katalizatora gustina struje nakon jednog sata pada na 94 %, a nakon četiri sata na 90 % svoje početne vrednosti.

Iako svi testirani katalizatori pokazuju relativno dobru stabilnost u toku RRK, ipak, PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ se mora izdvojiti kao katalizator kod koga je zabeležen najmanji pad gustine struje, a takođe i jedna od najvećih apsolutnih vrednosti gustine struje na potencijalu testiranja.

Poređenje vrednosti gustine struje nakon jednog i četiri sata hronoamperometrijskog testiranja svih testiranih katalizatora predstavljena je u Tabeli 7.6.1.



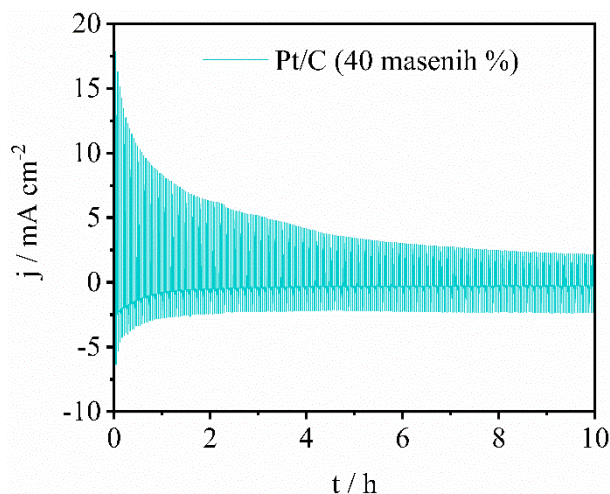
Slika 7.6.2 Rezultati hronoamperometrijskog testiranja a) Mn_2O_3 , b) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, c) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ i d) $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:2)}$ materijalima dekorisanih nanočesticama Pt i PtNi legure

Tabela 7.6.1 Poređenje RRK gustina struje sa početnom vrednošću nakon 1 h i 4 h hronoamperometrijskog testiranja ispitivanih katalizatora.

Katalizator	Gustine struje nakon 1 h / % početne vrednosti	Gustine struje nakon 4 h / % početne vrednosti
Pt/Mn ₂ O ₃	93	80
PtNi/Mn ₂ O ₃	90	83
Pt/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	96	92
PtNi/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	89	93
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO	83	87
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO	101	98
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	131	112
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	94	90
Pt/C (40 masenih %)	114	118

7.6.2. Reakcija izdvajanja kiseonika

Ispitivanje stabilnosti sintetisanih katalizatora počelo je, kao i u slučaju ispitivanja RRK stabilnosti, ispitivanjem komercijalnog Pt/C katalizatora i njegove stabilnosti pri dugotrajnom radu u režimu izdvajanja kiseonika. Rezultati svič testa u hronoamperometrijskom režimu prikazani su na Slici 7.6.3.



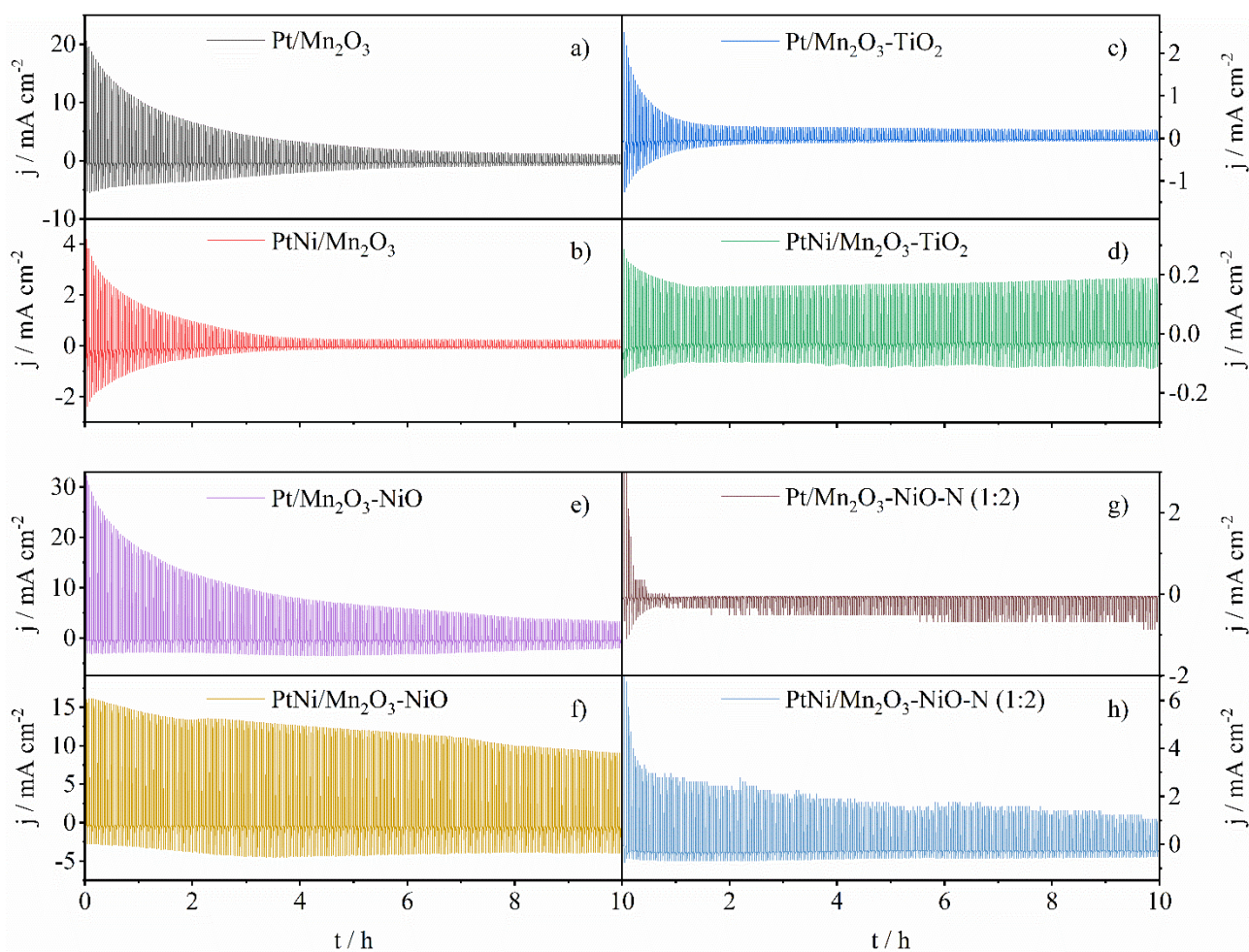
Slika 7.6.3 Ispitivanje stabilnosti metodom „svič“ testa komercijalnog Pt/C.

Pogledom na rezultate testa jasno je da dolazi do smanjenja gustine struje u toku samog testa. Nakon inicijalnog pada gustine struje, koji je očekivan, u prvom satu eksperimenta gustina struje u RIK režimu pada na 51 % svoje početne vrednosti, da bi nakon deset sati testiranja pala na svega 13 % početne vrednosti. Očigledan je i pad RRK struje, međutim, nakon inicijalnog pada RRK gustina struje ostaje prilično ujednačena u toku ostatka testa.

Ispitivanje stabilnosti je nastavljeno svič testovima sintetisanih materijal baziranih na Mn₂O₃, Mn₂O₃-TiO₂, Mn₂O₃-NiO, Mn₂O₃-NiO-N (1:2) materijalima koji su dekorisani nanočesticama Pt i

PtNi legure. Rezultati ovih testova prikazani su na Slici 7.6.4. upoređivanjem rezultata jasno je da gustina struje kod svih testiranih materijala u određenoj meri opada sa vremenom. Najveći pad zabeležen je kod Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) katalizatora kod koga gustina struje nakon jednog sata testiranja pada na 0 mA cm⁻². Za razliku od toga, kod PtNi/Mn₂O₃-TiO₂ katalizatora gustina struje nakon jednog sata pada na 65 % početne vrednosti, da bi nakon deset sati testiranja blago porasla na 73 % početne vrednosti. Međutim, treba imati na umu apsolutne vrednosti gustine struje koje su u slučaju ovog katalizatora veoma male, što sugerise da se RIK na njemu ne odvija efikasno. Kao i u slučaju testiranja samo RIK stabilnosti, PtNi/Mn₂O₃-NiO katalizator pokazao je superiorne performanse i prilikom svič testiranja u odnosu na ostale sintetisane materijale. Gustina struje nakon prvog sata prilikom testiranja ovog materijala pala je na 90 % početne vrednosti, da bi nakon desetog sata testiranja pala na 57 % početne vrednosti. Sa druge strane, iako je u slučaju PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) katalizatora zabeležen veliki inicijalni pad gustine struje koja nakon jednog sata iznosi 41 % početne vrednosti, smanjenje je nakon toga konstantno in a kraju desetog sata testiranja gustina struje iznosi 18 % početne vrednosti.

Svi testirani katalizatori pokazali su određeni pad gustine struje u toku testiranja RIK stabilnosti. Međutim, kao i u slučaju testiranja RIK stabilnosti, izdvaja se katalizator PtNi/Mn₂O₃-NiO kod koga je zabeležen najmanji pad gustine struje nakon prvog i desetog sata testiranja, a ujedno i visoka apsolutna vrednost gustine struje na potencijalu testiranja. Poređenje RIK gustina struje nakon prvog i desetog sata testiranja svih katalizatora prikazano je i u Tabeli 7.6.2.



Slika 7.6.4 „Svič“ testovi materijala baziranih na a-b) Mn₂O₃, c-d) Mn₂O₃-TiO₂, e-f) Mn₂O₃-NiO i g-h) Mn₂O₃-NiO-N (1:2) dekorisanih nanočesticama Pt i PtNi legure

Tabela 7.6.2 Poređenje RIK gustina struje sa početnom vrednošću nakon 1 h i 10 h hronoamperometrijskog testiranja ispitivanih katalizatora metodom svič testa.

Katalizator	Gustine struje nakon 1 h / % početne vrednosti	Gustine struje nakon 10 h / % početne vrednosti
Pt/Mn ₂ O ₃	54	7
PtNi/Mn ₂ O ₃	45	7
Pt/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	23	14
PtNi/Mn ₂ O ₃ -TiO ₂	65	73
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO	58	11
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO	90	57
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	0	0
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	41	18
Pt/C (40 masenih %)	51	13

Generalno slaba stabilnost katalizatora dekorisanih nanočesticama Pt, npr. Pt/Mn₂O₃-NiO-N (1:2), može se objasniti agregacijom nanočestica usled Ostwald-ovog sazrevanja [24]. Sa druge strane, bolja aktivnost materijala dekorisanih PtNi nanočesticama (npr. PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2)), performanse i stabilnost mogu se pripisati elektronskim efektima koje izaziva prisustvo drugog metala u kristalnoj strukturi platine kao što je modifikacija energije vezivanja, ali i smanjenje dužine Pt-Pt veze.

Iako se ova doktorska disertacija bavi ispitivanjem aktivnosti katalizatora u alkalnom elektrolitu, vredi pomenuti jednu do uspešnih upotreba oksida prelaznih metala kao katalizatora reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika u kiseloj sredini. Pokazalo se da Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ sa 10 masenih % F (Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄:10F) poseduje aktivnost koja je uporediva sa Pt u slučaju RRRK i sa IrO₂ u slučaju RIK [126], što je pripisano njegovoj jedinstvenoj elektronskoj strukturi koja potpomaže adsorpciju/desorpciju reakcionih intermedijera. Dopiranje fluorom dalje pospešuje aktivnost modifikovanjem elektronske strukture MnO_x pomeranjem pozicije centralnog d-nivoa ka onoj koja odgovara plemenitim metalima i njihovim oksidima [126,127]. Kao posledica, Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄:1F je pokazao dobru dugoročnu stabilnost prilikom 6000 ciklusa u kiseloj sredini.

7.7. Procena bifunkcionalnih performansi katalizatora

U prethodnim poglavljima disertacije detaljno su izložene eksperimentalne procedure kao i dobijeni eksperimentalni rezultati prilikom testiranja sintetisanih materijala u pogledu katalize reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika, kao i rezultati testiranja stabilnosti istih materijala pri dugoročnom radu u režimima gorivne ćelije i elektrolizera. Međutim, kako bi se stekao bolji uvid u same bifunkcionalne performanse nekog materijala, potrebno je i odrediti razliku potencijala na kome određeni katalizatora dostiže vrednost gustine struje od 10 mA cm⁻² u uslovima izdvajanja kiseonika i potencijala polutalasa u uslovima redukcije kiseonika, $\Delta E = E_{10} - E_{1/2}$.

Tabela 7.7.1 predstavlja objedinjeni prikaz svih ispitivanih relevantnih parametara za poređenje katalitičkih performansi sintetisanih katalizatora u pogledu reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika. U poslednjoj koloni tabele prikazane su vrednosti ΔE izračunate za katalizatore kod kojih je takav

proračun bilo moguće uraditi. ΔE nije bilo moguće odrediti za katalizatore kod kojih u toku reakcije izdvajanja kiseonika nije dostignuta gustina struje od 10 mA cm^{-2} u ispitivanom opsegu potencijala, ili za katalizatore (NiO , IrO_2) kod kojih nisu urađeni eksperimenti u oblasti potencija redukcije kiseonika.

Poređenje polarizacionih krivih dobijenih prilikom testiranja reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika sugerise da se dve ispitivane reakcije odigravaju na različitim aktivnim centrima na katalizatoru. Pt u nižem oksidacionom stanju najverovatnije služi kao katalitički centar za katalizu reakcije redukcije kiseonika, dok sa druge strane Ni u višem oksidacionom stanju verovatno služi kao katalizator izdvajanja kiseonika. Dodatak azota prilikom duge sinteze dodatno poboljšava transfer elektrona do ovih aktivnih centara.

Male vrednosti ΔE generalno sugerisu bolje bifunkcionalne osobine katalizatora i veći potencijal primene katalizatora u praktične i komercijalne svrhe [128,129]. U slučaju katalizatora testiranih u okviru ove disertacije najmanja vrednost ΔE dobijena je sa katalizatorom Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N (2:1) i iznosi 0,88 V. Nešto veće vrednosti u rasponu od 0,94 do 0,99 V dobijene su sa katalizatorima Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) (0,94 V), PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2) (0,96 V), PtNi/ Mn_2O_3 -NiO (0,97 V), Pt/ Mn_2O_3 -NiO (0,98 V) i Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:1) (0,99 V). Slična vrednost dobijena je i u slučaju komercijalnog Pt/C katalizatora i iznosi 0,95 V. Vrednosti ΔE dobijene sa ostalim katalizatorima su veće od 1 V

Upoređivanjem rezultata može se videti da su najniže vrednosti parametra ΔE dobijene za katalizatore koji kao osnovu imaju Mn_2O_3 -NiO oksid, dopiran ili nedopiran, a dekorisani su nanočesticama Pt ili PtNi. Ovakvi rezultati još jednom potvrđuju superiorne performanse ovih materijala u poređenju sa katalizatorima koji za osnovu imaju Mn_2O_3 ili Mn_2O_3 - TiO_2 okside. Naravno, prilikom poređenja katalizatora nije dovoljno u obzir uzeti samo jedan parametar, već se moraju racionalno porediti svi izračunati RRR i RIK parametri zajedno sa ΔE kako bi se izdvojio najperspektivniji katalizator. U slučaju katalizatora sintetisanih u okviru ove doktorske disertacije, kao dva najperspektivnija bifunkcionalna katalizatora jasno se izdvajaju PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N (1:2), i posebno PtNi/ Mn_2O_3 -NiO. Ova dva katalizatora ne samo što imaju vrednosti ΔE koje su među najmanjim izračunatim, već poseduju superiorne performanse i u pogledu dostignutih graničnih difuzionih gustina struje, malih vrednosti Tafelovih nagiba, potencijala polutalasa, ali i u pogledu nadnapona za dostizanje 10 mA cm^{-2} , potencijala početka reakcije kao i drugih ispitivanih parametara reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika. Ovi materijali su takođe pokazali i najbolju stabilnost prilikom hronoamperometrijskih testiranja kako u režimu redukcije tako i prilikom „svič“ testa, što potvrđuje potencijal njihove zasebne primene kao katalizatora redukcije i izdvajanja kiseonika, ali i potencijal njihove primene u uređajima koji zahtevaju bifunkcionalne katalizatore za katalizu obe pomenute reakcije.

Vredi napomenuti još i da su sve četiri grupe materijala koji su dopirane azotom (Mn_2O_3 -NiO-N, Pt/ Mn_2O_3 -NiO-N, Ni/ Mn_2O_3 -NiO-N, i PtNi/ Mn_2O_3 -NiO-N) pokazale relativno slične rezultate među materijalima u okviru grupe što sugerise da količina azota prilikom dopiranja ima mali efekat na poboljšanje katalitičkih performansi. Efekti dopiranja katalizatora azotom ogledaju se uglavnom u promeni mehanizma redukcije kiseonika na nekim materijalima iz dvo-elektronskog u četvoroelektronski mehanizam i obrnuto.

Tabela 7.7.1 Poređenje katalitičkih parametara sintetisanih katalizatora pri reakciji redukcije i izdvajanja kiseonika u alkalnoj sredini.

Katalizator	Redukcija kiseonika					Izdvajanje kiseonika					$\Delta E / V$
	$j_d / \text{mA cm}^{-2}$	$j_k / \text{mA cm}^{-2}$	$E_{1/2} / V$ vs. RHE	$b / \text{mV dec}^{-1}$	n	$\eta_{10 \text{ mA}} / \text{cm}^{-2} / V$	$j_{0,4 \text{ V}} / \text{mA cm}^{-2}$	$j_0 / \text{mA cm}^{-2}$	$b / \text{mV dec}^{-1}$	$E_{\text{početka reakcije}} / V$ vs. RHE	
Mn_2O_3	-2,30	-0,79	0,59	117 i 72	3,47	0,63	0,69	0,025	162	1,66	1,27
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	-2,50	-1,10	0,59	162 i 109	2,97	0,61	0,60	0,020	176	1,69	1,25
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	-3,93	-2,43	0,66	75 i 103	3,89	0,54	1,25	0,008	145	1,63	1,11
NiO	-	-	-	-	-	0,74	0,24	0,010	151	1,78	-
Pt/ Mn_2O_3	-4,00	-2,54	0,78	68 i 114	3,84	0,64	0,71	0,048	178	1,70	1,09
Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	-3,31	-1,44	0,80	94 i 120	4,00	0,62	0,69	0,015	167	1,66	1,05
Pt/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	-4,48	-4,34	0,79	62 i 109	3,73	0,54	1,43	0,008	145	1,61	0,98
PtNi/ Mn_2O_3	-3,18	-1,33	0,77	69 i 116	4,00	0,64	0,77	0,018	174	1,68	1,10
PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	-2,02	-0,64	0,68	73 i 115	3,50	0,86	0,29	0,046	224	1,73	1,41
PtNi/ $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	-4,32	-3,10	0,79	63 i 103	3,99	0,53	1,54	0,007	140	1,61	0,97
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO}$	-1,93	-0,67	0,66	151	2,90	0,57	1,13	0,021	155	1,68	1,14
$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-N (1:1)}$	-2,75	-1,65	0,75	82	2,73	-	0,47	0,074	230	1,77	-

Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	-2,29	-1,26	0,67	90	2,35	-	0,33	0,064	217	1,77	-
Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	-2,62	-1,00	0,70	99	3,63	0,63	0,69	0,034	176	1,69	1,16
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	-4,69	-2,97	0,87	90	3,88	0,63	1,47	0,091	249	1,70	0,99
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	-4,43	-3,68	0,92	92	3,84	0,70	0,91	0,087	245	1,75	0,94
Pt/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	-4,81	-6,71	0,89	96	3,72	0,54	1,59	0,046	194	1,65	0,88
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	-0,83	-0,22	0,60	86	2,24	0,46	4,10	0,034	177	1,60	1,09
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	-1,21	-0,32	0,60	100	3,17	0,48	3,31	0,029	169	1,59	1,11
Ni/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	-1,18	-0,29	0,65	87	3,97	0,54	2,50	0,034	176	1,66	1,12
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:1)	-1,64	-0,45	0,65	129	3,82	0,53	1,71	0,017	146	1,62	1,11
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (1:2)	-2,94	-1,37	0,77	67	3,38	0,50	2,43	0,022	156	1,61	0,96
PtNi/Mn ₂ O ₃ -NiO-N (2:1)	-2,93	-1,28	0,70	67	3,52	0,50	2,18	0,015	143	1,60	1,03
IrO ₂	-	-	-	-	-	0,42	8,48	0,001	89	1,50	-
Pt/C (40 masenih %)	-6,44	14,90	0,86	79 i 60	3,97	0,58	1,59	0,030	198	1,65	0,95

j_d – granična difuziona struja; j_k - ; $E_{1/2}$ – polutalasnici potencijal; b – Tafelov nagib; η_{10} – nadnapon na kome se dostiže gustina struje od 10 mA cm⁻²; $j_{0,4}$ – gustina struje na nadnaponu od 0,4 V; j_0 – gustina struje izmene.

8. Zaključak

S obzirom na trenutne energetske potrebe čovečanstva kao i na potrebu za smanjenjem emisije ugljenika u atmosferu i smanjenje zagađenja životne sredine koje se dešava kao posledica eksploatacije fosilnih goriva, objedinjene regenerativne alkalne gorivne ćelije su verovatno jedna od najpovoljnijih alternativa za snabdevanje energijom u budućnosti. Ipak, spora kinetika kiseoničnih reakcija koje se odigravaju u jednoj ovakvoj ćeliji kao i visoka cena katalizatora koji se trenutno koriste za katalizu dve reakcije i dalje predstavljaju veliku prepreku ka komercijalizaciji ovih sistema.

U okviru ove doktorske disertacije uspešno je sintetisan veći broj katalizatora na bazi oksida prelaznih metala (Mn_2O_3 , Mn_2O_3-NiO , $Mn_2O_3-TiO_2$) koji su potom dekorisani nanočesticama Pt, Ni i PtNi. Sintetisani katalizatori su testirani u 0,1 M KOH kako bi se odredili katalitički parametri i procenila njihova potencijalna primena za katalizu kako reakcije redukcije kiseonika tako i reakcije izdvajanja kiseonika, ali i kako bi se ispitala performanse prilikom upotrebe fizički iste elektrode pri naizmjeničnoj katalizi ove dve reakcije čime su simulirani uslovi rada u realnoj regenerativnoj gorivnoj ćeliji. Pored toga, testirani su i komercijalni katalizatori Pt/C i IrO_2 kao trenutno najbolji komercijalni katalizatori za katalizu reakcije redukcije i izdvajanja kiseonika, respektivno.

Većina sintetisanih katalizatora pokazala je dobre performanse prilikom katalize bar jedne od pomenutih reakcija. Katalizatori koji su kao osnovu imali Mn_2O_3-NiO pokazali su najbolje performanse u pogledu katalize obe pomenute reakcije zbog čega je za sintezu drugog seta materijala i dopiranje istih azotom odabran baš ovaj oksid.

Kada je reč o reakciji redukcije kiseonika, najbolje katalitičke performanse pokazali su katalizatori PtNi/ Mn_2O_3-NiO (2:1), PtNi/ Mn_2O_3-NiO (1:1), Pt/ Mn_2O_3-NiO , PtNi/ Mn_2O_3-NiO (1:2) i PtNi/ Mn_2O_3-NiO kod kojih je gustina granične difuzione struje pri rotaciji radne elektrode brzinom od 1800 rpm bila u opsegu od -4,32 do -4,81 mA cm⁻². Kod ovih katalizatora je takođe Kutečki-Levič metodom određen broj razmenjenih elektrona u elementarnom stupnju reakcije od približno 4 što sugeriše da se na njima redukcija kiseonika uglavnom odvija kinetički povoljnijim četvoroelektronskim mehanizmom. Pored toga određene su i vrednosti polu-talasnih potencijala od 0,92 - 0,79 V vs. RHE koje su uporedive sa komercijalnim Pt/C katalizatorom kod koga $E_{1/2}$ iznosi 0,86 V vs. RHE. Upoređivanjem i ostalih parametara sa komercijalnim Pt/C katalizatorom može se zaključiti da pomenuti materijali predstavljaju primamljivu alternativu komercijalnim katalizatorima, naročito kada se u razmatranje uzme i razlika u količini Pt na komercijalnim i sintetisanim materijalima, te i razlika u ceni katalizatora koja proističe iz smanjenja količine Pt.

Testiranjem performansi sintetisanih katalizatora u pogledu katalize reakcije izdvajanja kiseonika zaključeno je da najbolje performanse pokazuju tri Mn_2O_3-NiO katalizatora koji su dopirani azotom i dekorisani nanočesticama nikla. Sa ovim katalizatorima je gustina struje od 10 mA cm⁻² dostignuta pri najnižim vrednostima nadnapona (0,46 - 0,54 V) u poređenju sa svim sintetisanim katalizatorima. Gustina struje od 10 mA cm⁻² je dostignuta pri nižoj vrednosti nadnapona (0,42 V) samo prilikom testiranja komercijalnog IrO_2 . Kada su u pitanju katalizatori dekorisani nanočesticama Pt i PtNi, najniže vrednosti nadnapona za dostizanje 10 mA cm⁻² dobijene su sa PtNi/ $Mn_2O_3-NiO-N$ (2:1) i (1:2) materijalima (0,50 V), dok je sa PtNi/ Mn_2O_3-NiO i PtNi/ $Mn_2O_3-NiO-N$ (1:1) ova vrednost gustine struje dostignuta pri nadnaponu od 0,53 V. Pri nadnaponu od 0,54 V gustina struje od 10 mA cm⁻² dostignuta je sa Pt/ $Mn_2O_3-NiO-N$ (2:1), Pt/ Mn_2O_3-NiO i Mn_2O_3-NiO katalizatorima. Sličan trend je zapažen i prilikom analize vrednosti potencijala početka reakcije. Za gore pomenute materijale potencijali početka reakcije iznosili su 1,59 - 1,75 V vs. RHE, dok je najmanja vrednost Tafelovog nagiba u opsegu potencijala koji odgovara izdvajanju kiseonika izračunata za katalizator PtNi/ Mn_2O_3-NiO i iznosi 140 mV dec⁻¹. U slučaju komercijalnog IrO_2 izračunata je vrednost

Tafelovog nagiba od 89 mV dec^{-1} , dok je potencijal početka reakcije izdvajanja kiseonika iznosio $1,50 \text{ V vs. RHE}$.

Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je određeni broj sintetisanih materijala pokazao bolje katalitičke performanse u pogledu katalize reakcije redukcije kiseonika, dok je drugi deo materijala pokazao bolje performanse u pogledu katalize izdvajanja kiseonika. Međutim, kako je u objedinjenim regenerativnim gorivnim ćelijama od velikog značaja kataliza obe pomenute reakcije na istoj elektrodi, prilikom odabira katalizatora mora se postići kompromis i odabrati katalizator koji nije nužno najbolji za katalizu svake od pojedinačnih reakcija, ali je dovoljno dobar za katalizu obe pomenute reakcije. U ovu svrhu je određen parametar ΔE , a najniže vrednosti ovog parametra u slučaju katalizatora sa deponovanim PtNi nanočesticama izračunate su za PtNi/Mn₂O₃-NiO i PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) i iznose 0,97 i 0,96 V, respektivno. Vredi napomenuti da je nešto niža vrednost (0,88 V) dobijena u slučaju Pt/Mn₂O₃-NiO-N (2:1) katalizatora; međutim, ovaj katalizator sadrži približno duplo veću količinu Pt u odnosu na PtNi katalizatore (≈ 20 masenih % Pt za Pt katalizatore i ≈ 10 masenih % Pt za PtNi katalizatore) što ga čini skupljim za proizvodnju i komercijalizaciju.

Na kraju, dobre bifunkcionalne performanse PtNi/Mn₂O₃-NiO i PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) potvrđene su i testovima stabilnosti prilikom simuliranja rada u realnoj gorivnoj ćeliji „svič“-testom, kada je slučaju ova dva materijala zabeležen najmanji pad struje nakon 10 h testiranja. Takođe vredni napomenuti i da je kod katalizatora PtNi/Mn₂O₃-NiO zabeležena veća apsolutna gustina struje u odnosu na PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2) prilikom testiranja stabilnosti.

Imajući u vidu sve predstavljene rezultate, uz uslove da se katalizator može smatrati dobrim bifunkcionalnim katalizatorom, može se za zaključiti da su u okviru ove doktorske disertacije uspešno sintetisani bifunkcionalni katalizatori PtNi/Mn₂O₃-NiO i PtNi/Mn₂O₃-NiO-N (1:2). Uspešno su ispitane performanse katalizatora za katalizu reakcija redukcije i izdvajanja kiseonika i uspešno je testirana stabilnost sintetisanih katalizatora u simuliranim uslovima realne objedinjene regenerativne gorivne ćelije. Kao nastavak eksperimenata sa ispitivanim materijalima nakon završetka doktorske disertacije planirana je konstrukcija objedinjene regenerativne gorivne ćelije u kojoj bi katalizatori bili dugoročno testirani. Pored toga, planiran je dalji rad na optimizaciji katalitičkog mastila mogućom promenom veziva (Nafiona) koje je korišćeno u disertaciji kako bi se dalje poboljšala stabilnost prilikom dugotrajne eksploatacije. Još jedan put ka daljem poboljšanju katalitičkih performansi može se tražiti i u promeni načina sinteze, kao što je u disertaciji i pokazano.

9. Literatura

- [1] P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Springer Science + Business Media, New York, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3822-6>.
- [2] Syafii, R. Nazir, Kamshory, M. Hadi, Improve dual axis solar tracker algorithm based on sunrise and sunset position, *J. Electrical Systems* 11-4 (2015) 397-406.
- [3] M.H. Mousa, N. Miljkovic, K. Nawaz, Review of heat transfer enhancement techniques for single phase flows, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 137 (2021) 110566. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110566>.
- [4] Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, Y. Wang, Current and future lithium-ion battery manufacturing, *IScience.* 24 (2021) 102332. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102332>.
- [5] Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *J. Energy Storage* 21 (2019) 801-825. <https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.010>.
- [6] A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk, Review on supercapacitors: Technologies and materials, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 1189-1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>.
- [7] S. Takeda, R. Pearson, Nuclear fusion power plants, in: *Power plants in the industry*, IntechOpen, London, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80241>.
- [8] G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, The hydrogen economy, *Phys Today* 57 (2004) 39–44. <https://doi.org/10.1063/1.1878333>.
- [9] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario, *Int J Hydrogen Energy* 28 (2003) 267–284. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00074-5).
- [10] M. Ball, M. Weeda, The hydrogen economy - Vision or reality?, *Int J Hydrogen Energy* 40 (2015) 7903–7919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.032>.
- [11] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 3847-3869. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059>.
- [12] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781119191766>.
- [13] R.C. Utz, Inc. Teledyne Energy Systems, Study of unitized regenerative fuel cell systems for aircraft applications, Federal Aviation Administration. William J. Hughes Technical Center: Egg Harbor Township, New York, USA, (2022). <https://doi.org/10.21949/1524487>.
- [14] S. Mentus, *Elektrohemija*, Treće izdanje, Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008.
- [15] A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical methods, fundamental applications*, Second edition, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2001.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, Second edition, John Wiley & Sons Inc., Chichester, England, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118878330>.
- [17] F. Barbir, *PEM fuel cells*, Second edition, Front Matter, Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-387710-9.01001-8>.

-
- [18] S. Liu, M.G. White, P. Liu, Mechanism of oxygen reduction reaction on Pt(111) in alkaline solution: importance of chemisorbed water on surface, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 15288–15298. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05126>.
- [19] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886–17892. <https://doi.org/10.1021/jp047349j>.
- [20] N.M. Marković, T.J. Schmidt, V. Stamenković, P.N. Ross, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review, *Fuel Cells* 1 (2001) 105–116. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<105::aid-duce105>3.3.co;2-0](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::aid-duce105>3.3.co;2-0).
- [21] W. Chen, J. Huang, J. Wei, D. Zhou, J. Cai, Z. Da He, Y.X. Chen, Origins of high onset overpotential of oxygen reduction reaction at Pt-based electrocatalysts: A mini review, *Electrochem Commun* 96 (2018) 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.011>.
- [22] J.P. Hoare, Rest potentials in the platinum-oxygen-acid system, *J Electrochem Soc* 109 (1962) 858. <https://doi.org/10.1149/1.2425569>.
- [23] M.F. Labata, G. Li, J. Ocon, P.Y.A. Chuang, Insights on platinum-carbon catalyst degradation mechanism for oxygen reduction reaction in acidic and alkaline media, *J Power Sources* 487 (2021) 229356. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229356>.
- [24] T. Tadros, Ostwald Ripening, in: *Encyclopedia of colloid and interface science*, Springer, 2013. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8_124.
- [25] H. Su, Q. Tian, C.A. Hurd Price, L. Xu, K. Qian, J. Liu, Nanoporous core@shell particles: Design, preparation, applications in bioadsorption and biocatalysis, *Nano Today* 31 (2020) 100834. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2019.100834>.
- [26] P. Liu, J. Ran, B. Xia, S. Xi, D. Gao, J. Wang, Bifunctional oxygen electrocatalyst of mesoporous Ni/NiO nanosheets for flexible rechargeable Zn–air batteries, *Nanomicro Lett* 12 (2020) 68. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0406-6>.
- [27] S. Samad, K.S. Loh, W.Y. Wong, T.K. Lee, J. Sunarso, S.T. Chong, W.R. Wan Daud, Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int J Hydrogen Energy* 43 (2018) 7823–7854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.154>.
- [28] N. Macauley, D.D. Papadias, J. Fairweather, D. Spornjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K.L. More, R. Mukundan, R.L. Borup, Carbon corrosion in PEM fuel cells and the development of accelerated stress tests, *J Electrochem Soc* 165 (2018) F3148. <https://doi.org/10.1149/2.0061806jes>.
- [29] A. Riese, D. Banham, S. Ye, X. Sun, Accelerated stress testing by rotating disk electrode for carbon corrosion in fuel cell catalyst supports, *J Electrochem Soc* 162 (2015) F783. <https://doi.org/10.1149/2.0911507jes>.
- [30] P.T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F.T. Wagner, H.A. Gasteiger, The impact of carbon stability on PEM fuel cell startup and shutdown voltage degradation, *ECS Meeting Abstracts MA2006-02* (2006). <https://doi.org/10.1149/ma2006-02/8/598>.
- [31] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L.F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land, *Appl Catal B* 138–139 (2013) 416–426. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.021>.
-

- [32] Y. He, Y. Zhang, X. Li, Z. Lv, X. Wang, Z. Liu, X. Huang, Capacitive mechanism of oxygen functional groups on carbon surface in supercapacitors, *Electrochim Acta* 282 (2018) 618-625. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.103>.
- [33] Y. Yi, G. Weinberg, M. Prenzel, M. Greiner, S. Heumann, S. Becker, R. Schlögl, Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal Today* 295 (2017) 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013>.
- [34] J. Rossmeisl, Z.W. Qu, H. Zhu, G.J. Kroes, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on oxide surfaces, *J. Electroanal. Chem.* 607 (2007) 83-89. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.11.008>.
- [35] Y. Gorlin, T.F. Jaramillo, A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation, *J Am Chem Soc* 132 (2010) 13612–13614. <https://doi.org/10.1021/ja104587v>.
- [36] V. Pfeifer, T.E. Jones, S. Wrabetz, C. Massué, J.J. Velasco Vélez, R. Arrigo, M. Scherzer, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts, *Chem Sci* 7 (2016) 6791–6795. <https://doi.org/10.1039/c6sc01860b>.
- [37] M.H. Miles, E.A. Klaus, B.P. Gunn, J.R. Locker, W.E. Serafin, S. Srinivasan, The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions, *Electrochim Acta* 23 (1978) 521–526. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(78\)85030-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(78)85030-0).
- [38] F. Song, L. Bai, A. Moysiadou, S. Lee, C. Hu, L. Liardet, X. Hu, Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: An application-inspired renaissance, *J Am Chem Soc* 140 (2018) 7748–7759. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04546>.
- [39] A. Damjanovic, A.T. Ward, M. O’Jea, Effect of the thickness of anodic oxide films on the rate of the oxygen evolution reaction at Pt in H₂SO₄ solution, *J Electrochem Soc* 121 (1974) 1186. <https://doi.org/10.1149/1.2402007>.
- [40] C. Yuan, H. Bin Wu, Y. Xie, X.W. Lou, Mixed transition-metal oxides: Design, synthesis, and energy-related applications, *Angewandte Chemie - International Edition* 53 (2014) 1488-1504. <https://doi.org/10.1002/anie.201303971>.
- [41] I.C. Man, H.Y. Su, F. Calle-Vallejo, H.A. Hansen, J.I. Martínez, N.G. Inoglu, J. Kitchin, T.F. Jaramillo, J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, Universality in oxygen evolution electrocatalysis on oxide surfaces, *ChemCatChem* 3 (2011) 1159-1165. <https://doi.org/10.1002/cctc.201000397>.
- [42] M. Gasik, *Materials for fuel cells*, Woodhead publishing limited, Cambridge, England 2008. <https://doi.org/10.1533/9781845694838>.
- [43] A. Wieckowski, J.K. Nørskov, *Fuel cell science: Theory, fundamentals, and biocatalysis*, John Wiley & Sons Inc., England 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470630693>.
- [44] X. Peng, Z. Taie, J. Liu, Y. Zhang, X. Peng, Y.N. Regmi, J.C. Fornaciari, C. Capuano, D. Binny, N.N. Kariuki, D.J. Myers, M.C. Scott, A.Z. Weber, N. Danilovic, Hierarchical electrode design of highly efficient and stable unitized regenerative fuel cells (URFCs) for long-term energy storage, *Energy Environ Sci* 13 (2020) 4872-7881. <https://doi.org/10.1039/d0ee03244a>.
- [45] S. Trasatti, O.A. Petrii, International union of pure and applied chemistry physical chemistry division commission on electrochemistry: Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711–734. <https://doi.org/10.1351/pac199163050711>.

- [46] M. Lukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński, Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview, *Int J Electrochem Sci* 11 (2016) 4442–4469. <https://doi.org/10.20964/2016.06.71>.
- [47] S. Xiong, P. Li, Z. Jin, T. Gao, Y. Wang, Y. Guo, D. Xiao, Enhanced catalytic performance of ZnO-CoOx electrode generated from electrochemical corrosion of Co-Zn alloy for oxygen evolution reaction, *Electrochim Acta* 222 (2016) 999–1006. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.068>.
- [48] Y. Xie, X. Wang, K. Tang, Q. Li, C. Yan, Blending Fe₃O₄ into a Ni/NiO composite for efficient and stable bifunctional electrocatalyst, *Electrochim Acta* 264 (2018) 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.136>.
- [49] C.C.L. McCrory, S. Jung, J.C. Peters, T.F. Jaramillo, Benchmarking heterogeneous electrocatalysts for the oxygen evolution reaction, *J Am Chem Soc* 135 (2013) 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- [50] S. V. Sokolov, L. Sepunaru, R.G. Compton, Taking cues from nature: Hemoglobin catalysed oxygen reduction, *Appl Mater Today* 7 (2017) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.01.005>.
- [51] J. Masa, C. Batchelor-McAuley, W. Schuhmann, R.G. Compton, Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation, *Nano Res* 7 (2014) 71–78. <https://doi.org/10.1007/s12274-013-0372-0>.
- [52] S. Mentus, L. Damjanović, Fizičko-hemijska analiza, Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015.
- [53] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, Nanoparticle characterization techniques, *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles, Micro and Nano Technologies* (2019) 303–319. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>.
- [54] R.W. Welker, Size analysis and identification of particles, developments in surface contamination and cleaning, *Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants* (2012) 179–213. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00004-3>.
- [55] T.R. Shojaei, S. Soltani, M. Derakhshani, Synthesis, properties, and biomedical applications of inorganic bionanomaterials, *Fundamentals of Bionanomaterials, Micro and Nano Technologies* (2022) 139–174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824147-9.00006-6>.
- [56] Ankica Antić-Jovanović, Atomska spektroskopija - Spektrohemijski aspekt, Drugo izdanje, Univerzitet u Beogradu - Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2006.
- [57] F. Sima, C. Ristoscu, L. Duta, O. Gallet, K. Anselme, I.N. Mihailescu, Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications, *Laser Surface Modification of Biomaterials, Techniques and Applications* (2016) 77–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100883-6.00003-4>.
- [58] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S.M. Sajadi, Z. Issaabadi, Plant-mediated green synthesis of nanostructures: Mechanisms, characterization, and applications, *Interface Science and Technology* 28 (2019) 199–322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>.
- [59] M. Jaroniec, M. Kruk, A. Sayari, Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves, *Stud Surf Sci Catal* 117 (1998) 325–332. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)81008-2).

- [60] K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center, *Science* 303 (2004) 1831-1838. <https://doi.org/10.1126/science.1093087>.
- [61] J. Rossmeisl, K. Dimitrievski, P. Siegbahn, J.K. Nørskov, Comparing electrochemical and biological water splitting, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18821-18823. <https://doi.org/10.1021/jp077210j>.
- [62] I.M. Mosa, S. Biswas, A.M. El-Sawy, V. Botu, C. Guild, W. Song, R. Ramprasad, J.F. Rusling, S.L. Suib, Tunable mesoporous manganese oxide for high performance oxygen reduction and evolution reactions, *J Mater Chem A* 4 (2015) 620–631. <https://doi.org/10.1039/c5ta07878d>.
- [63] M. He, X. Jin, F. Chen, J. Chen, J. Min, H. Duan, X. Kuang, J. Li, Z. Wu, J. Li, Synergistic effect of Mn³⁺ and oxygen vacancy on the bifunctional oxygen electrocatalytic performance of MnO_x/CNTs composites, *J Alloys Compd* 933 (2023) 167728. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167728>.
- [64] Z. Zhou, X. Zheng, M. Liu, P. Liu, S. Han, Y. Chen, B. Lan, M. Sun, L. Yu, Engineering amorphous/crystalline structure of manganese oxide for superior oxygen catalytic performance in rechargeable Zinc-air batteries, *ChemSusChem* 15 (2022) e202200612. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200612>.
- [65] W. Wang, Y. Hu, S. Chen, R. Li, / *Chemcomm, C. Communication*, Ce-induced regulation of electron density enhanced the catalytic activity of Co-Mn oxides for water oxidation, *Chem. Commun* 58 (1140) 11406–11409. <https://doi.org/10.1039/d2cc04415c>.
- [66] Y.X. Gan, A.H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li, Hydrothermal synthesis of nanomaterials, *J Nanomater* 2020 (2020) 8917013. <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>.
- [67] Z. Zhang, G. Huo, F. Si, X.-Z. Fu, S.-Q. Liu, J.-L. Luo, MOF derived manganese oxides nanospheres embedded in N-doped carbon for oxygen reduction reaction, *Inorganics* 10 (2022) 126. <https://doi.org/10.3390/inorganics10090126>.
- [68] V. Kotha, I. Karajagi, P. C. Ghosh, L. S. Panchakarla, Potassium-substituted LaMnO₃ as a highly active and exceptionally stable electrocatalyst toward bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions, *ACS Appl Energy Mater* 5 (2022) 7297–7307. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00823>.
- [69] C. Shao, F. Liao, W. Zhu, Y. Zhang, M. Ma, J. Yang, K. Yin, M. Shao, B. Jiang, Carbon dots bridge NiO and Mn₂O₃ as highly efficient bifunctional oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc-air batteries, *Appl Surf Sci* 596 (2022) 153642. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153642>.
- [70] D.M. Morales, M.A. Kazakova, S. Dieckhöfer, A.G. Selyutin, G. V. Golubtsov, W. Schuhmann, J. Masa, Trimetallic Mn-Fe-Ni oxide nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes as high-performance bifunctional ORR/OER electrocatalyst in alkaline media, *Adv Funct Mater* 30 (2020) 1905992. <https://doi.org/10.1002/adfm.201905992>.
- [71] N. Farah Hanis Nik Zaiman, N. Shaari, Review on flower-like structure nickel based catalyst in fuel cell application, *J. Ind. Eng. Chem.* 119 (2022) 1-76. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.11.048>.
- [72] J.C.B. Nadesan, A.C.C. Tseung, Oxygen evolution on nickel oxide electrodes, *J Electrochem Soc* 132 (1985) 2957. <https://doi.org/10.1149/1.2113700>.
- [73] W. Chen, W. Xiang, W. Li, H. Zhang, F. Du, T. Zhao, Q. Xiao, X. Li, W. Luo, An ultrathin defect-rich nickel–cobalt oxide nanosheet array for enhanced bifunctional oxygen

- electrocatalysis, *Inorg Chem Front* 10 (2023) 1127–1135. <https://doi.org/10.1039/D2QI02487J>.
- [74] Z. Lu, H. Zhou, B. Qian, S. Wang, Y. Zheng, L. Ge, H. Chen, Y and Fe co-doped LaNiO_3 perovskite as a novel bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries, *Int. J. Hydrog. Energy*. 48 (2022) 8082-8092. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.11.228>.
- [75] M. Sadaqat, S. Manzoor, S. Aman, L. Nisar, M. Najam-UI-Haq, A. Shah, A.M. Shawky, H. Elhosiny Ali, M.N. Ashiq, T.A. Taha, Defective nickel zirconium oxide mesoporous bifunctional electrocatalyst for oxygen evolution reaction and overall water splitting, *Fuel* 333 (2023) 126538. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.126538>.
- [76] A. Ashok, A. Kumar, J. Ponraj, S.A. Mansour, F. Tarlochan, Highly active and stable bifunctional NiCoO_2 catalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions in alkaline medium, *Int. J. Hydrog. Energy*. 44 (2019) 16603–16614. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.165>.
- [77] Y. Liu, C. Shu, Y. Fang, Y. Chen, Y. Liu, Two 3D structured Co-Ni bimetallic oxides as cathode catalysts for high-performance alkaline direct methanol fuel cells, *J Power Sources* 361 (2017) 160–169. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2017.06.062>.
- [78] A.J. Haider, Z.N. Jameel, I.H.M. Al-Hussaini, Review on: Titanium dioxide applications, *Energy Procedia* 157 (2019) 17–29. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2018.11.159>.
- [79] X. Kang, S. Liu, Z. Dai, Y. He, X. Song, Z. Tan, Titanium dioxide: From engineering to applications, *Catalysts* 9 (2019) 191. <https://doi.org/10.3390/catal9020191>.
- [80] M. Yuasa, Molten salt synthesis of Nb-doped TiO_2 rod-like particles for use in bifunctional oxygen reduction/evolution electrodes, *Ceram Int* 48 (2022) 14726–14735. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.02.009>.
- [81] J. Milikić, S. Marić, N. Cvjetičanin, Z. Dohčević-Mitrović, B. Šljukić, Facile preparation and high activity of TiO_2 nanotube arrays toward oxygen reduction in alkaline media, *J Electrochem Soc* 165 (2018) J3253–J3258. <https://doi.org/10.1149/2.0331815jes>.
- [82] T. Jovanović, J. Milikić, N. Cvjetičanin, S. Stojadinović, B. Šljukić, Performance of Au/Ti and Au/ TiO_2 nanotube array electrodes for borohydride oxidation and oxygen reduction reaction in alkaline media, *Electroanalysis* 32 (2020) 1867-1874. <https://doi.org/10.1002/elan.202060015>.
- [83] A. Kong, M. Peng, M. Liu, Y. Lv, H. Zhang, Y. Gao, J. Liu, Y. Fu, W. Li, J. Zhang, Robust Pt/ TiO_2 / $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheet arrays enable outstanding performance for high current density alkaline water electrolysis, *Appl Catal B* 316 (2022) 121654. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121654>.
- [84] A. Paul, T.A.R. Silva, M.M.A. Soliman, J. Karačić, B. Šljukić, E.C.B.A. Alegria, R.A. Khan, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, Benzimidazole Schiff base copper(II) complexes as catalysts for environmental and energy applications: VOC oxidation, oxygen reduction and water splitting reactions, *Int. J. Hydrog. Energy*. 47 (2022) 23175–23190. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.04.271>.
- [85] B.M. Jović, U. Lačnjevac, V.D. Jović, N. V. Krstajić, Kinetics of the oxygen evolution reaction on NiSn electrodes in alkaline solutions, *J. Electroanal. Chem.* 754 (2015) 100-108. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.013>.
- [86] V.D. Jović, B.M. Jović, U. Lačnjevac, N. V. Krstajić, P. Zabinski, N.R. Elezović, Accelerated service life test of electrodeposited NiSn alloys as bifunctional catalysts for alkaline water

- electrolysis under industrial operating conditions, *J. Electroanal. Chem.* 819 (2018) 16-25. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.011>.
- [87] S. Zhao, B. Rasimick, W. Mustain, H. Xu, Highly durable and active Co_3O_4 nanocrystals supported on carbon nanotubes as bifunctional electrocatalysts in alkaline media, *Appl Catal B* 203 (2017) 138-145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.048>.
- [88] J.W.D. Ng, M. Tang, T.F. Jaramillo, A carbon-free, precious-metal-free, high-performance O_2 electrode for regenerative fuel cells and metal-air batteries, *Energy Environ Sci* 7 (2014) 2017-2024. <https://doi.org/10.1039/c3ee44059a>.
- [89] G.S. Pozan, A. Kambur, Removal of 4-chlorophenol from wastewater: Preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO_2 , *Appl Catal B* 129 (2013) 409-415. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.050>.
- [90] M. Martins, J. Milikić, B. Šljukić, G.S.P. Soylu, A.B. Yurtcan, G. Bozkurt, D.M.F. Santos, Mn_2O_3 -MO (MO = ZrO_2 , V_2O_5 , WO_3) supported PtNi nanoparticles: Designing stable and efficient electrocatalysts for oxygen reduction and borohydride oxidation, *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019) 286-293. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.07.022>.
- [91] E.S. Şayin, A. Bayrakçeken, I. Eroğlu, Durability of PEM fuel cell electrocatalysts prepared by microwave irradiation technique, *Int. J. Hydrog. Energy.* 37 (2012) 16663-16672. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.170>.
- [92] Y. Aykut, A. Bayrakçeken Yurtcan, Catalyst development for viability of electrochemical hydrogen purifier and compressor (EHPC) technology, *Int. J. Hydrog. Energy.* 47 (2022) 19619-19632. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.148>.
- [93] G. Yang, W. Yan, J. Wang, H. Yang, Fabrication and formation mechanism of Mn_2O_3 hollow nanofibers by single-spinneret electrospinning, *CrystEngComm* 16 (2014) 6907-6913. <https://doi.org/10.1039/c4ce00521j>.
- [94] X. Wei, G. Zhu, J. Fang, J. Chen, Synthesis, characterization, and photocatalysis of well-dispersible phase-pure anatase TiO_2 nanoparticles, *Int. J. Photoenergy.* 2013 (2013) 6. <https://doi.org/10.1155/2013/726872>.
- [95] Z. Wei, H. Qiao, H. Yang, L. Zhu, X. Yan, Preparation and characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method, *J. Nanomater.* 2009 (2009) 5. <https://doi.org/10.1155/2009/795928>.
- [96] G. Bozkurt, F. Memioğlu, A. Bayrakçeken, Pt nanoparticles over PEDOT/carbon composites prepared by supercritical carbon dioxide deposition, *Appl Surf Sci.* 318 (2014) 223-226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.052>.
- [97] Y. Liu, Y. Zhang, J. Du, W. Yu, Y. Qian, Synthesis and characterization of single-crystal MnV_2O_6 nanobelts, *J Cryst Growth* 291 (2006) 320-324. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2006.03.028>.
- [98] Z. Zhang, W. Li, R. Zou, W. Kang, Y. San Chui, M.F. Yuen, C.S. Lee, W. Zhang, Layer-stacked cobalt ferrite (CoFe_2O_4) mesoporous platelets for high-performance lithium ion battery anodes, *J Mater Chem A* 3 (2015) 6990-6997. <https://doi.org/10.1039/c5ta00073d>.
- [99] Z. Xiong, C.C. Kuang, K.Y. Lin, Z. Lei, X. Chen, B. Gong, J. Yang, Y. Zhao, J. Zhang, B. Xia, J.C.S. Wu, Enhanced CO_2 photocatalytic reduction through simultaneously accelerated H_2 evolution and CO_2 hydrogenation in a twin photoreactor, *J. CO_2 Util.* 24 (2018) 500-508. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.006>.

- [100] K. Huang, R. Wang, H. Wu, H. Wang, X. He, H. Wei, S. Wang, R. Zhang, M. Lei, W. Guo, B. Ge, H. Wu, Direct immobilization of an atomically dispersed Pt catalyst by suppressing heterogeneous nucleation at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, *J Mater Chem A* 7 (2019) 25779–25784. <https://doi.org/10.1039/c9ta07469d>.
- [101] Z. Yu, Z. Kang, Z. Hu, J. Lu, Z. Zhou, S. Jiao, Hexagonal NiS nanobelts as advanced cathode materials for rechargeable Al-ion batteries, *ChemComm* 52 (2016) 10427–10430. <https://doi.org/10.1039/c6cc05974k>.
- [102] T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe, Enhancement of the electrocatalytic O_2 reduction on Pt-Fe alloys, *J. Electroanal. Chem.* 460 (1999) 258–262. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00361-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00361-1).
- [103] W. Li, D. Zhao, An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials, *ChemComm* 49 (2013) 943-946. <https://doi.org/10.1039/c2cc36964h>.
- [104] L. Yao, Q. Liu, S. Mossin, D. Nielsen, M. Kong, L. Jiang, J. Yang, S. Ren, J. Wen, Promotional effects of nitrogen doping on catalytic performance over manganese-containing semi-coke catalysts for the NH_3 -SCR at low temperatures, *J Hazard Mater* 387 (2020) 121704. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121704>.
- [105] A. Kotta, S.A. Ansari, N. Parveen, H. Fouad, O.Y. Allothman, U. Khaled, H.K. Seo, S.G. Ansari, Z.A. Ansari, Mechanochemical synthesis of melamine doped TiO_2 nanoparticles for dye sensitized solar cells application, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 29 (2018) 9108-9116. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8938-y>.
- [106] D. Mladenović, E. Daş, D.M.F. Santos, A. Bayrakçeken Yurtcan, B. Šljukić, Highly efficient oxygen electrode obtained by sequential deposition of transition metal-platinum alloys on graphene nanoplatelets, *Materials* 16 (2023) 3388. <https://doi.org/10.3390/ma16093388>.
- [107] V.H. Luan, H.N. Tien, S.H. Hur, J.H. Han, W. Lee, Three-dimensional porous nitrogen-doped nio nanostructures as highly sensitive NO_2 sensors, *Nanomaterials* 7 (2017) 313. <https://doi.org/10.3390/nano7100313>.
- [108] A. Ievtushenko, O. Khyzhun, I. Shteplyuk, V. Tkach, V. Lazorenko, G. Lashkarev, X-ray photoelectron spectroscopy study of nitrogen and aluminum-nitrogen doped ZnO films, *Acta Phys Pol A* 124 (2013) 858-861. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.858>.
- [109] Y. Cui, J. Zhang, G. Zhang, J. Huang, P. Liu, M. Antonietti, X. Wang, Synthesis of bulk and nanoporous carbon nitride polymers from ammonium thiocyanate for photocatalytic hydrogen evolution, *J Mater Chem* 21 (2011) 13032-13039. <https://doi.org/10.1039/c1jm11961c>.
- [110] F. Taghizadeh, The Study of Structural and Magnetic Properties of NiO nanoparticles, *OPJ* 06 (2016) 164-169. <https://doi.org/10.4236/opj.2016.68b027>.
- [111] M. John Abel, A. Pramothkumar, V. Archana, N. Senthilkumar, K. Jothivenkatachalam, J. Joseph Prince, Facile synthesis of solar light active spinel nickel manganite (NiMn_2O_4) by coprecipitation route for photocatalytic application, *Rev. Chem. Intermed.* 46 (2020) 3509-3525. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04159-y>.
- [112] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang, Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells, *J Power Sources* 161 (2006) 831-835. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.052>.
- [113] J. Tientong, S. Garcia, C.R. Thurber, T.D. Golden, Synthesis of nickel and nickel hydroxide nanopowders by simplified chemical reduction, *J Nanotechnol* 2014 (2014) 193162. <https://doi.org/10.1155/2014/193162>.

-
- [114] J. Huang, M. Eikerling, Modeling the oxygen reduction reaction at platinum-based catalysts: A brief review of recent developments, *Curr Opin Electrochem* 13 (2019) 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.01.004>.
- [115] T. Shinagawa, A.T. Garcia-Esparza, K. Takanae, Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion, *Sci Rep* 5 (2015) 13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- [116] M. Chen, J. Liu, W. Zhou, J. Lin, Z. Shen, Nitrogen-doped graphene-supported transition-metals carbide electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Sci Rep* 5 (2015) 10389. <https://doi.org/10.1038/srep10389>.
- [117] G. Wang, M.A. Van Hove, P.N. Ross, M.I. Baskes, Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt-M alloy nanoparticles (M = Ni, Re, Mo), *Prog Surf Sci* 79 (2005) 28-45. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.003>.
- [118] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂, *J Am Chem Soc* 100 (1978) 170-175. <https://doi.org/10.1021/ja00469a029>.
- [119] M.S. Spencer, Surface segregation in some non-ideal platinum alloys. I. Platinum-titanium alloys, *Surf Sci* 145 (1984) 145-152. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90770-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90770-2).
- [120] U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4181-4191. <https://doi.org/10.1021/jp013442l>.
- [121] M.S. Spencer, Surface segregation in some non-ideal platinum alloys. II. Alloys of platinum with iron, chromium and nickel, *Surf Sci* 145 (1984) 153-158. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(84\)90771-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(84)90771-4).
- [122] G. Wang, M.A. Van Hove, P.N. Ross, M.I. Baskes, Monte Carlo simulations of segregation in Pt-Ni catalyst nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 024706. <https://doi.org/10.1063/1.1828033>.
- [123] Y. Gauthier, Y. Joly, R. Baudoing, J. Rundgren, Surface-sandwich segregation on nondilute bimetallic alloys: Pt₅₀Ni₅₀ and Pt₇₈Ni₂₂ probed by low-energy electron diffraction, *Phys Rev B* 31 (1985) 6216. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.6216>.
- [124] F.D. Kong, S. Zhang, G.P. Yin, N. Zhang, Z.B. Wang, C.Y. Du, Pt/porous-IrO₂ nanocomposite as promising electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell, *Electrochem Commun* 14 (2012) 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.002>.
- [125] M.H. Miles, E.A. Klaus, B.P. Gunn, J.R. Locker, W.E. Serafin, S. Srinivasan, The oxygen evolution reaction on platinum, iridium, ruthenium and their alloys at 80°C in acid solutions, *Electrochim Acta* 23 (1978) 521–526. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(78\)85030-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(78)85030-0).
- [126] P.P. Patel, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, R. Kuruba, K. Damodaran, P. Jampani, B. Gattu, P.M. Shanthi, S.S. Damle, P.N. Kumta, Noble metal-free bifunctional oxygen evolution and oxygen reduction acidic media electro-catalysts, *Sci Rep* 6 (2016) 28367. <https://doi.org/10.1038/srep28367>.
- [127] W. Aji Eko Prabowo, N. Khoiroh, S. Wibisono, A. Supardi, D-band center theory for the case of hydrogen atom adsorption on Fe(100) and Al(100) surfaces: A density functional study, *J Phys Conf Ser* (2020) 1445. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1445/1/012011>.
-

- [128] R. Li, Z. Wei, X. Gou, Nitrogen and phosphorus dual-doped graphene/carbon nanosheets as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution, *ACS Catal* 5 (2015) 4133-4142. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00601>.
- [129] J. Lim, J.W. Jung, N.Y. Kim, G.Y. Lee, H.J. Lee, Y. Lee, D.S. Choi, K.R. Yoon, Y.H. Kim, I.D. Kim, S.O. Kim, N₂-dopant of graphene with electrochemically switchable bifunctional ORR/OER catalysis for Zn-air battery, *Energy Storage Mater* 32 (2020) 517-524. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.034>.

10. Biografija autora

Dušan Mladenović rođen je 02. maja 1992. godine u Vranju, Republika Srbija. Osnovnu i srednju medicinsku školu završio je u Vranju a na osnovne akademske studije na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju upisao se školske 2011/2012 godine. Diplomirao je 2016. godine sa srednjom prosečnom ocenom 8,37 i ocenom 10 na odbrani diplomskog rada pod nazivom „*Priprema katalitičkog sloja gorivne ćelije na bazi srebra i njegova karakterizacija u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa gasnom radnom elektrodom*“. Školske 2016/2017 upisao se master akademske studije na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju koje je završio 2017. godine sa prosečnom ocenom 9,75 i ocenom 10 na odbrani master rada pod nazivom „*Ex vivo ispitivanje antioksidativne aktivnosti lipozoma sa inkapsuliranim vitaminom C i inkorporiranim vitaminom E*“.

Doktorske akademske studije upisao je školske 2017/2018 godine na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju. Od novembra 2017. godine zaposlen je na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju. Januara 2018 stekao je akademsko zvanje istraživač-pripravnik a decembra 2020. godine akademsko zvanje istraživač-saradnik. Od 2017. godine do 2020. godine zaposlen je bio u okviru nacionalnog projekta „Litijum-jon baterije i gorivne ćelije: istraživanje i razvoj (III45014)“ finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije čiji je rukovodilac dr Slavko Mentus, profesor u penziji na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju i redovni član SANU. Od 2020. godine do 2022. godine zaposlen je bio u okviru PROMIS projekta „Elektrode visokog kapaciteta za vodene punjive viševalentno-jonske baterije i superkondenzatore: sledeći korak prema hibridnom modelu“ finansiranog od strane Fonda za nauku Republike Srbije čiji je rukovodilac dr Milica Vujković, viši naučni saradnik na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju. Od 2022. godine zaposlen je na projektu IDEJA pod nazivom „Napredni provodni materijali na bazi polimera za elektrohemijsko skladištenje i konverziju energije, senzore i zaštitu životne sredine.“ finansiranog od strane Fonda za nauku Republike Srbije čiji je rukovodilac dr Gordana Ćirić-Marjanović, redovni profesor na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju. U periodu 2020-2021. godine bio je član tima bilateralnog projekta Srbija-Portugal pod nazivom „Primena ugljeničnih materijala na biološkoj osnovi i pravljenje njihovih kompozita sa oksidima/sulfidima metala za primenu u superkondenzatorima visokih performansi“, kojim je rukovodio dr Nemanja Gavrilov, vanredni profesor na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju.

Odlukom Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta tu Beogradu na sednici održanoj 24. septembra 2020. godine, data je saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom „*Elektrokatalizatori na bazi Mn_2O_3 , TiO_2 i NiO sa deponovanim Ni i Pt za redukciju i izdvajanje kiseonika*“ mentora dr Biljane Šljukić Paunković, redovnog profesora na Univerzitetu u Beogradu-Fakultetu za fizičku hemiju.

Publikacije proistekle iz doktorske disertacije:***Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)***

1. **D. Mladenović**, A. Mladenović, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, S. Mentus, B. Šljukić, Transition metal oxides for bifunctional ORR/OER electrocatalysis in unitized regenerative fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 946 (2023) 117709. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117709>

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. **D. Mladenović**, Y. Aykut, A. B. Yurtcan, G.S.P. Soylu, D.M.F. Santos, Š. Miljanić, B. Šljukić, *Optimizing oxygen electrode bifunctionality with platinum and nickel nanoparticle-decorated nitrogen-doped binary metal oxides*, *Processes* 12 (2024) 453. <https://doi.org/10.3390/pr12030453>.
2. **D. Mladenović**, D.M.F. Santos, G. Bozkurt, G.S.P. Soylu, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, Tailoring metal-oxide-supported PtNi as bifunctional catalysts of superior activity and stability for unitised regenerative fuel cell applications, *Electrochem. Commun.* 124 (2021) 106963. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106963>.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. **D. Mladenović**, A. Mladenović, D.M.F. Santos, A. B. Yurtcan, Š. Miljanić, S. Mentus, B. Šljukić, *Bifunkcionalni elektrokatalizatori na bazi prelaznih metala za reakcije redukcije i evolucije kiseonika*, Savremena stremljenja u elektrohemiji u procesu prelaska na obnovljive izvore energije: Naučni skup posvećen 100-godišnjici rođenja inostranog člana SANU Dž. O'M. Bokrisa, Srpska Akademija Nauka i Umetnosti, 05 Jun 2023, Knjiga izvoda, pp. 15.
2. **D. Mladenović**, D.M.F. Santos, G. Bozkurt, G.S.P. Soylu, A. B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, *Mn₂O₃-based catalysts for regenerative fuel cell applications*, 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Online meeting, 31 August - 04 September 2020, Book of abstracts, pp. 434.

Ostale publikacije***Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti M21a***

1. M. Gandara, **D. Mladenović**, M. de J.O. Martins, L. Rakočević, J.M.K. de Assis, B. Šljukić, E.S. Gonçalves, *MAX Phase (Nb₄AlC₃) for electrocatalysis applications*, *Small* (2024) 2310576. <https://doi.org/10.1002/SMLL.202310576>.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu M21

1. **D. Mladenović**, E. Daş, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, Boosting oxygen electrode kinetics by addition of cost-effective transition metals (Ni, Fe, Cu) to platinum on graphene nanoplatelets, *J. Alloys Compd.* 905, (2022) 164156. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164156>.
2. **D. Mladenović**, E. Daş, D.M.F. Santos, A. Bayrakçeken Yurtcan, B. Šljukić, *Highly Efficient Oxygen Electrode Obtained by Sequential Deposition of Transition Metal-Platinum Alloys on Graphene Nanoplatelets*, *Materials*. 16 (2023) 3388. <https://doi.org/10.3390/ma16093388>.
3. M.J. Vujković, **D. Mladenović**, M. Milović, T. Petrović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić Paunković, S. Mentus, Sodium-pillared vanadium oxides as next-gen materials: Does co-inserted water control the cyclic stability of vanadates in an aqueous electrolyte? *Electrochim. Acta.* 425 (2022) 140603. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140603>.
4. K. Radinović, **D. Mladenović**, J. Milikić, M. Alsaiani, F.A. Harraz, D.M.F. Santos, B. Šljukić, Tuning Electrocatalytic Activity of Gold Silver Nanoparticles on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 169 (2022) 054501. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac67b7>.
5. J. Milikić, A. Balčiūnaitė, Z. Sukackienė, **D. Mladenović**, D.M.F. Santos, L. Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė, B. Šljukić, Bimetallic co-based (CoM, M = Mo, Fe, Mn) coatings for high-efficiency water splitting, *Materials*. 14 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.3390/ma14010092>.
6. **D. Mladenović**, M. Vujković, S. Mentus, D.M.F. Santos, R.P. Rocha, C.A. C. Sequeira, J.L. Figueiredo, B. Šljukić, Carbon-Supported Mo₂C for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis, *Nanomaterials*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10091805>.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. A. Paul, K. Radinović, S. Hazra, **D. Mladenović**, B. Šljukić, R. Ahmed Khan, M.F.C. Guedes da Silva, A.J.L. Pombeiro, *Electrocatalytic behavior of an amide functionalized Mn(II) coordination polymer on ORR, OER and HER*, *Molecules*, 27(21), (2022), 7323. <https://doi.org/10.3390/molecules27217323>

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. F. Gusmão, **D. Mladenović**, K. Radinović, D.M.F. Santos, B. Šljukić, *Polyoxometalates as electrocatalysts for electrochemical energy conversion and storage*, *Energies*, 15 (2022), 9021. <https://doi.org/10.3390/en15239021>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. A. Vesković, J. Kostić, **D. Mladenović**, Đ. Nakarada, *Application of EPR spectroscopy for in vitro studies of PLGA particles degradation*, XII International Scientific Conference Contemporary Materials 2019, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, 1-3 September 2019, Proceedings, pp. 29-40, ISBN 978-99976-42-30-1

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. M. Vujković, T. Petrović, **D. Mladenović**, M. Milović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić-Paunković, S. Mentus. *Sodium-pillared vanadium oxide decorated with carbon particles as electrode material for more sustainable energy storage of the future*, Second International Conference ELMINA, Belgrade, Serbia, 22-26 August 2022, Institute of Technical Sciences of SASA, Book of Abstracts pp. 172, ISBN 978-86-7025-943-0.
2. **D. Mladenović**, G. Backović, K.K. Upadhyay, M.F. Montemor, B. Šljukić, *FeCoS electrocatalysts for efficient oxygen evolution and water splitting*, 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Online Meeting, 12 - 16 September 2022.
3. M.J. Vujković, **D. Mladenović**, M. Milović, T. Petrović, D. Bajuk-Bogdanović, B. Šljukić-Paunković, S. Mentus, *Cyclic stability of sodium-pillared vanadium oxides-carbon composite in aqueous electrolytes*, Contemporary batteries and supercapacitors, COIN2022, Belgrade, Serbia, 1-2 June 2022, Book of abstracts, pp. 31, ISBN 978-86-82139-86-7.
4. **D. Mladenović**, E. Daş, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, *OER/ORR bifunctional electrocatalysts based on PtM (M=Ni, Fe, Cu) supported on graphene nanoplates*, First Workshop of the Laboratory for Physics of Materials and Emerging Technologies, LaPMET, Online meeting, Lisbon, Portugal, 23-24 September 2021, Book of abstracts, pp. 25.
5. **D. Mladenović**, E. Daş, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, Š. Miljanić, B. Šljukić, *Simultaneously deposited PtM (M = Ni, Fe, Cu) on graphene nanoplatelet as bifunctional oxygen electrode catalysts*, 4th International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 4IMMSERA, Belgrade, Serbia, 22-23 September 2021, Book of abstracts, pp. 40-41, ISBN 978-86-82139-82-9.
6. **D. Mladenović**, E. Daş, D.M.F. Santos, A.B. Yurtcan, B. Šljukić, *Design and characterization of PtM/graphene nanoplatelets (M=Ni, Fe, Cu) as bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells*, 72st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Hybrid meeting, Jeju Island, South Korea, 29 August - 03 September 2021.
7. K. Radinović, **D. Mladenović**, J. Milikić, D.M.F. Santos, B. Šljukić, *Catalytic Performance of AuAg/rGO Electrodes for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium*, 72st Annual

Meeting of the International Society of Electrochemistry, Hybrid meeting, Jeju Island, South Korea, 29 August - 03 September 2021.

8. **D. Mladenović**, M. Milović, B. Šljukić, S. Mentus, M. Vujković, *Sodium-vanadium oxide/carbon as next-gen anode material for alkaline-ion aqueous rechargeable batteries*, 72st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Hybrid meeting, Jeju Island, South Korea, 29 August - 03 September 2021.
9. **D. Mladenović**, A. Pavićević, Đ. Nakarada, A. Vesković, A. Popović-Bjelić, M. Mojović, *Topical delivery of liposome encapsulated ascorbic acid – 2D EPR imaging study*, 21st Central European NMR Symposium & Bruker Users Meeting, 21st CEUM, Belgrade, Serbia, 4-5 September 2019, Book of abstracts, pp. 54-55, ISBN 978-86-7220-100-0
10. **D. Mladenović**, Ž. Mravik, Z. Jovanović, Š. Miljanić, *Testing of graphene oxide enriched with Nafion as a material for fuel cell membranes*, 3rd International Meeting on Materials Science for Energy Related Applications, 3IMMSERA, Belgrade, Serbia, 25-26 September 2018, Book of abstracts, pp. 106-107, ISBN 978-86-82139-72-0
11. **D. Mladenović**, I. Stoševski, Š. Miljanić, *Development of a gas-flow electrochemical half-cell to be used for an in-situ investigation of hydrogen fuel cell electrodes*, 3rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion 2018, mESC-is 2018, Belgrade, Serbia, 10-12 September 2018, Book of abstracts, pp. 99, ISBN 978-86-7306-140-5

11. Prilozi**Prilog 1.****Izjava o autorstvu**Potpisani Dušan Mladenovićbroj indeksa 2017/0318**Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom

Elektrokatalizatori na bazi Mn_2O_3 , TiO_2 i NiO sa deponovanima Ni i Pt za redukciju i izdvajanje kiseonika

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 2.**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada**Ime i prezime autora Dušan MladenovićBroj indeksa 2017/0318Studijski program Doktorske akademske studije fizičke hemijeNaslov rada Elektrokatalizatori na bazi Mn_2O_3 , TiO_2 i NiO sa deponovanima Ni i Pt za redukciju i izdvajanje kiseonikaMentor dr Biljana Šljukić Paunković, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Elektrokatalizatori na bazi Mn₂O₃, TiO₂ i NiO sa deponovanima Ni i Pt za redukciju i izdvajanje kiseonika

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.

2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.

4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.

5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.

6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.