

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Јована М. Бошњаковић

**ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПРОФИЛИСАЊЕ  
СТРУКТУРЕ ПОРОЗНЕ  
ТАНТАЛ(V)/ИРИДИЈУМ(IV)-ОКСИДНЕ  
ПРЕВЛАКЕ НА ЕЛЕКТРОДИ ЗА  
ИЗДВАЈАЊЕ КИСЕОНИКА СА  
ПОБОЉШАНИМ КАРАКТЕРИСТИКАМА**

докторска дисертација

Београд, 2026.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jovana M. Bošnjaković

**ELECTROCHEMICAL PROFILING OF THE  
STRUCTURE OF POROUS  
TANTALUM(V)/IRIDIUM(IV) OXIDE COATING  
ON AN ELECTRODE FOR OXYGEN  
EVOLUTION WITH ENHANCED  
PERFORMANCE**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2026.

## МЕНТОРИ КАНДИДАТА:

---

др Бранимир Гргур, редовни професор,  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

---

др Гаврило Шекуларац, виши научни сарадник,  
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију – Институт од  
националног значаја за Републику Србију

## ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ ЗА ОДБРАНУ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

---

др Маја Ђолић, доцент,  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

---

др Мила Крстајић Пајић, доцент,  
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

---

др Владимир Панић, научни саветник  
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију –  
Институт од националног значаја за Републику Србију

**ДАТУМ ОДБРАНЕ:** \_\_\_\_\_

## Захвалница

# ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКО ПРОФИЛИСАЊЕ СТРУКТУРЕ ПОРОЗНЕ ТАНТАЛ(V)/ИРИДИЈУМ(IV)-ОКСИДНЕ ПРЕВЛАКЕ НА ЕЛЕКТРОДИ ЗА ИЗДВАЈАЊЕ КИСЕОНИКА СА ПОБОЉШАНИМ КАРАКТЕРИСТИКАМА

## САЖЕТАК:

Циљ ове докторске дисертације је испитивање електрохемијских својстава вишеслојних  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлака на  $\text{Ti}$  подлози ради дефинисања операционих карактеристика анода за издвајање кисеоника у процесима добијања метала, „зеленог” водоника и третмана отпадних вода. Аноде су припремљене методом термичке разградње неорганских соли, а испитиван је утицај услова припреме и састава анодне превлаке на њихову микроструктуру, стабилност, активност и површинску расподелу електрохемијски активних места. Истраживан је утицај обраде  $\text{Ti}$  подлоге и састав прекурсора, а додатно и утицај концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на операциону стабилност превлаке.

Испитивања су обухватила експерименталне технике: цикличну и линеарну волтаметрију, електрохемијску импедансну спектроскопију (ЕИС) и убрзано тестирање стабилности, као и микроструктурне анализе (Скенирајућа електронска микроскопија-СЕМ, Рендгенска фотоелектронска спектрометрија X-зрацима-ФЕСЗ, Рендгенска дифракција-РД). Показано је да додаток  $\text{HCl}$  у смешу прекурсора доводи до формирања мањих кристалита  $\text{IrO}_2$  и смањења површинског нагомилавања  $\text{Ta}$ , што доводи до побољшања стабилности превлаке. Испирање етанолом након нагризања  $\text{Ti}$  подлоге приликом њене припреме за наношење прекурсора додатно повећава стабилност. Формирање двослојне структуре, са спољним слојем обогаћеним  $\text{IrO}_2$ , показало се кључним за постизање побољшања одлика аноде у реакцији издвајања кисеоника (РИК).

Анализа података показала је да је разградња превлаке као узрок губитка операционе стабилности повезана са површинском неравномерношћу у структури превлаке, што доводи до различитог степена истрошености превлаке на различитим деловима површине аноде. Корелацијом волтаметрије и анализе ЕИС утврђено је да (псеудо)капацитивне одлике варирају за 20–30% на различитим деловима површине, при чему мање збијени делови показују већу активност при мањим густинама струје. Рад је омогућио свеобухватно разумевање односа између структуре, састава међуфазе подлога/превлака и дуготрајне стабилности  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  анода, што представља основу за даљу оптимизацију њених својстава у различитим електролитичким системима повезаних са одрживом заштитом животне средине.

Кључне речи:  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  аноде, термална разградња, реакција издвајања кисеоника (РИК), убрзани тест стабилности, електрохемија порозних електрода, животни век аноде

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Инжењерство заштите животне средине

## **ABSTRACT:**

The aim of this doctoral dissertation is to investigate the electrochemical properties of multilayer IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings on a Ti substrate in order to define the operational characteristics of oxygen-evolving anodes for applications in metal production, green hydrogen generation, and wastewater treatment processes. The anodes were prepared by the thermal decomposition of inorganic salts, and the influence of preparation conditions and coating composition on their microstructure, stability, activity, and surface uniformity of electrochemical properties was examined. The effects of Ti substrate pretreatment and precursor composition were investigated, as well as the influence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration on the operational stability of the coatings.

The study employed experimental techniques including cyclic and linear voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and accelerated stability testing, as well as microstructural analyses using scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). It was shown that the addition of HCl to the precursor mixture leads to the formation of smaller IrO<sub>2</sub> crystallites and a reduced surface accumulation of Ta, resulting in improved coating stability. Ethanol rinsing after etching of the Ti substrate during preparation for precursor deposition further enhanced stability. The formation of a two-layer structure, with an outer layer enriched in IrO<sub>2</sub>, proved to be crucial for achieving improved anode properties in the oxygen evolution reaction (OER).

Data analysis revealed that coating degradation, as the main cause of operational stability loss, is associated with surface non-uniformity in the coating structure, leading to different degrees of wear across the anode surface. Correlation between voltammetry and EIS analysis showed that (pseudo)capacitive properties vary by 20–30% across different surface regions, with less compact areas exhibiting higher activity at lower current densities. This work provides a comprehensive understanding of the relationship between structure, composition of the substrate/coating interphase, and the long-term stability of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes, serving as a foundation for further optimization of their properties in various electrolytic systems related to sustainable environmental protection.

**Keywords:** IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes, thermal decomposition, oxygen evolution reaction (OER), accelerated stability test, electrochemistry of porous electrodes, anode lifetime

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Environmental Protection Engineering

## САДРЖАЈ

<b>1. Увод</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Теоријски део</b> .....	<b>4</b>
2.1 Кисеоник и његова једињења у животној средини .....	4
2.2 Добијање кисеоника .....	7
2.2.1 Настајање кисеоника у природи .....	8
2.2.2 Настајање кисеоника у индустријским процесима .....	8
2.2.3 Реакције у којима настаје кисеоник у лабораторијским условима .....	9
2.3 Електролиза воде у процесу добијање „зеленог водоника ” .....	10
2.3.1 Алкални електролизери воде (АЕВ) .....	13
2.3.2 Електролизер воде са протонском измењивачком мембраном (ЕВПИМ) .....	13
2.3.3 Електролитичка ћелија са чврстим оксидом (ЕЋЧО) .....	14
2.3.4 Електролизер са проводном керамиком на протонској бази (ЕПКПО) .....	15
2.4 Електрохемијска реакција издвајања кисеоника (РИК) .....	15
2.4.1 Формирање кисеоника на аноди .....	16
2.4.2 Механизам за РИК .....	17
2.4.2.1 Конвенционални механизам еволуције адсорбата (МРА) .....	18
2.5 Метални оксиди као катализатори за РИК .....	19
2.6 Електрокатализатори за РИК .....	19
2.6.1 Електрокатализатори на бази племенитих метала .....	19
2.6.3 Електрокатализатори на бази неплеменитих метала .....	20
2.7 Примењени електродни материјали за електролизу воде .....	20
2.7.1 Конвенционални оксидни материјали– $\text{TiO}_2$ , $\text{IrO}_2$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ .....	20
2.7.1.1 $\text{TiO}_2$ као електрокаталитички материјал .....	20
2.7.1.2 $\text{IrO}_2$ као електрокаталитички материјал .....	20
2.7.1.3 $\text{RuO}_2$ као електрокаталитички материјал .....	21
2.7.1.4 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ као електрокаталитички материјал .....	23
2.8 Механизам и значај термичке разградње за добијање превлака на анодама за РИК .....	24
2.9 Циљ рада .....	25
3.0 Коришћене експерименталне технике .....	26
3.1 Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ) .....	26
3.2 Фотоелектронска спектроскопија X – зрака (ФЕСЗ) .....	27
3.3 Рендгенска дифракција (РД) .....	28
3.4 Линеарна и циклична волатемтрија .....	29
3.5 Електрохемијска импедансна спектроскопија – ЕИС .....	30
3.5.1 Елементи еквивалентног кола у ЕИС анализи .....	34

3.5.1.1 Отпорник, $R$ .....	34
3.5.1.2 Капацитивност, $C$ .....	35
3.5.1.3 Индуктивност, $L$ .....	35
3.5.1.4 Елемент са константним фазним померајем, ЕКФ .....	36
3.5.1.4 Елемент $W$ за случај коначне дифузије.....	37
<b>4.0 Експериментални део.....</b>	<b>38</b>
4.1 Коришћене хемикалије .....	38
4.2 Припрема подлоге од титанијума .....	38
4.2.1 Припрема плочица од комерцијалног титанијума .....	38
4.2.2 Рециклажни поступак за припрему отпадних индустријских подлога .....	39
4.3 Формирање каталитичке превлаке .....	39
4.4 Карактеризација морфолошког и елементарног састава узорака.....	40
4.4.1. СЕМ.....	40
4.4.2. ФЕСЗ.....	40
4.4.3 РД .....	41
4.5. Електрохемијска мерења .....	41
4.5.1 Мерења за потребе испитивања електрода А-Д.....	41
4.5.2 Мерења за испитивање равномерности електрохемијских одлика превлаке.....	42
<b>5.0 Резултати и дискусија .....</b>	<b>43</b>
5.1 Морфолошка и елементална карактеризација анодних подлога и превлака.....	43
5.1.1 Морфологија површине титанијумских супстрата подвргнутих различитим протоколима предтретмана (П1–П4).....	43
5.1.2 Морфологија површине $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ каталитичких превлака.....	45
5.2 Карактеризација анодне подлоге и превлаке помоћу рендгенске фотоелектронске спектроскопије (ФЕСЗ).....	48
5.3 Анализа рендгенске дифракције (РД) .....	55
5.4 Анализа цикличне волтаметрије $\text{IrO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ електрода .....	56
5.4.1 Електроде формиране методама А–Д.....	56
5.4.2 Циклична волтаметрија $\text{IrO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ електроде Д у растворима сумпорне киселине различитих концентрација (2,50–30,0 %).....	58
5.5 Уједначеност псеудокапацитивног одзива по површини рециклираних електрода..	59
5.5.1 Импедансни одзиви на потенцијалу отвореног кола .....	61
5.6. Поларизационо понашање $\text{IrO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ електрода .....	67
5.6.1 Електроде А-Д.....	67
5.6.2 Електрохемијске поларизационе карактеристике $\text{IrO}_2\text{--Ta}_2\text{O}_5$ електроде Д у растворима сумпорне киселине концентрације од 2,5 до 30,0 % .....	69
5.6.3 Расподела поларизационих карактеристика по површини реактивираних анода.....	72

5.7	Анализа $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ електрода електрохемијском импедансном спектроскопијом.....	74
5.7.1	Електроде А-Д при РИК .....	74
5.7.2	Електрохемијска импедансна спектроскопија $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ електроде Д у растворима сумпорне киселине концентрације од 2,50 до 30,0 % .....	76
5.7.3	Електроде добијене рециклажним поступком .....	77
5.8	Убрзани тестови стабилности (УТС) $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ електрода.....	85
5.8.1.	Електроде А, Б, Ц и Д.....	85
5.8.2	Убрзани тест стабилности електроде Д у растворима сумпорне киселине концентрације 10 –30 % .....	86
<b>6.0</b>	<b>Закључак .....</b>	<b>87</b>
<b>7.0</b>	<b>Литература .....</b>	<b>89</b>

## 1. Увод

Потреба за еколошки одрживим електродним материјалима од кључног је значаја за широк спектар индустријских примена, укључујући производњу белог лима за прехранбену амбалажу, хидрометалуршку екстракцију метала, катодну заштиту од корозије, ремедијацију контаминираног земљишта и отпадних вода, као и добијање водоника из обновљивих извора енергије. Ови процеси се у великој мери ослањају на анодне материјале за оксидацију воде и разградњу органских загађујућих материја уз високу ефикасност и ниску потрошњу енергије [1–6]

Подлоге на бази титанијума обложене оксидима племенитих метала, посебно на бази иридијума, претежно се користе за ове намене захваљујући изузетним електрохемијским перформансама за реакцију издвајања кисеоника (РИК). Још од седамдесетих година прошлог века, проводни оксиди метала – попут  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – интензивно се проучавају због својих повољних електрокаталитичких својстава [7–14]. У комбинацији са непроводним или полупроводничким оксидима, попут  $\text{TiO}_2$  и/или  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , од ових материјала формирају се композитне електрокаталитичке превлаке побољшане стабилности и активности [15–17]. Такве композитне аноде показују изузетне одлике у кључним електрохемијским реакцијама, укључујући реакције издвајања водоника (РИВ), кисеоника и хлора (РИХ), као и за разне електроорганске синтезе [18–24]. Такође, оне су укључене и у технологије са широким спектром индустријских и еколошких примена — од горивних ћелија, електролизе воде за добијање „зеленог” водоника и третмана отпадних вода, до процеса попут галванизације, катодне заштите и пречишћавања земљишта загађених тешким металима. У свим овим процесима одиграва се кисеонична реакција, која се због своје сложене кинетике сматра једним од главних ограничења у ефикасности претварања енергије и разградњи загађујућих материја.

Аноде за РИК имају значаја и у контексту спречавања глобалног загађења водних ресурса, нарочито у урбаним срединама, где је очување квалитета воде од суштинске важности за одрживи развој. Посебан допринос еколошкој одрживости и заштити водних ресурса огледа се у примени  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  анода за напредно електрохемијско пречишћавање отпадних вода. У савременим урбаним срединама загађење површинских и речних вода представља један од кључних изазова, док поменуте аноде омогућавају ефикасну деградацију присутних органских загађујућих материја (ПОЗ), фармацеутских остатака и пестицида који су отпорни на конвенционалне, претежно биолошке, третмане. Захваљујући великој активности за РИК и изузетној стабилности у агресивним хемијским срединама,  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  аноде омогућавају потпуну разградњу загађујућих материја до стабилних крајњих продуката, чиме се директно смањује еколошки отисак индустријских процеса и доприноси глобалном циљу обезбеђења приступа чистој води [25].

Повећане концентрације ПОЗ и азотних једињења у отпадним водама, изражене кроз параметре хемијске потрошње кисеоника (ХПК) и амонијака [26], доводе до смањења садржаја раствореног кисеоника и појаве тзв. „црних и вода непријатног мириса“ [27], са озбиљним последицама по екосистеме и људско здравље [28]. Традиционалне методе често нису довољне за њихово ефикасно третирање, што је довело до све шире примене електрохемијских технологија у области заштите животне средине [29,30]. Електрохемијски процеси оксидације засновани на примени активних анода, попут  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ , омогућавају директну или индиректну разградњу органских и неорганских полутаната уз високу ефикасност, минималну потрошњу хемикалија и могућност потпуне минерализације [31–33]. Због високе хемијске стабилности, отпорности на корозију и дугог радног века,  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  аноде представљају једно од најперспективнијих решења за електрохемијски третман отпадних вода у урбаним срединама. Истовремено, смањење потрошње енергије и

оптимизација оперативних услова ових електрода доприносе развоју чистијих, енергетски ефикаснијих и економски одрживијих технологија пречишћавања.

Захваљујући стабилизујућем ефекту оксида прелазних метала ( $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ), овакве аноде достижу радни век који вишеструко премашује онај заснован на анодама од  $RuO_2$ , посебно у условима високих густина струја и ниске вредности рН. Поред тога, микроструктура превлаке, укључујући адекватну расподелу компоненти, порозност, кристалиничност и степен површинске храповости, директно утиче на ефикасност преноса наелектрисања и отпорност према (електро)хемијској деградацији [34–38]. Међутим, током РИК одиграва се и споредна реакција електрохемијског растварања иридијума, нарочито при високим анодним пренапетостима, што чини највероватнији механизам разградње анода под операционим условима.

Иако су већ опсежно истражене,  $IrO_2-Ta_2O_5/Ti$  аноде су и даље предмет интензивних истраживања усмерених на:

- (1) смањење садржаја иридијума без губитка активности и стабилности,
- (2) побољшање структуре и површинске хомогености анодних превлака и
- (3) разумевање механизма деградације под специфичним реалним операционим условима у вези са наводом под (2).

Досадашња истраживања су показала да параметри израде аноде, који укључују предтретман подлоге од титанијума, избор растварача полазних супстанци, протоколе nanoшења и режим калцинације, имају значајан утицај на електрохемијско понашање анода. Метода термичке разградње, и даље најзаступљенија у индустријској производњи због своје једноставности и ниских трошкова, често резултира превлакама добијеним при неконтролисаним условима који утичу на нехомогену расподелу фаза, настанак пукотина и агломерата  $IrO_2$  у аморфној матрици  $Ta_2O_5$  [39,40], али и неравномерној расподели одлика аноде по њеној радној површини. Наведена својства пресудно утичу на електрокаталитичку активност и брзину деградације превлаке.

Посебан изазов представља предвиђање радног века анода у интензивним условима, који укључују високе густине струја, и високе концентрације сумпорне киселине ( $H_2SO_4$ ) [41]. У том контексту, примена метода убрзаног теста стабилности (УТС) у галваностатском режиму рада постала је стандардна пракса за убрзану симулацију реалних оперативних услова. Ипак, детаљнија истраживања утицаја концентрације  $H_2SO_4$  на одлике  $IrO_2-Ta_2O_5/Ti$  анода, као и утицаја поступка испирања подлоге која се тренутно пасивира након предтретмана или модификација раствора полазних супстанци, нису у довољној мери изведена.

С обзиром на комплексност електрохемијских процеса и међудејство површинских и запреминских феномена у структурно-компликованој превлаци, постоји потреба за развојем сугестивног аналитичког алата који би повезао структуру, електрохемијско понашање и механизам деградације превлаке са условима примењеним при њеном формирању. У том смислу, комбинација експерименталних техника, попут цикличне волтаметрије, поларизације и електрохемијске импедансне спектроскопије (ЕИС), као и поуздана анализа проистеклих података, омогућава расуђивање кинетичких процеса, као кључних за разумевање губитка одлика анода.

Циљ ове докторске дисертације је да се истражи утицај поступка израде превлаке  $IrO_2-Ta_2O_5/Ti$  анода, укључујући састав раствора за nanoшење и протокол испирања подлоге, али и концентрација  $H_2SO_4$  као електролитичке средине, на електрохемијска и структурна својства анода. Такође, циљ је и да се успоставе поуздане корелације између

микроструктурних карактеристика превлаке и електрохемијских одлика, чиме би се допринело разумевању механизма деградације ових анода и омогућило модификовање процеса израде за специфичне примене. Посебна пажња посвећена је разумевању како расподела електрохемијских одлика превлаке по њеној запремини и површини утичу на својства анода током рада. У оквиру овог рада развијен је приступ који омогућава увид у промене активности кроз порозну структуру  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлаке током њене дестабилизације при различитим радним густинама струје РИК у условима ниских рН вредности. Овај приступ, заснован на анализи динамичких електрохемијских одзива превлаке номинално равномерне расподеле својстава, омогућава дефинисање промена у својствима по њеној дебљини, тиме пружајући основу за будуће моделовање слојевитих структура превлаке и оптимизацију дуготрајности и ефикасности анода у захтевним индустријским условима.

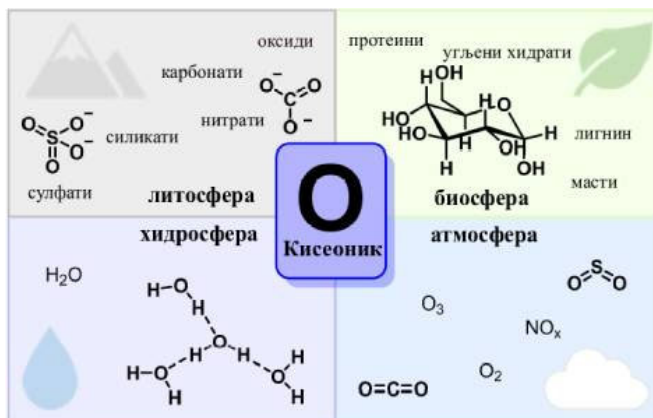
## 2. Теоријски део

Аноде засноване на оксидима племенитих метала везане су за многе електрохемијске процесе због својих добрих електрокаталитичких својстава. Ово се посебно односи на кисеоничну реакцију у којој кисеоник мења своја оксидациона стања електрохемијским оксидо редукцијама. На тај начин испитиване аноде имају битну улогу у његовом настајању, својствима и примени, као његовој улози у процесима електролизе воде. Како би се утицало на електрокаталитичка својства анода неопходно је детаљно разматрање механизма реакције издвајања кисеоника у различитим врстама електролизера, као и теоријске основе електролизе и преглед различитих електродних материјала примењених у електролизи водених раствора. Такође, неопходно је и познавање експерименталних техника којима се поуздано утврђују електрокаталитичка својства материјала у кисеоничној реакцији.

С обзиром на то да кисеоник и хемизам његових реакција има велики значај за животну средину, најпре је неопходно дати основне детаље који се односе на њега.

### 2.1 Кисеоник и његова једињења у животној средини

Кисеоник представља најзаступљенији елемент у Земљиној кори, хидросфери и биосфери. У чистом стању на собној температури, налази се у гасовитом агрегатном стању, примарно као парамагнетични дирадикал. Везани кисеоник представља главни саставни део минерала (нпр. оксида, силиката, карбоната, сулфата, фосфата, нитрата, итд.), воде и биомолекула (угљени хидрати, лигнин, протеини, масти) [42], као што је дато на слици 1.



Слика 1. Појава кисеоника у литосфери, биосфери, хидросфери и атмосфери [42]

Његово постојање и значај нису одувек били познати. У 18. веку су биле заступљене и друге теорије о хемијском саставу материје. Како наводи Невил [43] првобитна научна поимања природе била су вођена трима филозофским теоријама:

- 1) Аристотелова теорија четири „елемента” – ваздух, земља, ватра и вода.
- 2) Парацелзусова *tria prima* или „три принципа алхемије” – филозофска „со”, „сумпор” и „жива”.
- 3) Теорија флогистона – хипотетична супстанца повезана с ватром и присутна у свим запаљивим материјалима [44].

Оно што данас називамо оксидацијом, тада се по теорији 3) сматрало за процес при којем долази до ослобађања флогистона, а производ који настаје сагоревањем (нпр. pepeo) представљао би дефлогистисану супстанцију. Партигтон и Меки [45] су навели да је флогистон сматран „негативним кисеоником”, водоником или „врло једноставном

супстанцијом познатом само по својим ефектима, будући да је увек лакше сложити се око сложених и видљивих тела него око једноставних, мање видљивих. Откриће кисеоника представљало је научну револуцију, иако су неки аутори оспоравали да је реч о правој револуцији [46].

Кисеоник је откривен пре отприлике 250 година, иако историја заправо почиње много раније. Још 1608. године, Корнелијус Дребел је забележио да се приликом загревања шалитре (калијум-нитрата,  $\text{KNO}_3$ ) ослобађао гас.

Контроверзе око првенства и даље постоје – неки аутори сматрају да је Шеле први изоловао кисеоник (1771), док су други склони да заслуге поделе између њега, Прислија и Лавоазјеа [47]. Лавоазје је, инспириран Прислијевим радом, извео кључна истраживања о природи кисеоника и респирацији, али је трагично погубљен 1794. током Француске револуције.

Кисеоник је неметал, који чини приближно 21% Земљине атмосфере и један је од најраспрострањенијих елемената на Земљи [42]. Упркос својој једноставној структури, која се обично, али погрешно, приказује као  $\text{O}=\text{O}$ , он испољава прилично необична својства у погледу свог магнетног понашања, способности преноса енергије и хемијске реактивности према различитим једињењима [43]. У раним условима на Земљи, атмосфера је била без кисеоника. Истраживања старих узорака стена, на пример, могу да пруже податке о нивоу кисеоника кроз геолошку историју [48]. Претпоставља се да је концентрација кисеоника у атмосфери порасла пре 2,5 и 2,0 милијарде година. Студија из 2000. године [49], која је проучавала оксидацију сумпора, закључила је да је пре 2,45 милијарди година атмосферски кисеоник био на веома ниском нивоу, а и потенцијалне стопе оксидације су биле мале.

Пре појаве фотосинтезе, једини извор атмосферског кисеоника била је фотолиза воде, при чему се као други производ ослобађао водоник који би се брзо губио у свемиру [50]. Поред тога, кисеоник из атмосфере вероватно је уклањан реакцијама са редукујућим гасовима из вулкана. Због тога, у првом делу Земљине историје, није било могуће значајније складиштење кисеоника у атмосфери, напротив, његово присуство је било занемарљиво.

Иако се сматра да је фотосинтетска производња кисеоника почела пре око 3,8 милијарди година, највећи део тог кисеоника био је произведен у океанима, где је реаговао са минералима из отпада од стена и ерозије, посебно са  $\text{Fe}^{2+}$ , стварајући данашње наслаге оксида гвожђа. Овај процес могао је трајати и до 2 милиона година. Тек када је производња кисеоника фотосинтезом надмашила производност процеса уклањања, концентрација кисеоника у атмосфери је почела да расте [50].

Током пермско-карбонског периода, концентрација кисеоника у атмосфери достигла је око 35% (у поређењу са данашњих 21%). То је довело до појаве циновских инсеката, а сматра се да су и шумски пожари били чешћи. Присуство великих биљака и велики подземни садржај органске материје вероватно су главни узрок овог пораста [51]. Током мезозоица, претпоставља се да је концентрација кисеоника опала на око 15%, али неки аутори ово оспоравају, тврдећи да записи о учесталости пожара указују на много више нивое, док модели не подржавају тако ниске вредности [52].

Данас одржавање нивоа кисеоника у атмосфери зависи од фотосинтезе [53]. Међутим, поставља се питање колико је концентрација кисеоника стабилна. Посматрања у последњих 100 година, уз пројекције за блиску будућност, сугеришу да ће ниво опасти са 20,946% на 20,825% [54]. Главни узрок је људска активност – сагоревање фосилних горива. Предвиђа се да ће растворени кисеоник у океанима током наредних 100.000 година бити знатно исцрпљен [55] управо због људске активности. Климатске промене ће смањити растворљивост

кисеоника до дубине од 500 m у океанима, али ће утицаји бити приметни и на већим дубинама.

Молекулски кисеоник ( $O_2$ ) је гас без боје, мириса и укуса, чија молекулска маса износи  $32 \text{ g mol}^{-1}$ . Није запаљив, али потпомаже сагоревање. Веома је важан за нормално функционисање виших организама, услед чега је познавање његове хемије од веома великог значаја. У основном стању молекулски кисеоник има малу растворљивост у воденим растворима. Кисеоник реагује са атомима свих елемената осим племенитих гасова, при чему долази до настанка кисеоничних једињења. Атоми кисеоника су веома реактивни и улазе у састав многих хемијских једињења, као што су вода ( $H_2O$ ), угљен-диоксид ( $CO_2$ ), угљен-моноксид ( $CO$ ), оксиди сумпора ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ) и оксиди азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ) [56].

Процес оксидације може да се одиграва веома споро, при чему долази до настанка токсичних споредних производа.  $O_2$  је токсичан за многе ћелије. У оксидирајућој атмосфери долази до изумирања аероба услед оксидације већине ћелијских компоненти. Код људи може да доведе до појаве бола у грудима, упале грла и појаве кашља.

Поред молекулског кисеоника, код кога су атоми кисеоника везани двоструком неполарном ковалентном везом, у природи је заступљен и у облику озона ( $O_3$ ). Озон је привукао велику пажњу након открића да се атмосферски озонски омотач тањи [57]. Кристијан Фридрих Шенбејн (1799–1868) је интензивно проучавао озон, док је Жак-Луј Соре (1827–1890) утврдио његову формулу 1865. године [57]. Као елемент је неопходан и важан приликом одигравања многих реакција. Појава озона, пре око 600 милиона година, омогућила је да се живот из мора пресели на копно. Постоје и други облици кисеоника, укључујући синглетни кисеоник и супероксидни ањон (некада називан и хипероксид). Синглетни кисеоник је побуђено стање молекулског кисеоника и познат је око деведесет година [58]. Велики део истраживања спровели су Кристофер С. Фут и сарадници 1960. година, евалуирајући радове старе око три деценије [59]. Супероксидни ањон ( $O_2^-$ ) је молекулски кисеоник са додатним електроном без пара у спољашњој љусци, што га чини слободним радикалом. Фридович и Хасан 1979. године описали су његове токсичне ефекте, док је Полинг још раније сугерисао његово постојање кроз радове из квантне механике [60]. Линч и Фридович 1978. су описали дејство супероксида на мембране еритроцита [61]. Супероксид лако прелази у водоник-пероксид, посебно при ниском рН, а реакцију катализује ензим супероксид-дисмутаза (SOD), откривена 1968. године [62]. Настајањем оваквих кисеоничних једињења отвара се могућност формирања читавог низа реактивних кисеоничних врста (PKB), укључујући хидроксилни радикал ( $\cdot OH$ ).

Двестапедесет година након његовог открића, истраживање кисеоника и даље има огроман значај. Поред веома великог значаја у биолошким и медицинским наукама, кисеоник је кључан и у многим индустријама. На пример, изузетно је важан у индустрији челика, у раду високих пећи [63]. Такође је виталан за индустрију папира, битан у електролизи воде, посебно у третману отпада [64], и генерално у третману био-отпада [65].

Са глобалном потрагом за чистијим изворима енергије у будућности, трка у развоју бољих батерија је већ почела. Један од правца развоја укључује литијум-кисеоничне ( $Li-O_2$ ) батерије [66,67]. Сматра се да су батерије на бази ваздух-метал најбољи начин за постизање високе густине енергије и представљају значајан искорак у односу на конвенционалне литијумске батерије. Ипак, неизбежно је да ће нове технологије батерија донети велика побољшања у односу на тренутну ситуацију, јер би у супротном конверзија енергије у електричну енергију, посебно за транспорт, могла бити отежана.

У биомедицини кисеоник ће увек остати важан, уз очигледну потребу за давањем кисеоника људима у критичном или хроничном недостатку, његова употреба у медицинским терапијама ће остати кључна. Употреба хипербаричног кисеоника и кисеоника помешаног са другим гасовима, као што је водоник, без сумње ће се повећати у будућности. Јасно је да су атоми кисеоника део огромног броја једињења у ћелијама, од једноставних гасова, попут NO, до сложених протеина и да је кисеоник саставни део живота.

Током последњих 250 година, без обзира на то ко заправо може да тврди да га је открио, истраживање кисеоника се наставља и део је низа научних дисциплина, од којих многе нису ни споменуте. Истраживање кисеоника шири се и на свемирске технологије, али и овде на Земљи, кисеоник ће без сумње бити део будућности у индустријама које раде на стварању одрживих извора енергије, медицинским терапијама и многим другим применама. За још 250 година, кисеоник ће и даље бити у првом плану људских подухвата.

## 2.2 Добијање кисеоника

Кисеоник је неопходан за живот на планети и поседује посебна физичка и хемијска својства [56]. Његова способност да обезбеди дисање код људи и животиња, заједно са кључном улогом у енергетским процесима сагоревања, чини кисеоник незаменљивим. Традиционално, највећа примена овог гаса је у реакцијама сагоревања, које чине основу производње већине електричне енергије у свету. Док се у природи кисеоник углавном користи у концентрацијама присутним у атмосфери, постоје ситуације и технологије које захтевају његову повишену концентрацију [56]. Због тога постоји више метода за производњу O<sub>2</sub>, укључујући природне, лабораторијске и индустријске методе.

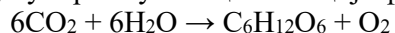
Поступци за добијање кисеоника из његових једињења могу да се поделе у три групе, које су приказане на слици 2.



Слика 2. Начини настајања и добијања кисеоника [56].

### 2.2.1 Настајање кисеоника у природи

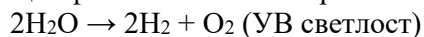
Фотосинтеза представља основни природни процес путем којег се у природи ослобађа кисеоник. Током овог процеса, биљке апсорбују угљен-диоксид из ваздуха и воду из тла [68]. У ћелијама биљке вода губи електроне (оксидација), док угљен-диоксид добија електроне (редукција). Као резултат ових хемијских промена, вода се претвара у кисеоник, а  $\text{CO}_2$  у глукозу. Биљка затим ослобађа кисеоник у атмосферу, док енергија из глукозе остаје акумулирана у биљци. Реакција фотосинтезе може се приказати следећом једначином:



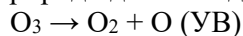
Ослобођени кисеоник користи се за дисање људи и животиња. При издаху у атмосферу избацујемо угљен-диоксид, који биљке потом користе у процесу фотосинтезе, чиме циклус поново започиње. Овај стални процес познат је као циклус природног кружења кисеоника.

Отприлике половина кисеоника на Земљи потиче од алги [69]. Алге се деле на микроалге и макроалге (морске траве) и представљају фотосинтетичке организме који настањују океане, реке и језера. Оне користе светлост и хемијске реакције фотосинтезе како би неорганске супстанце претвориле у органску материју. Слично биљкама, алге производе кисеоник тако што користе соларну енергију за издвајање водоничних јона и електрона из воде и фиксацију  $\text{CO}_2$  у глукозу [70]. Гајење алги у контролисаним системима, као што су вертикални фотобиореактори, показало се ефикасним за производњу кисеоника и искоришћавање угљен-диоксида [71].

Такође, кисеоник се може добити и поступцима фотолизе (у атмосфери и у лабораторији). Процес фотолизе може се приказати следећом једначином:



У природи долази и до разлагања озона:



### 2.2.2 Настајање кисеоника у индустријским процесима

Већина метода за добијање кисеоника подразумева раздвајање ваздуха на његове компоненте како би се добио кисеоник различитих чистоћа. Најчешће коришћене методе за производњу  $\text{O}_2$  су криогена сепарација, адсорпција са променом притиска и мембранска технологија електролизе воде [72].

Највеће количине кисеоника (око 98%) у индустрији се добијају процесима електролизе воде и криогеном сепарацијом течног ваздуха. Криогена сепарација ваздуха представља стару, али ефикасну методу за добијање чистог кисеоника, азота и аргона у гасовитом и течном облику у великим количинама. Принцип рада заснован је на различитим тачкама кључања гасова присутних у ваздуху. У циљу добијања течног ваздуха на критичној температури, односно ниској температури и критичном притиску, односно високом притиску, ваздух се преводи из гасовитог у течно агрегатно стање, након чега се врши процес дестилације. Као продукти сепарације издвајају се азот и кисеоник. Поступак криогене сепарације базира се на различитим тачкама кључања кисеоника ( $-183 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и азота ( $-195.82 \text{ }^\circ\text{C}$ ). У јединици за криогену сепарацију температура се смањује, што омогућава раздвајање азота и кисеоника на основу њихових тачака кључања [68].

Адсорбери за разлику од криогених сепаратора користе резервоаре под високим притиском за производњу кисеоника. Атмосферски ваздух се уводи у резервоар под високим притиском, где се гасови раздвајају. Резервоар садржи зеолите који стварају диполе под примењеним притиском. Диполи које формира зеолит омогућавају задржавање азота и издвајање кисеоника. Прочишћавање и обogaћивање кисеоника одвија се у другом резервоару при минималном притиску од 1,5 atm. Зеолит се временом засићује максималном адсорпцијом азота, а за регенерацију се притисак у резервоару спушта на атмосферски, што омогућава повратак зеолита у првобитну поларност уз ослобађање азота [70].

Мембранска технологија функционише тако што ваздух пролази кроз мембрански филтер који дозвољава пролазак гасова под различитим брзинама. У овом случају кисеоник пролази најбрже, а азот и аргон најспорије. Различити нивои чистоће кисеоника постижу се подешавањем времена филтрације [72].

Такође, одређени индустријски процеси који користе азот уједно производе кисеоник као нуспроизвод. На пример, у прехранбеној индустрији складиштење хране у азотом обогаћеној атмосфери смањује стопу респирације. Слично томе, производња водоника из воде праћена је ослобађањем кисеоника, будући да се водоник добија електролизом воде, при чему се вода разлаже на водоник и кисеоник [72].

Електролиза је процес разлагања воде на кисеоник и водоник уз помоћ електричне енергије. Иако се електролиза углавном користи за производњу водоника, кисеоник се такође може добити и сакупити у анодном одељку електролизера. Данас постоје различите технологије електролизе воде, од којих су неке комерцијализоване, а неке се користе у лабораторијским размерама. Најчешће коришћени системи за електролизу воде су: алкални електролизер воде (АЕВ), ћелија са протонском јонском мембраном и чврсто оксидне електролитичке ћелије са чврстим оксидима као електролитима [73].

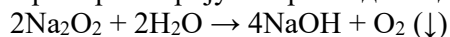
АЕВ и мембранске ћелије раде на ниским температурама, до 90 °С, док оне са чврстим електролитима функционишу на 700–950 °С. Мембранске ћелије користе платину и иридијум/рутенијум као катализаторе, што их чини најскупљим, али са ефикасношћу од око 80%, док АЕВ и ћелије са чврстим електролитима имају ефикасност од 60% и 100%, редом. Електролиза представља добро развијену технологију за производњу кисеоника и постаје све важнија у контексту коришћења водоника као горива будућности [74]. У поређењу са процесом криогене сепарације, електролиза је доста скупља, услед много веће потрошње енергије. Услед тога, овај процес је заступљен у земљама које поседују јефтину електричну енергију. Посебан значај електролитичког поступка огледа се и у томе што директно користи електричну енергију из обновљивих извора енергије и из тог разлога је еколошки најприхватљивија технологија. Услед генерисања „зеленог“ водоника електролитичка технологија обезбеђује, уз рационалне начине складиштења лаку доступност чисте енергије. Кисеоник који се такође добија на овај начин најчешће се складишти у челичним боцама под притиском.

### 2.2.3 Реакције у којима настаје кисеоник у лабораторијским условима

За разлику од индустријског, кисеоник се лабораторијским путем добија термичким разлагањем чврстих кисеоничних једињења, као што су метални хлорати или перхлорати, у којима је заступљен у великом проценту. Након загревања, при веома високим температурама, долази до распадања ових једињења, при чему долази до ослобађања кисеоника и хлорида метала. Поред ове познате методе, постоји велики број потенцијалних хемијских супстанци које могу послужити као извори кисеоника. Док су неки од њих добро истражени и широко коришћени, други су синтетисани само у лабораторијским условима у малим количинама и још нису практични извори кисеоника. На списку могућих извора налазе се нитрати, перманганати, хелатни комплекси, оксиди [75].

- (1) Термичко разлагање хлората  
 $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$  (400 °С,  $\text{MnO}_2$  катализатор)
- (2) Термичка разградња перхлората  
 $\text{LiClO}_4 \rightarrow \text{LiCl} + 2\text{O}_2$  ( $T \uparrow$ , контролисано загревање)
- (3) Термички распад оксида  
 $2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$  ( $T \uparrow$ )
- (4) Термички распад пероксида

Пример: Натријум-пероксид и вода (или CO<sub>2</sub>)



Користи се у затвореним просторима (свемирске капсуле, подморнице) за производњу кисеоника и везивање CO<sub>2</sub>.

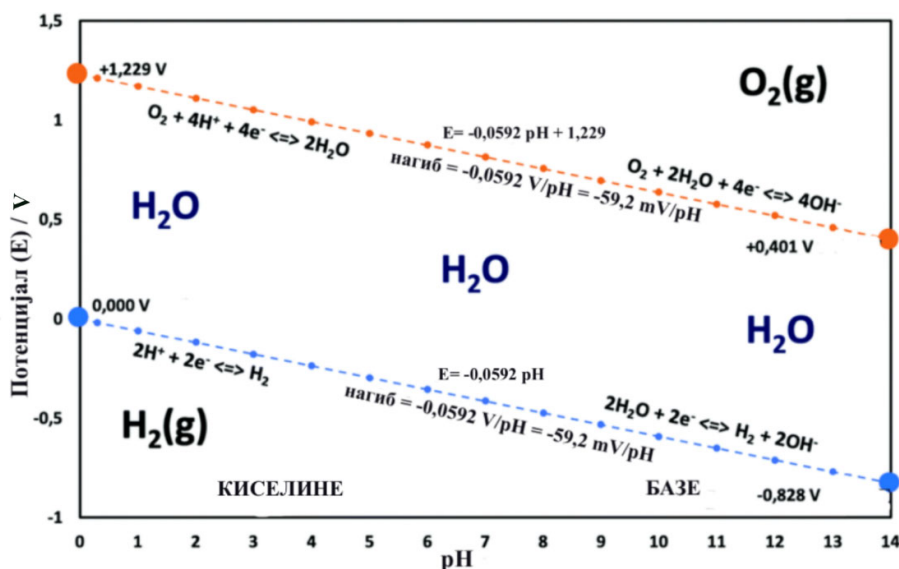
### 2.3 Електролиза воде у процесу добијање „зеленог водоника”

Са порастом популације, дошло је и до повећања еколошких проблема. Предвиђа се да ће се глобална потражња за енергијом удвостручити до 2050. године, а утростручити до краја 21. века [76]. Због убрзаног исцрпљивања фосилних горива и еколошких последица њихове употребе, неопходно је пронаћи носиоце „зелене енергије”, који се производе из обновљивих извора уз нулту емисију угљеника, као што су енергија ветра, сунца, воде или геотермална енергија [77,78].

Водоник има потенцијал да постане енергетски носилац будућности због високог енергетског садржаја и воде као безбедног производа сагоревања [79]. Међутим, водоник се може сматрати носиоцем зелене енергије само ако његова производња није праћена ослобађањем гасова стаклене баште [79]. У том контексту, електролиза воде је перспективна метода за производњу водоника. Поред тога, H<sub>2</sub> би се лако могао интегрисати у постојеће дистрибутивне системе за природни гас. Водоник се тренутно производи готово у потпуности из фосилних горива у реакцији реформинга са воденом паром, 6% глобалног природног гаса и 2% глобалног угља користи се за производњу водоника, што доводи до емисије око 830 милиона тона угљен-диоксида годишње [80]. Одржива енергетска индустрија заснована на водонику тренутно се споро примењује у друштву. Неопходни су национални и међународни напори, који су већ у току, како би се отворио пут водонику као главном енергетском носиоцу будућности. Неколико земаља и региона сада има амбициозне циљеве који се односе на удео електричне енергије из нискоугљеничних извора: Јужна Аустралија имала је циљ 100% до 2025. године, Префектура Фукушима до 2040, Шведска до 2040, Калифорнија до 2045. и Данска до 2050. године [79].

Разлагање воде на водоник и кисеоник коришћењем соларне енергије претвара воду у неисцрпан и еколошки прихватљив извор горива [81–83]. Међу познатим стратегијама, електролиза воде је најлакша технологија за преношење у велике индустријске размере [84,85]. Почетком XIX века, енглески хемичари Фарадеј, Берцелијус и Дејви открили су провођење електричне струје кроз водене растворе соли. Фарадеј је дошао до закључка да се растворено једињење разлаже на наелектрисане честице, које је назвао јонима и које се крећу према електродама, и тако проводе електричну струју. Позитивно наелектрисане јоне, који се крећу ка негативно наелектрисаној електроди, назвао је катјонима, док је негативно наелектрисане јоне, који се крећу ка позитивно наелектрисаној електроди, анјонима [86]. Процес пропуштања електричне струје кроз растворе супстанци које могу да се хемијски разложе на електродама назива се електролиза. Електролиза воде је перспективна метода при којој долази до постизања ефикасне производње водоника, како у смислу конверзије енергије, тако и складиштења. При проласку једносмерне струје кроз водени раствор електролита молекула воде се разлаже на своје конституенте, при чему се на аноди издваја кисеоник, а на катода водоник.

Електролиза воде обухвата две полуреакције: реакцију издвајања водоника (РИВ) и реакцију издвајања кисеоника (РИК). Електроде које генеришу кисеоник највише доприносе напону на ћелији, који се мора применити преко теоријског напона разлагања (1,229 V у стандардним условима) за електролизу воде [79]. Слика 3 приказује Пурбеов дијаграм воде (дијаграм потенцијала и рН у стандардним условима).

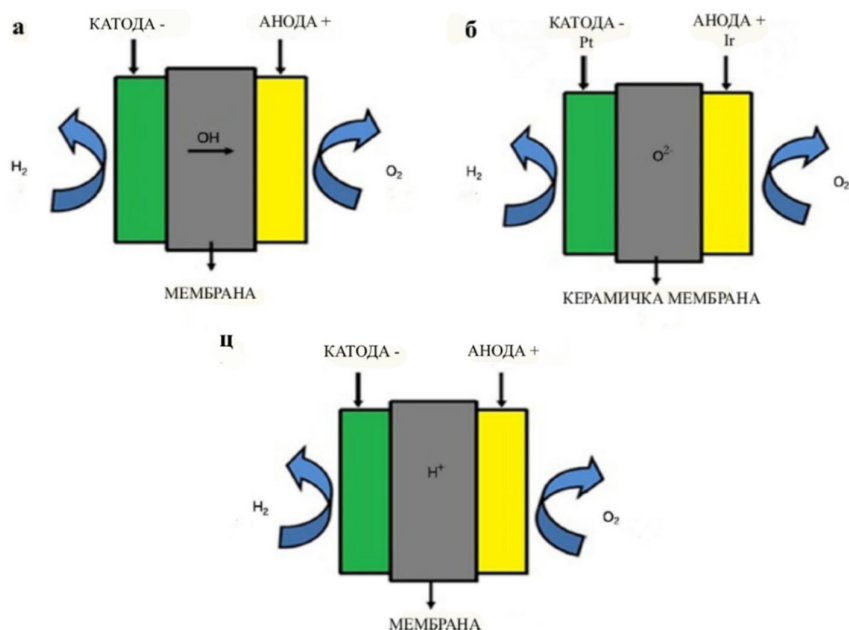


Слика 3. Равнотежни потенцијали разлагања воде у зависности од рН при стандардним условима [79].

Електролиза воде је најзначајнија примарна електрохемијска метода за добијање молекулског водоника, а њен значај ће се рапидно повећати са потребама за складиштење обновљиве енергије. Поступком електролизе се добија веома чист водоник, који се касније без поступка пречишћавања може директно употребљавати у системима који имају потребу за водоником високе чистоће. У ту групу система спадају горивне ћелије. Уколико се за процес електролизе употребљава енергија из обновљивих извора енергије (енергија воде, ветра или соларна енергија), елиминисано је или знатно смањено загађење животне средине [86].

Електролизери се могу поделити у пет основних група, а схематски прикази начина функционисања неких од њих дати су на слици 4, док је примена одређених врста катализатора који се примењују у овим електролизерима дата на слици 4 [87]:

- (1) алкални електролизери воде (АЕВ),
- (2) електролизери воде са протонском измењивачком мембраном (ЕВПИМ),
- (3) електролизери воде са анјонском измењивачком мембраном (ЕВАИМ),
- (4) електролитичка ћелија са чврстим оксидом (ЕЋЧО) и
- (5) електролизер са проводном керамиком на протонској основи (ЕПКПО).



Слика 4. Схематски приказ електролизера (а) АЕВ, (б) ЕКМ, (в) ЕВПИМ [87]

У електролизерима АЕВ најчешће се као електрокатализатори користе Ir, Ru и Pt, али и неплеменити метали као што су Ni, Co, Mn и Fe (слика 5). Док електролизери ЕКМ претежно користе племените метале, у електролизерима ЕВПИМ користе се и неплеменити метали допирани племенитим.



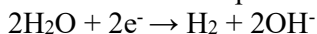
Слика 5 Преглед електрокатализатора на бази племенитих и неплеменитих метала, као и перовскитних материјала, који се примењују у различитим типовима електролизера за електролизу [87].

### 2.3.1 Алкални електролизери воде (АЕВ)

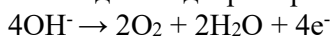
Алкална електролиза воде је најстарија технологија за производњу водоника. АЕВ се од почетка XIX века користе у индустријској производњи водоника [79]. У постројењима која су постојала, на пример у Канади, Индији, Египту и Норвешкој, водоник је произведен коришћењем електричне енергије из хидроелектрана, чиме је сматран „зеленим“ горивом.

Основна структура АЕВ је једноставна. Састоји се од две металне електроде које су уроњене у течни водени електролит калијум-хидроксида или натријум-хидроксида, при чему су одељци електрода раздвојени порозним гасно-непропусним сепаратором. Како би се обезбедила максимална електрична проводљивост система, радна температура износи од 70 до 90 °C [88].

У алкалном електролизеру, на катода (при рН 14) одиграва се реакција редукције воде:

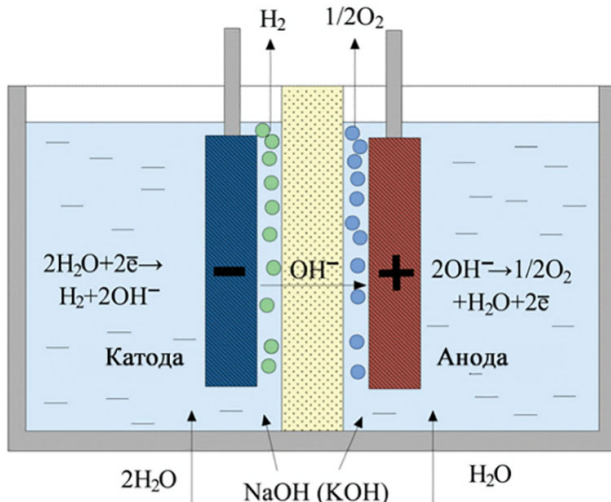


На аноди се одиграва реакција оксидације хидроксилних јона:



АЕВ има своје предности и недостатке. Једна од главних предности је што, захваљујући коришћењу течног алкалног електролита, омогућава употребу јефтинијих катализатора без племенитих метала (нпр. никал или кобалт), што смањује трошкове [89,90].

Међутим, кључни недостатак је стварање мехурова гаса ( $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) током процеса [84]. Они смањују проводљивост електролита, чиме се повећавају оперативни трошкови и пад напона. Поред тога, због порозног сепаратора, постоји ризик од мешања гасова, што угрожава безбедност и смањује чистоћу произведеног гаса [91,92]. Због ових проблема, технологија АЕВ није погодна за рад у условима променљивог оптерећења и тешко се интегрише са обновљивим изворима енергије попут соларних панела или ветрогенератора. Ови проблеми се превазилазе коришћењем модернијих електролизерских ћелија са водонепропусном мембраном, као што су ЕВПИМ и ЕВАИМ [79], слика 6.

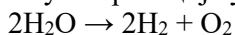


Слика 6. Схематски приказ ћелије за алкалну електролизу [88].

### 2.3.2 Електролизер воде са протонском измењивачком мембраном (ЕВПИМ)

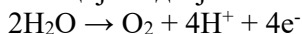
ЕВПИМ електролизери су најефикаснија технологија за електролизу воде. Њихова кључна компонента је јонско-измењивачка мембрана. Састоји се од мембранско-електродног склопа (МЕС), „сендвич“ конструкције од аноде, катоде и танке полимерне мембране (најчешће од политетрафлуороетилена) која проводи водоничне или хидроксилне јоне [79]. Овај дизајн, слика 7, омогућава рад на високим температурама и густинама струје, а с обзиром на то да се користи мембрански електролит, осигурава високу чистоћу произведеног водоника и кисеоника.

Укупна реакција у ЕВПИМ-у (као и у свим ћелијама за електролизу воде) је:

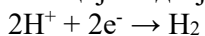


У ЕВПИМ систему реакције на електродама су следеће:

Реакција издвајања кисеоника се одиграва на аноди:

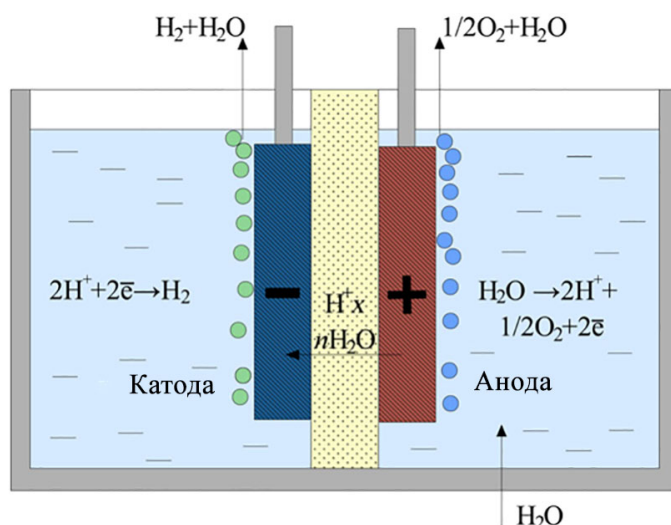


Реакција издвајања водоника се одиграва на катоди:



из киселе средине. Катализатори који се користе у ЕВПИМ су углавном метали платинске групе (МПГ). Рутенијум је један такав МПГ који има високу каталитичку активност у реакцији издвајања  $\text{O}_2$  када је у оксидном облику. Међутим, треба напоменути да електроде на бази рутенијума могу имати слабу стабилност у киселим условима. Најчешће коришћен анодни катализатор је иридијум у количини од  $1,0\text{--}2,0 \text{ mg cm}^{-2}$ , док су платина или паладијум главни катализатори који се користе на катоди. Носачи анодног катализатора су изграђени од сунђерастог титанијума, а катодни од материјала на бази угљеника [79].

Кључне предности ЕВПИМ су висока енергетска ефикасност и могућност брзог прилагођавања променама у ангажованој снази, што га чини идеалним за спајање са обновљивим изворима енергије. Међутим, главни недостатак је висока цена, првенствено због потребе за скупим катализаторима од племенитих метала (попут иридијума и платине) који су неопходни у киселој средини. Такође, дизајн система за уклањање гасова је сложен, што додатно доприноси трошковима и изазовима у производњи.



Слика 7. Схематски приказ ћелије за ЕВПИМ електролизу [88]

### 2.3.3 Електролитичка ћелија са чврстим оксидом (ЕЋЧО)

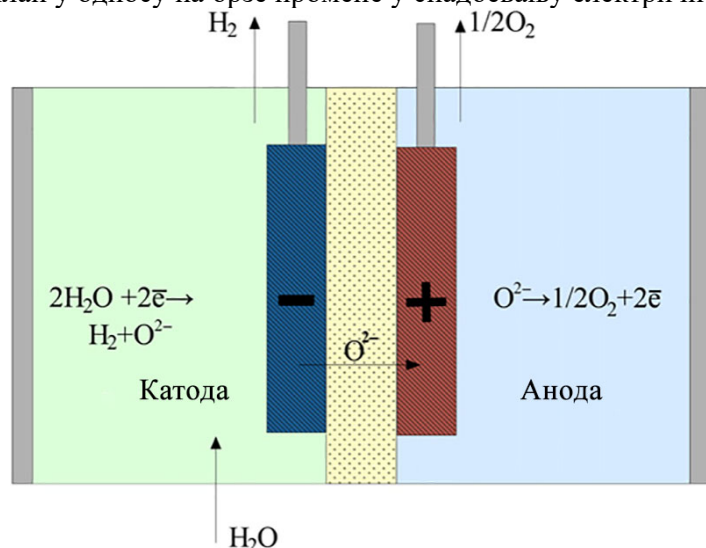
У ЕЋЧО технологији, за електролизу воде користи се керамички материјал (чврсти оксид, нпр. цирконијум стабилизован итријумом - ЦСИ) као електролит и сепаратор. За разлику од других технологија које раде на нижим температурама, ЕЋЧО функционише при веома високим температурама ( $800\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [93–95].

ЕЋЧО функционише тако да се водена пара уводи у катодни одељак, слика 8. На катоди, водена пара се редукује при чему настају водоник и хидроксилни јони. Јоне преноси чврсти електролит до аноде. На аноди се јони рекомбинују и формирају гасовити кисеоник.

ЕЋЧО процес је веома ефикасан, а услед високих радних температура, цео систем је реверзибилан, што значи да може да ради и као горивна ћелија (ел. енергија се производи из

водоника) и као електролизер (производи се водоник уз утрошак ел. енергије). Такође, предност овог процеса је и могућност рада при високим густинама струје. Главни изазови и недостаци ЕҒЧО процеса произилазе из њеног рада на екстремно високим температурама. Високе температуре захтевају употребу скувих и робусних керамичких материјала, а постизање термо-механичке стабилности је велики проблем.

За разлику од других технологија које се могу брзо укључити и искључити, ЕҒЧО-у је потребно одређено време да се загреје до радне температуре. То га чини мање погодним за рад са одрживим изворима енергије, као што су соларна енергија или енергија ветра, зато што није флексибилан у односу на брзе промене у снабдевању електричном енергијом [79].



Слика 8. Схематски приказ ћелије за ЕҒЧО електролизу [88].

#### 2.3.4 Електролизер са проводном керамиком на протонској бази (ЕПКПО)

Код овог типа електролизера водена пара се доводи у анодни одељак, у циљу добијања кисеоника, док се чист водоник генерише на катода. Катода у ЕПКПО-у, као и у ЕҒЧО-у, обично је композитни материјал од никла и оксидног електролита. За разлику од ЕҒЧО-а, водена пара се доводи на аноду, чиме се избегава оксидација и агломерација никла на катода. То резултира производњом чистог водоника на катода.

Главна карактеристика електролизатора са проводном керамиком на протонској бази (ЕПКПО) је та што раде на средњим температурама (око 500 °C), што их чини ефикаснијим од електролизатора ниске температуре, а уједно избегавају екстремне услове рада као код ЕҒЧО-а.

Иако ЕПКПО технологија доноси значајне економске предности, њен развој је спор. Главни разлог томе су технички изазови у производњи танке и стабилне структуре електролита и електрода, као и проблеми са лошим термо-механичким својствима, сличним онима код ЕҒЧО-а [79].

#### 2.4 Електрохемијска реакција издвајања кисеоника (РИК)

РИК представља кључан процес који се одиграва на аноди у електролизи воде и многим индустријским електролитичким применама, укључујући хлор-алкалну индустрију и процесе електросинтезе. РИК у великој мери зависи од стања површине електроде на којој се одиграва. Због своје велике технолошке важности, РИК је током последњих деценија предмет интензивних истраживања.

На чистој металној површини издвајање кисеоника није могуће, већ се процес одвија преко формирања оксидних слојева насталих анодном поларизацијом метала, чија дебљина може варирати у зависности од афинитета кисеоника према металу и механизма раста слоја. У тим условима генеришу се атомски кисеоник или кисеонични интермедијери који су снажно адсорбовани на површини оксида метала. Генерално, енергија везе метал–кисеоник (M–O) мања је од енергије везе O–O у молекулу кисеоника, због чега се атоми кисеоника адсорбовани на металној површини лако рекомбинују у O<sub>2</sub> [96]. Оксидни филмови овог типа означавају се као „електролитички“ пошто настају електрохемијским путем. Њихова дебљина зависи како од хемијске природе метала, тако и од процеса раста, при чему се раст може одвијати и дифузијом атома кисеоника у металну решетку механизмом тзв. размене места елемената.

Племенити метали попут платине и злата показују низак афинитет према кисеонику, па се оксидни филмови на њиховој површини формирају као мономолекуларни слојеви или слојеви дебљине свега неколико молекула. У литератури је утврђена јасна корелација између јачине везе M–O и потенцијала на којем почиње адсорпција кисеоника. Што је веза између метала и кисеоника јача, то је потенцијал адсорпције мање позитиван, што се најјасније уочава на цикличним волтамограмима. Типично, адсорпција кисеоника почиње на анодним потенцијалима нижим од стандардног оксидационог потенцијала метала [97].

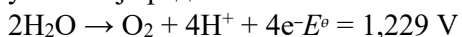
Овај феномен, када се адсорпција кисеоника или других врста јавља на потенцијалима нижим од њихових термодинамичких вредности, познат је као потпотенцијално везивање (од енгл. речи *underpotential deposition*, UPD). Супротно томе, адсорпција кисеоника при потенцијалима већим од равнотежног потенцијала издвајања O<sub>2</sub> означава се као натпотенцијално везивање (од енгл. речи *overpotential deposition*, OPD). Ови процеси имају велики значај не само у електрокатализи издвајања кисеоника, већ и за разумевање адсорпционих механизма са водоником као реактантом и електрохемијског таложења метала [97].

#### 2.4.1 Формирање кисеоника на аноди

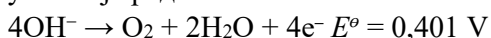
Формирање гасовитог кисеоника из водених раствора на аноди представља најчешћу главну или споредну електродну реакцију у електрохемијским системима [98]. Овај процес има изузетно велики практични значај, јер се јавља у електролитичкој производњи водоника током електролизе воде, при катодном електрохемијском таложењу метала у процесима металуршке хидроекстракције, у поступцима катодне заштите, као и током пуњења метал–ваздух извора енергије.

Реакција издвајања кисеоника укључује пренос четири електрона по молу O<sub>2</sub> и описује се следећим укупним полуреакцијама са стандардним потенцијалима у односу на нормалну водоничну електроду (НВЕ) [97]:

у киселој средини:



у базној средини :



Дакле, молекулски кисеоник настаје из молекула воде у киселом, односно из хидроксидних јона у базном раствору. РИК је каталитички захтевна реакција због формирања високоенергетских интермедијера сложене молекулске структуре у четворостепеном механизму реакције. За разлику од брзе реверзибилне водоничне реакције, реверзибилна

кисеонична реакција у пракси се тешко достиже због споре кинетике. Иако се понекад бележе параметри блиски теоријским равнотежним условима, то је могуће само у дефинисаним срединама високе чистоће [97].

Због сложености реакције, кинетика издвајања кисеоника значајно зависи од природе електродног материјала. Реакција издвајања кисеоника тешко започиње на потенцијалима нижим од равнотежног, 1,4 V (НВЕ), а мерљиве брзине реакције јављају се тек на пренапетостима већим од ~150 mV. При густини струје од 0,1 A cm<sup>-2</sup>, пренапетост износи приближно 0,3 V, док су типичне вредности пренапетости веће од 0,4 V. Ове карактеристике јасно указују на потребу за развојем нових и побољшаних електродних материјала који би омогућили смањење потрошње електричне енергије у електролитичким процесима [97].

Посебну пажњу привукли су оксидни материјали, који захваљујући својој стабилности и каталитичкој активности представљају најперспективније електроде за РИК, и уопштено кисеоничне реакције у разним системима. Добар електрокатализатор треба да се одликује малим Тафеловим нагибом и уз што већу густину струје измене. Међутим, поређење ових параметара често је отежано због разлика у методама припреме електрода и варијација у њиховој специфичној и електрохемијски активној површини [97].

Конвенционалне методе припреме оксидних електрода заснивају се на термичкој разградњи соли метала на погодним подлогама. Поред њих, развијени су и други приступи: реактивно распршивање у виду танких филмова IrO<sub>2</sub>, као и електрохемијско формирање хидратисаних оксидних филмова на Ir и Rh подлогама, који показују високу каталитичку активност и специфичну структуру [99].

Истраживања су показала да су рутенијум-диоксид и никал-кобалт спинел (NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) међу најактивнијим катализаторима за РИК, са Тафеловим нагибом од приближно 40 mV по декади струје. Ипак, њихова примена у агресивним условима (нпр. у 30% КОН на 80 °C) ограничена је растварањем племенитог метала. Са друге стране, оксиди попут IrO<sub>2</sub> показали су већу стабилност и отпорност према екстремним условима, што их чини кључним материјалима за развој напредних и дуготрајних анода [99].

Упркос значајним изазовима, развој стабилних и активних оксидних електрокатализатора остаје један од централних праваца истраживања у области електролизе воде и повезаних електрохемијских технологија, јер директно утиче на енергетску ефикасност и одрживост целокупних процеса.

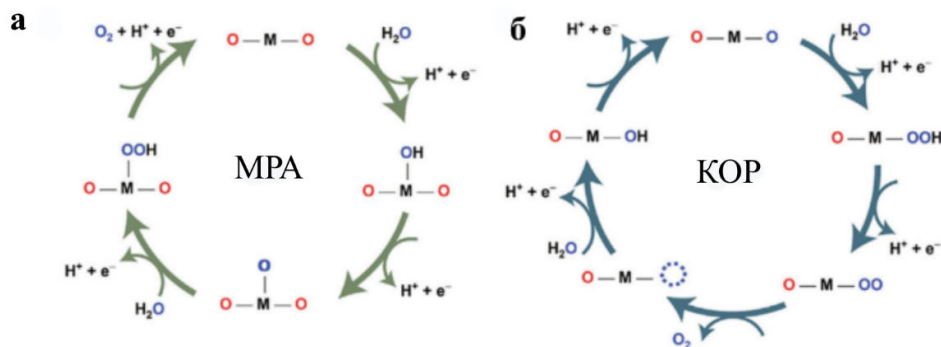
#### 2.4.2 Механизам РИК

Иако се технологије са издвајањем кисеоника разликују по радним условима и материјалима, све деле исти фундаментални изазов, потребу за ефикасном катализом РИК. РИК на аноди представља критичну полу-реакцију у процесу електролизе воде. Управо она представља највећи кинетички отпор и главни је извор губитака енергије у електролизерима, јер захтева значајно већу пренапетост у поређењу са РИВ, што је главни фактор који ограничава укупну ефикасност електролизера. Стога, развој високо ефикасних електрокатализатора, способних да смање кинетичка ограничења, представља кључни научни и инжењерски изазов.

РИК се не може одвијати без формирања слоја металног оксида на површини, чак ни код племенитих метала. Научна истраживања су потврдила да се РИК одвија на *in situ* формираном слоју хидроксида, оксихидроксида или оксида на површини електрокатализатора.

Савремени приступ у дизајнирању катализатора за РИК заснива се на детаљном разумевању механизма реакције. Широко је прихваћено да се РИК одиграва кроз два основна механизма [79]:

- (1) Конвенционални механизам развоја адсорбата (МРА)
- (2) Механизам посредован кисеоником из оксидне решетке (КОР)



Слика 9. Два основна механизма за РИК [100].

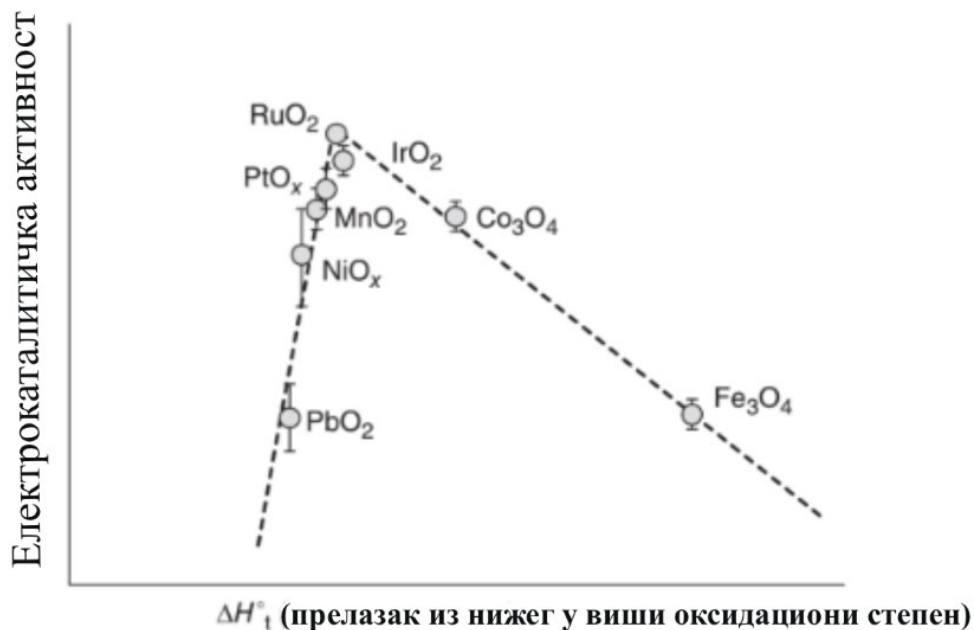
#### 2.4.2.1 Конвенционални механизам издвајања адсорбата (МРА)

МРА је најчешће предлаган модел за објашњење механизма РИК. Према овом механизму, РИК се одвија кроз серију од четири елементарна ступња преноса протона и/или електрона. Реакција започиње на активним металним центрима (М) на површини катализатора, при чему се формирају кључни интермедијери као што су  $M-OH$  и/или  $M-O$ . Рекомбинација до молекуларног кисеоника из ових интермедијера уследила је на два начина:

- Један пут укључује реакцију  $M-O$  са хидроксидним јоном из алкалног раствора, чиме се формира  $M-OOH$  интермедијер, који се затим депротонује уз ослобађање молекула  $O_2$ , истовремено регенеришући активно место на површини катализатора.
- Други, мање вероватан пут, укључује директну рекомбинацију два суседна  $M-O$  интермедијера.

Детаљно разумевање енергије површинске адсорпције ( $\Delta_{ads}H$ ) ових интермедијера кључно је за оптимизацију РИК, будући да она директно утиче на пренапетост. На основу студија на модел-катализаторима, установљена је линеарна корелација између енергија адсорпције интермедијера ( $M-OH$  vs.  $M-OOH$ ), са константним нагибом од 3,2 eV. Овај однос скалирања има значајне импликације, јер поставља теоријски минимум потпотенцијалне криве од 0,37 eV [79].

Кинетика РИК често се објашњава помоћу Сабатјеовог принципа, приказаног у облику „вулканске криве“ дате на слици 10. Према овом принципу, најактивнији катализатори су они који имају оптималну јачину везивања кисеоничних врста – ни превише слабу да би се интермедијери формирали, ни превише јаку да би се кисеоник ослободио. У том контексту, катализатори на бази рутенијум-оксида и иридијум-оксида сматрају се најефикаснијим, јер се налазе на врху ове криве [97].



Слика 10. Вулканска крива за реакцију издвајања кисеоника у односу на промену енталпије преласка из нижег у виши оксид за различите оксиде [101].

## 2.5 Оксиди метала као катализатори за РИК

Катализатори на бази племенитих метала, посебно  $\text{IrO}_2$  и  $\text{RuO}_2$ , имају кључну улогу у РИК захваљујући својој одличној електричној проводљивости и јединственој електронској структури. Теоријска истраживања показала су да оксиди племенитих метала попут  $\text{RuO}_2$  поседују изузетну способност адсорпције кисеоника, при чему енергија везивања кисеоничне врсте ( $\text{O}^*$ ) није ни превише слаба ни превише јака. Ова уравнотежена енергија адсорпције кисеоника на оксидима племенитих метала олакшава ефикасно цепање молекула воде до кисеоника током процеса РИК, чинећи их веома активним катализаторима.

Ипак, њихова склоност ка разградњи током РИК и висока цена значајно ограничавају ширу комерцијалну примену. Због тога су развијене различите стратегије са циљем побољшања њихове специфичне активности и дуготрајне стабилности. Неке од најчешће примењиваних стратегија укључују легирање са другим металима, контролу површине, инжењеринг дефеката, хетероструктурни инжењеринг, наноструктурирање и просторну конфинацију [101].

## 2.6 Електрокатализатори за РИК

Електрокатализатори за РИК могу се поделити у две главне категорије:

- (1) Електрокатализатори на бази племенитих метала,
- (2) Електрокатализатори на бази неплеменитих метала.

### 2.6.1 Електрокатализатори на бази племенитих метала

Оксиди иридијума и рутенијума су најчешће коришћени и представљају "state of the art" материјале, посебно у киселим електролитима, због своје изузетне активности и стабилности. Ипак, њихова висока цена и ограничена стабилност (посебно код рутенијума) представљају значајне недостатке. Истраживања су усмерена на модификацију њиховог састава и структуре ради смањења трошкова и повећања ефикасности.

### 2.6.3 Електрокатализатори на бази неплеменитих метала

Због високе цене племенитих метала, велика пажња је посвећена јефтинијим материјалима. Оксиди и (окси)хидроксиди никла и гвожђа су се показали као веома обећавајући и данас се широко примењују у индустријским размерама, али у алкалној средини [101].

### 2.7 Примењени електродни материјали за електролизу воде

Термички припремљени оксиди тзв. племенитих метала платинске групе спадају међу најбоље електрокатализаторе познате за реакцију издвајања кисеоника из водених раствора [99]. Оксиди племенитих метала користе се у електрохемији од 1960-их [79]. Иридијум-оксид ( $\text{IrO}_2$ ) и рутенијум-оксид ( $\text{RuO}_2$ ) поседују највећу каталитичку активност у киселим растворима, у поређењу са оксидима прелазних метала [79].

#### 2.7.1 Конвенционални оксидни материјали– $\text{TiO}_2$ , $\text{IrO}_2$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$

##### 2.7.1.1 $\text{TiO}_2$ као електрокаталитички материјал

$\text{TiO}_2$  је дуго био препознат као обећавајући фотокатализатор за разлагање воде и третман отпадних вода [102]. Међутим, ниска електрична проводљивост чистог полупроводничког  $\text{TiO}_2$  спречава његову директну употребу за електрокаталитичко разлагање воде [103].

$\text{TiO}_2$  са структуром анатаса може се редуковати на високим температурама помоћу водоника у суб-стехиометријски  $\text{TiO}_{2-x}$ , који показује већу електричну проводљивост (најбоља се постиже формирањем Мањели фаза,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ : нпр.  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  и  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ ) и тако повећати активност за електрокаталитичку оксидацију воде [104,105]. Такође, синтетисане су и проводне стехиометријске  $\text{TiO}_2$  наноцевасте структуре које су или плаве или црне боје [106]. Електронска проводљивост и активност за РИК постигнута са чистим  $\text{TiO}_2$  остаје и даље ограничена за примену у електролизи воде. Повећање проводљивости  $\text{TiO}_2$  постиже се допирањем са кобалтом у траговима [107]. Материјали на бази  $\text{TiO}_2$  су посебно истражени као инертни и проводни носачи за високоактивне катализаторе за РИК [108–111].

##### 2.7.1.2 $\text{IrO}_2$ као електрокаталитички материјал

Иридијум-оксид спада у најважније и најстабилније оксиде прелазних метала који се користе као каталитички материјали за РИК у киселим електролитима. Његова кристална структура рутилног типа обезбеђује високу отпорност према растварању и корозији, што је кључно за дуготрајну стабилност анода за РИК у екстремно агресивним условима рада.

Оксидни филмови иридијума привукли су огромну пажњу у последњој деценији, првенствено због високе електронске проводљивости, релативно ниске пренапетости у повољним реакционим условима, што резултује добром кинетиком РИК [112]. Они су изразито дисперзни и хидрофилне природе, а при потенцијалима изнад  $\sim 1,6$  V (у односу на реверзибилну водоничну электроду, РВЕ) долази до њихове релативно брзе деградације. Структурно, ови филмови се састоје од полимерних ланаца са високом концентрацијом везаних  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [99], па се реакција издвајања кисеоника може најбоље описати као процес који се одвија на активним местима лоцираним не нужно на јасно дефинисаној граници фаза оксид–електролит, већ унутар целе оксидне структуре. Густина струје линеарно расте са дебелином оксидног слоја, што се може повезати са повећањем реалне површине услед изразито порозног карактера оксидних филмова.

Реактивно распршени  $\text{IrO}_2$  филмови, добијени у чистом кисеонику, показали су посебно добре карактеристике. Бени и сарадници [113] идентификовали су их као катализаторе са високом активношћу за РИК у киселим срединама, уз одличну отпорност на корозију. Филмови дебљине од око 3200 Å одржали су стабилну густину струје од приближно 75 mA

$\text{cm}^{-2}$  (геометријска површина) током 18 дана у 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 25 °С, без приметног пропадања оксида [113]. При ниским пренапетостима, густина струје за РИК била је за око два реда величине већа у поређењу са чистим иридијумом. Претпоставља се да се висока каталитичка активност и отпорност на корозију могу приписати аморфној, безводној структури оксида [113]. Међутим, када се загреју изнад 300°C, ови филмови пролазе кроз иреверзибилну транзицију из аморфног у кристалинично стање [99], што доводи до значајног смањења њихове електрокаталитичке активности.

Оптимални услови за синтезу  $\text{IrO}_2$  укључују нитратну калцинацију на око 550 °С, уз масени однос  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$  према  $\text{NaNO}_3$  од 1:20. На тај начин добијени  $\text{IrO}_2$  одликују се високом активношћу за РИК (90  $\text{mA cm}^{-2}$  на 1,5 V у односу на РВЕ), израженом кристалиничношћу (~90%) и великом специфичном површином (126  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) [114].  $\text{IrO}_2$  такође показује високу електрохемијску активност и стабилност. Струјни врхови водоничне области јављају се на потенцијалима негативнијим од 0,4 V у односу на РВЕ, док се при позитивнијим потенцијалима јављају врхови повезани са редокс прелазима  $\text{Ir(III)/Ir(IV)}$  и  $\text{Ir(IV)/Ir(V)}$  [115].

Постоје многе методе за припрему иридијум-оксида, укључујући Адамс методу фузије [116–120], модификовану полиол методу [121,122], сол-гел [123,124], јонско распршивање [125], метал-органску хемијску депозицију из паре [126] и синтетички пут преко сулфатног комплекса [127]. Помоћу ових метода добија се иридијум-оксид који има максималну специфичну активност и са одговарајућом наноструктуром. Неке од ових метода укључују употребу софистициране опреме и сложен процес, што их чини економски неисплативим у процесу производње [128].

Поред наведених метода, у литератури су описане и специфичне хемијске синтезе  $\text{IrO}_2$  наночестица. Оне се могу припремити мокрим хемијским поступцима, нпр. редукијом хлорида метала у етилен-гликолу уз коришћење поливинилпирилоидона (PVP-а) као средства за ограничавање раста и жарењем на ваздуху на 400 °С. Такође, рутилне  $\text{IrO}_2$  честице добијене су синтезом металних Ir честица у органском раствору, након чега су оксидоване на ваздуху. Овакви приступи омогућавају добијање наночестица са контролисаном морфологијом и структуром, што додатно отвара могућности за оптимизацију електрокаталитичких одлика оксида.

Захваљујући овим својствима,  $\text{IrO}_2$  се широко примењује у електролизи воде за добијање водоника, у електрохемијском третману отпадних вода, у регенеративним горивним ћелијама и системима за катодну заштиту метала. Поред тога, електроде са превлакама на бази  $\text{IrO}_2$  често се користе у индустријској електрохемији, где је стабилност катализатора пресудна за континуални процес.

Међутим, главно ограничење примене  $\text{IrO}_2$  је његова висока цена и оскудност иридијума као племенитог метала, што значајно утиче на економску исплативост код великих система. Због тога су бројне студије усмерене ка оптимизацији садржаја  $\text{IrO}_2$  у електродама и проналажењу начина да се његова количина редукује без нарушавања електрокаталитичких одлика.

### 2.7.1.3 $\text{RuO}_2$ као електрокаталитички материјал

Рутенијум, најјефтинији члан породице племенитих метала, има цену која је 30-40 % нижа од цене платине [129]. Материјали на бази рутенијума, захваљујући погодним енергијама везивања реактивних интермеђијера и високој термостабилности, показују значајан потенцијал као катализатор за различите хемијске реакције, укључујући РИК [84,85], РИВ [130], редукију кисеоника [130–132], оксидацију угљен-моноксида [133–135] и друге. Посебна пажња протекле деценије усмерена је на идентификацији ефикасних катализатора за

РИК на бази рутенијума, првенствено RuO<sub>2</sub> [117–119]. Због најпогоднијег ефекта адсорпције/десорпције кисеоника, рутенијум-диоксид се налази близу врха „вулканске криве” међу често коришћеним оксидима и сматра се једним од најбољих катализатора за РИК.

RuO<sub>2</sub> је рутилне структуре и представља најстабилнији оксид рутенијума због своје изузетно ниске пренапетости за многе електрохемијске реакције и одличне електричне проводљивости [136]. У поређењу са IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> често показује бољу каталитичку активност и већу почетну брзину реакције. Његова кристална структура и способност брзе измене сопствених валентних стања омогућавају ефикасну размену електрона током процеса оксидације воде. На температурама изнад ~800 °C показује значајну испарљивост [137] и може се трансформисати у метални рутенијум и кисеоник, као и у испарљиве оксиде RuO<sub>3</sub> и RuO<sub>4</sub> на високим температурама [138,139]. Појединачни кристали RuO<sub>2</sub> показују металну електричну проводљивост реда  $2,5 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  на собној температури.

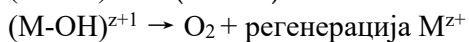
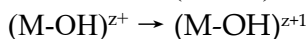
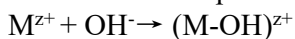
RuO<sub>2</sub> се најчешће испитује у облику танких филмова, самостално или у бинарним мешавинама са оксидима попут TiO<sub>2</sub> или SnO<sub>2</sub>, нанетих на Ta или Ti подлоге. Филмови се добијају термичком декомпозицијом соли RuCl<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (n= 1-3) на температурама  $\geq 350$  °C. Стандардна процедура укључује растварање соли у одговарајућем растварачу, наношење на супстрат, сушење на 50–100 °C и печење на одабраној температури, уз вишеструко наношење слојева док се не постигне жељена дебљина (~2–3 μm; ~2 mg RuO<sub>2</sub>·cm<sup>-2</sup>). Готови филмови садрже одређене количине хлора (~4% при 400 °C), чији садржај опада на већим температурама и углавном се налази на површини филма. Садржај кисеоника на површини нагло расте изнад 400°C, а постоје и докази о присуству виших оксидационих стања Ru<sup>6+</sup> на спољашњим површинама филма [138,139]. Филмови су микрокристалинични, а њихова морфологија зависи од методе припреме, варирајући од микропорозних до релативно компактних структура.

У вези са електричним својствима филмова у литератури се јављају неслагања, али каснија истраживања компактних филмова показују металну проводљивост сличну монокристалима оксида рутенијума [140]. RuO<sub>2</sub> се често примењује и као мешани оксид са TiO<sub>2</sub>, чија је отпорност приближно константна до 70% TiO<sub>2</sub>, док већи садржај TiO<sub>2</sub> повећава отпорност [99].

RuO<sub>2</sub> и RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> електроде показују значајну електрокаталитичку активност за РИК у киселим и базним растворима. Типичне волтаметријске анализе указују на то да су редокс процеси углавном површински, са ограниченим учешћем свих површинских врста рутенијума [99]. Студије Долхофера и сарадника [99] показале су промене оксидационих стања рутенијума од +2 до +6 у опсегу потенцијала од -0,2 до 1,4 V (РВЕ), док је коефицијент дифузије водоничног јона кроз термички припремљен RuO<sub>2</sub> процењен на  $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [99].

Упркос томе, основни недостатак RuO<sub>2</sub> је слаба хемијска и електрохемијска стабилност у киселим срединама. Током анодне поларизације долази до разградње и растварања катализатора, што доводи до наглог смањења активности и скраћења радног века анода [141]. Због тога је његова употреба у чистом облику ограничена и практично неприхватљива за индустријску примену, где се захтева континуирани рад током дугих временских периода. На пример, 90% рутенијума може се растворити након 15 минута електролизе при 1,5 V, док се под истим условима разгради само 30% RuO<sub>2</sub> [142]. Нестабилност се приписује формирању RuO<sub>4</sub> интермедијера, који се ослобађа са електроде и прелази у раствор [143].

Најприхваћенији механизам РИК у алкалним растворима описали су О Грејди и сарадници [99], при чему корак који одређује брзину реакције укључује формирање хидроксилних комплекса Ru и регенерацију активног центра:



Брзина реакције зависи од методе припреме и температуре печења, која утиче на површину и пренос наелектрисања. Рационалан дизајн RuO<sub>2</sub> катализатора, са контролисаном морфологијом, саставом и електронском структуром, представља кључ за повећање стабилности и ефикасности у процесима са РИК [99].

#### 2.7.1.4 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> као електрокаталитички материјал

Иако су многи електрокатализатори на бази прелазних метала недавно показали добру активност за РИВ и РИК у алкалним срединама, чиме доприносе смањењу трошкова алкалне електролизе воде [144,145], њихова стабилност у јако киселим условима и даље представља озбиљан проблем [146]. Међу оксидним катализаторима, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> и њихови чврсти раствори препознати су као најефикаснији материјали за РИК у киселој средини [96,147]. Ипак, њихова широка примена ограничена је због високе цене и мале распрострањености у Земљиној кори, па је потрага за активним, стабилним и економски исплативим катализаторима један од кључних изазова савремене електрокатализе [148].

Због растуће примене анода у уређајима са протонском измењивачком мембраном за производњу водоника [149–151], али и у органској синтези, хидрометалургији и третману отпадних вода [151–155], развијање стабилних катализатора за РИК у киселој средини постало је од пресудне важности. Екстремни услови РИК у киселој средини, које карактеришу спора кинетика процеса и велика концентрација водоничних јона, доводе до великих пренапетости и захтевају електрокатализаторе са изузетном отпорношћу на корозију [144,145]. До данас су материјали на бази иридијума препознати као најпогоднији катализатори, захваљујући великој активности и стабилности [146–148]. Међутим, њихова ограничена доступност и цена успоравају ширу комерцијализацију.

Како би се смањила количина племенитих метала, уз задржавање или побољшање одлика катализатора, модификовани и оплемењени RuO<sub>2</sub> и IrO<sub>2</sub> интензивно су истраживани [156]. Оксиди прелазних метала као што су Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [157,158], SnO<sub>2</sub> [159], TiO<sub>2</sub> [160], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [161], Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [162] и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [163] показали су се као погодни додаци анодним племенитим металима. Смеше са овим оксидима су побољшане проводљивости и морфологије у односу на чисте племените оксиде, чиме се значајно унапређују каталитичка својства [164,165]. Иако је RuO<sub>2</sub> најактивнији катализатор за РИК, он се лако оксидује у RuO<sub>4</sub> при високим потенцијалима, па је слабо стабилан у киселим срединама [166,167]. Због тога су тернарни оксидни катализатори са стабилним оксидима, попут Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, повећане стабилности у односу на чист IrO<sub>2</sub> без нарушавања његове активности [159]. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> сам по себи није активан за РИК, али доприноси бољој дисперзији IrO<sub>2</sub>, повећању броја активних центара и отпорности на ерозију и разградњу.

Аноде са мешовитим металним оксидима нанетим на титанијумску подлогу показале су значајан потенцијал и широку примену у електрохемијској индустрији, укључујући хидрометалургију, производњу бакарне фолије и праха, електродепозицију, катодну заштиту и третман отпадних вода [36,168–171]. Од ових анода се захтева не само висока електрохемијска активност већ и дуготрајна стабилност. Посебно се истиче електрода Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> са молским односом Ir:Ta = 70:30, која је због своје ефикасности нашла примену у бројним областима [35,172,173]. Међутим, у агресивним условима, нарочито при

веома високим густинама струје у киселим срединама, ове електроде могу подлећи превременој деактивацији [174–177]. Деактивација се углавном повезује са електролитичким губитком активних оксида и/или корозијом титанијумске подлоге и формирањем изолаторског слоја  $\text{TiO}_2$  између превлаке и подлоге, услед продора електролита и издвојеног кисеоника кроз пукотине превлаке [178,179].

Посебан изазов у дизајну  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода представља корозија титанијумске подлоге и формирање непроводног  $\text{TiO}_2$  слоја. Као решење, предложена је примена проводних заштитних међуслојева између подлоге и активне превлаке [180–184]. Међу различитим испитиваним материјалима, тантал се показао као нарочито погодан избор за подлогу због своје високе отпорности на корозију и добре проводљивости [185]. Оксиди настали током синтеровања додатно побољшавају адхезију превлаке, што продужава радни век електрода [185]. Ипак, висока цена тантала онемогућава његову ширу примену, па се у пракси користи nanoшење танког Та или субоксидног међуслоја на титанијум. Развијене су бројне методе припреме, укључујући хладно прскање уз присуство гаса [186], плазма имплантацију и депозицију [187], термичку разградњу у инертној атмосфери [188] и електрохемијско таложење из растопа соли [189], које су показале значајно унапређење одлика  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода [164,189,190].

Комбинација  $\text{IrO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  у мешовитим превлакама представља једно од најефикаснијих решења за балансирање стабилности, активности и економичности [148,156,182].  $\text{IrO}_2$  обезбеђује каталитичку активност, док  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  делује као стабилизатор, смањујући укупан садржај скупог иридијума и побољшава отпорност превлаке на корозију и хабање.

## 2.8 Механизам и значај термичке разградње за добијање превлака на анодама за РИК

Метода термичке разградње једињења метала представља једну од најчешће коришћених техника за добијање метал-оксидних превлака и прахова. Суштина поступка огледа се у nanoшењу раствора прекурсорских једињења метала (најчешће нитрата, хлорида, сулфата, ацетата, оксалата, киселина и др.) на одговарајућу проводну подлогу четкањем, распршивањем или потапањем, након чега следи процес контролисаног термичког третмана [191]. Растварач се уклања испаравањем на нижим температурама, док се на повишеним температурама, од 400 до 550 °C, врши разградња прекурсора и формирају се стабилни оксиди на површини супстрата [192].

Током термичке декомпозиције долази до ослобађања гасовитих нус-продуката (нпр.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), што доводи до значајних промена у структури материјала и омогућава добијање оксидних фаза порозне структуре. Када се процес спроводи у оксидационим условима (ваздух или  $\text{O}_2$ ), коначни продукт су одговарајући стабилни метални оксиди [193]. У литератури се састав добијених превлака најчешће рачуна на основу компоненти растворених у почетном раствору за nanoшење, уз претпоставку да долази до потпуне трансформације у оксиде и да је принос депозиције 100% [192]. Ипак, експериментални резултати показују да то није увек случај, због чега је разумевање стварног механизма разградње и квантитативне контроле процеса кључно за постизање стабилних и функционалних превлака.

За добијање мешовитих оксида, попут  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , најчешће се користе хлоридни или нитратни прекурсори иридијума и тантала. Припремљени раствори се наносе на титанијумску подлогу, обично методом премазивања или потапања у више слојева, а затим се сваки слој посебно суши и термички третира на температурама од 350 °C до 550 °C у оксидационој атмосфери. Понављањем циклуса nanoшења и калцинације у слојевима формира се композитна превлака жељеног састава и структуре.

Кључна предност методе је једноставност и могућност fine контроле састава, док недостаци могу укључивати појаву напуклих структура (енг. “mud-crack”) услед издвајања гасовитих производа и термичких напрезања. Температура и време печења пресудно утичу на степен кристаличности, величину честица и порозност добијених слојева. На нижим температурама слојеви остају делимично аморфни, док повишене температуре обезбеђују формирање кристалних оксида, али могу довести до смањења порозности и адхезије превлаке за подлогу.

Ова метода је посебно погодна за припрему анода које се широко примењују у електролизи, електрохемијској деградацији органских загађивача и процесима добијања кисеоника и хлора.

## 2.9 Циљ рада

Циљ ове докторске дисертације је стицање свеобухватног и систематичног разумевања утицаја поступка припреме, састава, структуре, као и оперативних електролитичких услова на електрокаталитичку активност, стабилност и механизме деградације  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  анода намењених реакцији издвајања кисеоника (РИК) у киселим срединама.

Посебан фокус истраживања усмерен је на разјашњавање односа структура–својства–одлике анода, са циљем да се утврди како одређена морфологија превлаке, расподела активних фаза по дубини, површинска и запреминска електрохемијска хомогеност, као и услови електролизе, здружено одређују оперативни радни век и стабилно функционисање анода, нарочито у условима убрзане разградње превлаке (убрзани тест стабилности, УТС).

У оквиру дисертације испитују се динамичке промене електрохемијских карактеристика оксидне превлаке током рада и у разграђеном стању аноде, при различитим густинама струје и концентрацијама електролита, са циљем да се идентификују кључни процеси који доприносе губитку активности, укључујући реакцију издвајања кисеоника и паралелне процесе, као што је електрохемијско растварање иридијума при високим анодним потенцијалима.

Кроз комбиновану примену цикличне и линеарне волтаметрије, електрохемијске импедансне спектроскопије, одређивања и анализе Тафелових нагиба, као и убрзаног теста стабилности (УТС), циљ је да се раздвоје и квантификују кинетички и геометријски доприноси структуре аноде у њеном активном и деактивираним стању. Добијени резултати омогућавају повезивање електрохемијских одговора са физичкохемијским променама у структури превлаке, чиме се пружа дубљи увид у механизме деградације. Посебна пажња посвећена је испитивању аноде која се добија рециклажним поступком индустријских истрошених анода и реактивирањем титанијумске подлоге која представља индустријски отпад из процеса добијања бакарног праха електролизом из киселих раствора. Овим је покривен и аспект одрживог индустријског развоја у оквиру технологија које примењују електролизу воде, пре свега добијања метала и металних превлака, посебно у индустрији хране, добијања „зеленог” водоника у програмима одрживог енергетског развоја, али и процесима заштите материјала од корозије.

Крајњи циљ истраживања је развој поузданог аналитичког и методолошког оквира за разумевање и предвиђање активности за РИК и оперативне стабилности  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  анода, као и допринос дефинисању поузданијих протокола УТС, који омогућавају бољу корелацију састава и структуре оксидне превлаке са лабораторијских испитивања и реалним условима примене. Оваквим приступом дисертација има за циљ да пружи научну основу за будућу оптимизацију састава и смањење садржаја иридијума, као и за развој дуготрајнијих, ефикаснијих и економски оправданијих електрокаталитичких анода.

### 3.0 Коришћене експерименталне технике

#### 3.1 Скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ)

Скенирајући електронски микроскоп (СЕМ) представља кључни инструмент за детаљну карактеризацију површина материјала на микро- и нано-нивоу, омогућавајући посматрање структура које нису видљиве голим оком и често служи као први аналитички алат када оптички микроскоп више не пружа довољно увећање. У овој техници, електрони убрзани високим напонем (обично у опсегу од 0 до 30 kV) фокусирају се на површину узорка, при чему долази до интензивне интеракције између електронског снопа и атома материјала. Као резултат ове интеракције, генеришу се секундарни електрони, повратно распршени електрони и карактеристични X-зраци, који се прикупљају помоћу специјализованих детектора. Сигнали прикупљени детекторима обрађују се и конвертују у дигиталне податке, који се затим визуализују на екрану рачунара, пружајући детаљне информације о микро- и нано-структури површине узорка. Поред морфолошке карактеризације, СЕМ у спрези са енергетски дисперзивним рендгенским спектроскопом (ЕДР) омогућава и микрохемијску анализу површине, чиме се одређује елементални састав делова површине узорка. Развој електронске оптике започео је 1923. године, када је Луј де Брољ открио да електрони поседују таласна својства. Неколико година касније, 1926. године, Ернст Буш је установио да електрони скрећу у магнетном пољу. Први прототип скенирајућег електронског микроскопа (СЕМ) конструисао је 1935. године Макс Кнол у Берлину, чиме је постао пионир ове технике [194]. Компанија Сименс произвела је први комерцијални СЕМ 1965. године, након чега је ова техника нашла широку примену, како у истраживачко-развојним активностима у различитим научним дисциплинама, тако и у индустрији – посебно у производњи чипова у микроелектроници, анализи грешака, биологији, медицини и форензичким истраживањима [194].

СЕМ данас представља основно средство у научним истраживањима, а у ширем смислу спада у групу микроскопских инструмената који се деле на оптичке и електронске. За разлику од оптичких микроскопа који користе светлосно зрачење, електронски микроскопи заснивају се на употреби снопа електрона. Оптички микроскопи били су довољни до одређеног нивоа увећања, али су се показали недовољно ефикасним за проучавање структура при већим увећањима. Из тих разлога развијени су електронски микроскопи, са циљем да задовоље захтеве модерне науке и индустрије.

СЕМ се састоји од три главна дела: оптичке колоне, коморе за узорак и система детектора за формирање слике. Комора са узорком одржава се у вакууму, обично у опсегу од  $10^{-4}$  до  $10^{-7}$  mbar, како би се обезбедила несметана пропација електронског снопа. У оптичкој колони налази се електронски топ, кондензорска и објективна сочива, као и отвори различитих пречника који омогућавају регулацију густине и пречника снопа. Електронски топ представља извор електрона, при чему се користе различите врсте катода. Код првих комерцијалних СЕМ уређаја, као извор су служиле танке жице од волфрама или кристали на бази LaBr<sub>6</sub> и CeBr<sub>6</sub>. Њихова предност је била једноставна примена и могућност рада при нижем вакууму, међутим, у савременим системима овакви извори се ретко користе.

Данас се у модерним СЕМ уређајима најчешће примењују топови са емисијом у јаком електричном пољу (eng. Field Emission Gun – FEG), због високе стабилности, одличне усмерености снопа и могућности постизања боље резолуције и већег увећања. Електрони емитовани из топа убрзавају се према аноди која поседује отворе за усмеравање снопа ка магнетним сочивима, чији је задатак да фокусирају електронски млаз према површини узорка [195].

Када електронски снап доспе на узорак, долази до комплексних интеракција са атомима материјала. Постоје три основна процеса: еластично распршење, нееластично распршење и пролазак без интеракције. За СЕМ технику најзначајнији су ефекти нееластичног распршења. Том приликом настају секундарни електрони, који се прикупљају помоћу детектора

секундарних електрона, а њихов сигнал се процесира и приказује у виду топографске слике површине узорка.

Поред секундарних електрона, значајну улогу имају и повратно распршени електрони (ПРЕ), чији интензитет зависи од атомског броја елемената у узорку, што омогућава контраст у полифазним вишекомпонентним структурама. Нееластичне интеракције доводе и до емисије карактеристичних X-зрака, који се користе за елементалну и хемијску анализу узорка путем ЕДР спектроскопије. Такође, могу настати и Ожеови електрони, што омогућава примену Ожеове спектроскопије за додатну анализу површине.

Једна од кључних предности СЕМ-а у односу на конвенционалне оптичке микроскопе је знатно већа резолуција и дубина фокуса. На пример, при увећању од 1000 $\times$ , дубина фокуса оптичког микроскопа износи око 0,1  $\mu\text{m}$ , док код СЕМ-а она достиже вредности од 30–40  $\mu\text{m}$ , што омогућава детаљну тродимензионалну визуализацију храпавих и сложених површина. Савремени уређаји данас комбинују високу резолуцију, поузданост и напредне функције анализе, чинећи их незаменљивим алатом у истраживањима и развоју савремених материјала.

СЕМ се широко примењује у многим научним и индустријским областима. У биолошким и медицинским истраживањима користи се за проучавање биљних и животињских ткива, микроорганизама, ћелијске морфологије и патолошких промена. У металургији и науци о материјалима омогућава анализу храпавости, топографије, оштећења, фазних трансформација и својстава метала под различитим температурним и механичким условима. У индустрији, примене укључују анализу микроелектронских чипова, контролу квалитета производа, испитивање материјала у авијацији, аутомобилској и војној индустрији. Такође, има веома велики значај у форензици, стоматологији, хемијским истраживањима, док додатна ЕДР функционалност омогућава мапирање хемијског састава узорака и идентификацију присутних елемената.

### 3.2 Фотоелектронска спектроскопија X – зрака (ФЕСЗ)

ФЕСЗ (енг. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) је површинска аналитичка техника заснована на фотоелектричном ефекту, која пружа информације о елементалном саставу, хемијским везама и електронској структури материјала. Овај феномен је први пут приметио 1887. године Хајнрих Херц, док је Алберт Ајнштајн 1905. године дао теоријско објашњење фотоелектричног ефекта, за шта је награђен Нобеловом наградом 1921. године. Идеја да се фотоемисија искористи за аналитичке сврхе појавила се почетком 20. века, а први практични инструменти развијени су тек након Другог светског рата. Кључни допринос развоју технике ФЕСЗ дао је Каи Сигбан са сарадницима на Универзитету у Упсали током 1950. и 1960. година. Они су унапредили спектроскопију електрона високе резолуције, тада познату под називом електронска спектроскопија за хемијску анализу (ЕСКА), (од енгл. речи Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-ESCA), и снимили прве спектре високог квалитета. За овај рад Сигбан је добио Нобелову награду 1981. године, а 1969. године произведен је први комерцијални уређај за рендгенску фотоелектронску спектроскопију (ФЕСЗ), данас познату као XPS [196].

Принцип методе заснива се на бомбардовању површине узорка X-зрацима, најчешће енергија  $\text{AlK}_\alpha$  (1486,7 eV) или  $\text{MgK}_\alpha$  (1253,6 eV). Рендгенско зрачење избија електроне из унутрашњих и спољашњих орбитала атома у површинском слоју материјала. Дубина из које потиче сигнал ограничена је на око 10 nm, док највећи део информације долази из прва 2 nm узорка. Услови ултрависоког вакуума ( $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  mbar) обавезни су како би се спречило распршење електрона на молекулима гаса. Кинетичка енергија избачених електрона мери се помоћу анализатора (најчешће полусферног), а на основу познате енергије упадног X-зрака и радне функције спектрометра израчунава се њихова везивна енергија. Ова енергија зависи од хемијског окружења атома, што омогућава разликовање не само елемената, већ и њихових оксидационих стања и типова хемијских веза.

Основна релација која описује процес фотоемисије гласи:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \Phi \quad (1)$$

где је  $h\nu$  енергија упадног X-зрака,  $E_{\text{b}}$  енергија везе електрона,  $E_{\text{kin}}$  кинетичка енергија избаченог електрона, а  $\Phi$  његов излазни рад.

Спектри ФЕСЗ приказују интензитет детектованих електрона у функцији енергије везивања. Сваки елемент има карактеристичне енергетске нивое, па се на спектру појављују енергетски врхови који одговарају одређеним електронским орбиталама, нпр. O 1s или Cu 2p. Положај врхова омогућава идентификацију елемената, док је њихов интензитет у корелацији са атомским уделом у узорку. Хемијска стања елемената откривају се на основу малих померања (тзв. хемијских помака) положаја врхова. За детаљну анализу користе се спектри високе резолуције, који омогућавају разликовање сличних хемијских окружења и спин-орбиталних дублета. Вредности хемијских помака и релативних интензитета упоређују се са базама података, чиме се добијају квантитативне и квалитативне информације о саставу површине материјала [197].

### 3.3 Рендгенска дифракција (РД)

РД представља једну од кључних аналитичких техника за испитивање кристалне структуре материјала, јер омогућава прецизно одређивање фазног састава и структурних карактеристика различитих, углавном неорганичких, система. Заснива се на интеракцији рендгенских зрака, одређене таласне дужине  $\lambda$  са периодично распоређеним атомским равнима унутар кристалне решетке, при чему се излазни сигнал дифракције зрака јавља под специфичним углом  $\theta$  у складу са Бреговим законом. За дату таласну дужину X-зрака, дифракција ће се јавити само под одређеним угловима, односно максимално интензивно расејавање настаје искључиво када је испуњен специфичан геометријски услов између упадних зрака и положаја кристалних равни. Пошто свака кристална фаза има јединствен скуп дифракционих максимума, РД се сматра поузданом методом за њихову идентификацију и, у одређеним случајевима, квантитативну анализу присутних компоненти.

Техника налази широку примену у анализи археолошких материјала, минералних артефаката и технолошких производа, укључујући керамику, пигменте, стакло, метале и металуршке материјале. Код археолошке керамике, РД је посебно значајан јер омогућава детекцију минерала који чине основну матрицу, природних компоненти, као и новоформираних фаза које настају током термичке обраде материјала. На основу присуства или одсуства одређених минерала могуће је добити информације о температури и другим условима, што омогућава реконструкцију древних производних поступака. Надаље, поређењем минеролошког састава керамичких фрагмената са потенцијалним извориштима глина може се извршити процена порекла сировина и идентификација производних локалитета.

При анализи метала, РД омогућава карактеризацију производа који су склони корозији, разликовање природних и намерно формираних патина, као и идентификацију минералних фаза које настају у различитим корозивним срединама. Подаци добијени овом техником могу се повезати са Пурбеовим дијаграмима, што омогућава разумевање стабилности метала и њихових оксида у одређеним електрохемијским условима и реконструкцију механизма њихове разградње. На сличан начин, РД је применљив у испитивању минеролошког састава шљака и руда, чиме доприноси разумевању древних металуршких процеса и квалитета употребљених сировина.

Пошто је техника РД веома садржајна, тумачење дифрактограма може бити изазовно, посебно код материјала са комплексним фазним саставом, као што су керамике са бројним преклапајућим дифракционим врховима. Због тога се РД често комбинује са другим аналитичким методама, као што су оптичка микроскопија, СЕМ-ЕДС анализа, раманска

спектроскопија или хемијске аналитичке технике као што су рендгенска флуоресценција (на енг. X-ray fluorescence spectroscopy, XRF) и масена спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом (на енг. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). Савремени развој ове методе омогућио је примену микродифракције рендгенских зрака (микро-РД, енг. micro X-ray diffraction) и прашкасте дифракције под малим упадним угловима (енг. grazing incidence powder diffraction), као и употребу преносних уређаја који омогућавају недеструктивну анализу директно на терену или у музејским условима. Поред тога, употреба синхротронског зрачења значајно повећава просторну резолуцију и осетљивост, што додатно проширује применљивост РД у анализи материјала.

Захваљујући комбинацији структурне специфичности, недеструктивности и широког спектра примене, РД представља један од основних алата у савременој науци о материјалима, омогућавајући детаљно разумевање састава, порекла и технолошке историје различитих врста материјала [198]

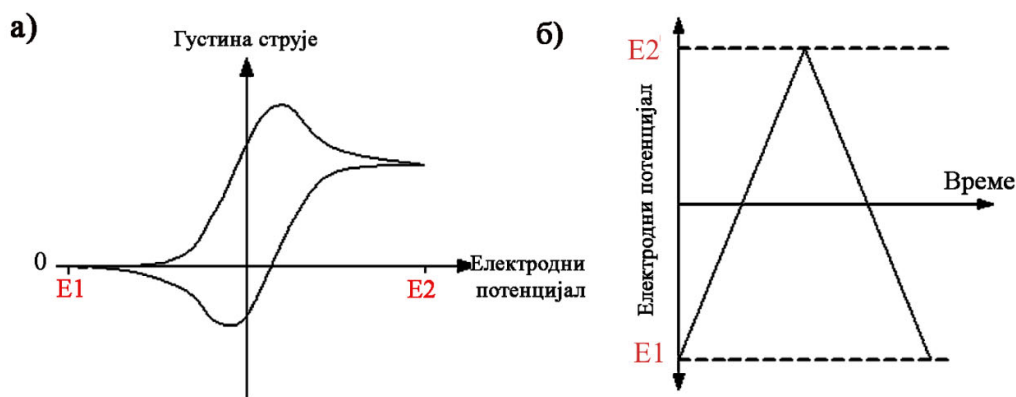
### 3.4 Линеарна и циклична волтаметрија

Волтаметрија је електрохемијска техника у којој се потенцијал радне електроде праволинијски мења са временом, а мери се резултујућа струја. Криве добијене овим мерењима називају се волтамограми. Две најчешће коришћене методе су волтаметрија са линеарном променом потенцијала (ВЛПП) и циклична волтаметрија (ЦВ).

Почетак развоја волтаметријских метода повезује се са радом Ј. Хејровског из 1922. године, који је показао да се праволинијском временском променом потенцијала електроде и мерењем одговарајуће струје могу добити важни подаци о електрохемијском одзиву присутних хемијских врста у раствору. Неколико година касније, Хејровски и Шиката (1925) конструисали су први инструмент за аутоматско регистровање струја–потенцијал ( $I-E$ ) кривих на капљућој живиној електроди, познат као поларограф, који је остао у примени све до 60. година, када живине електроде бивају замењене различитим чврстим електродама. Даљи технички напредак довео је до развоја савремених електроаналитичких техника које се користе до данас [199].

За мерења са линеарном променом потенцијала на чврстим електродама користи се линеарна волтаметрија са променом потенцијала (ВЛПП) (енг. linear sweep voltammetry, LSV), док се циклична волтаметрија (ЦВ) дефинише као техника код које се, након достизања унапред одређеног потенцијала, његова линеарна промена наставља истом брзином ка почетној вредности.

ВЛПП је најстарија волтаметријска техника на стационарним радним електродама, чији принципи потичу из поларографије (метода са капљућом живином електродом). техника ВЛПП заснива се на праволинијској промени потенцијала од почетне вредности ( $E1$ ) до крајње вредности ( $E2$ ) константном брзином ( $v$ ). Погодна је при одређивању потпотенцијала код реакција издвајања кисеоника или водоника, али и Тафеловог нагиба при малим вредностима  $v$  у делу који је кинтички контролисан. У односу на ВЛПП, ЦВ представља њену модификацију и обухвата цикличну праволинијску промену потенцијала електрохемијског система између унапред одређених граница потенцијала, уз мерење струјног одзива [200]. Циклус се може поновити више пута. За повратни пренос наелектрисања, на волтамограму као  $I-E$  кривој се добијају два струјна врха при позитивној и негативној промени потенцијала, редом. ЦВ дакле омогућава идентификацију редокс парова и процену њихове реверзибилности, брзу прелиминарну анализу механизма реакције (да ли је процес дифузионо контролисан или не), адсорпционих феномена и стабилност система кроз вишециклична мерења. На слици 11 илустована је зависност густине струје радне електроде од потенцијала (а) и промена потенцијала са временом (б) при једном циклусу.



Слика 11. Циклични волтамограм (а) и одоварајућа побудна промена потенцијала радне електроде са временом (б).

На основу приказаног цикличног волтамограма (слика 11а) када потенцијал достигне вредност за почетак одређене електрохемијске реакције, долази до наглог пораста струје и формирања струјног врха. Након достизања максимума, струја достиже стационарну вредност при датим условима. У току повратног скенирања региструје се обрнута реакција за повратну реакцију, што резултује формирањем катодног струјног врха. Анодни струјни врх се јавља на позитивнијим потенцијалима у односу на катодни. Ови врхови, са својим густинама струје и потенцијалима, пружају информације о кинетици реакције и дифузионим процесима у електрохемијском систему [201]. Анализом цикличних волтамограма могуће је одредити потенцијал почетка реакције, проценити степен реверзибилности електрохемијског процеса, идентификовати присуство електрохемијских и хемијских корака, као и њихов редослед и ограничења у односу на пренос масе на електродну површину. На основу облика волтамограма, односа између анодне и катодне струје и симетрије врхова, може се квалитативно претпоставити механизам реакције, као и да ли се реакционе врсте налазе у раствору или су адсорбоване на површини електроде [202]. На слици 11б уочава се да се током линеарне промене потенцијала у позитивном правцу од почетног потенцијала  $E1$  до крајњег  $E2$ , добија анодни део цикличног волтамограма са слике 11а. Након достизања  $E2$ , смер промене потенцијала се мења и потенцијал се помера истом брзином назад до  $E1$ , при чему се добија катодни део волтамограма [203]

### 3.5 Електрохемијска импедансна спектроскопија – ЕИС

ЕИС представља комплексну широко примењивану технику за проучавање електрохемијских система, како у фундаменталној, тако и у примењеној електрохемији и науци о материјалима, једнако при равнотежним и стационарним електрохемијским условима [204]. Иако концепт импеданције потиче још из средине 18. века, када је спектроскопија импеданције (СИ) развијена као теоријски приступ за проучавање електричних својстава материјала и њихових међуповршина, тек у последњих неколико деценија ЕИС је постао практичан алат од изузетног значаја за детаљнију анализу електричног одзива. Данас се користи у областима као што су корозија и заштита од корозије, развој полимерних заштитних премаза, проучавање танких оксидних филмова, истраживање проводних полимера, керамике, складиштења енергије, али и у биомедицинским применама, укључујући развој материјала за замену костију и PVDF мембрана за раст ћелија коже [205].

Основни принцип ЕИС заснива се на примени наизменичног (AC) сигнала потенцијала/струје познате мале амплитуде са спектром фреквенције на електрохемијски систем, док се мери амплитуда и фазни померај струјног/потенцијалног одговора. Ови

одговори се региструју као функција фреквенције, чиме се добија фреквентна спектрална анализа импеданције система у широком фреквентном опсегу – од неколико mHz до неколико MHz. Амплитуде улазног сигнала потенцијала су ниске (неколико mV), што омогућава минимизацију шума и очување линеарног стања система [204]. Као резултат, могуће је издвојити појединачне доприносе различитих процеса анализом њихових ефеката на импеданцију у функцији времена или фреквенције, чиме се добијају информације о омским падовима напона, кинетичким и транспортним ограничењима реакције, али и нефарадејским процесима у систему.

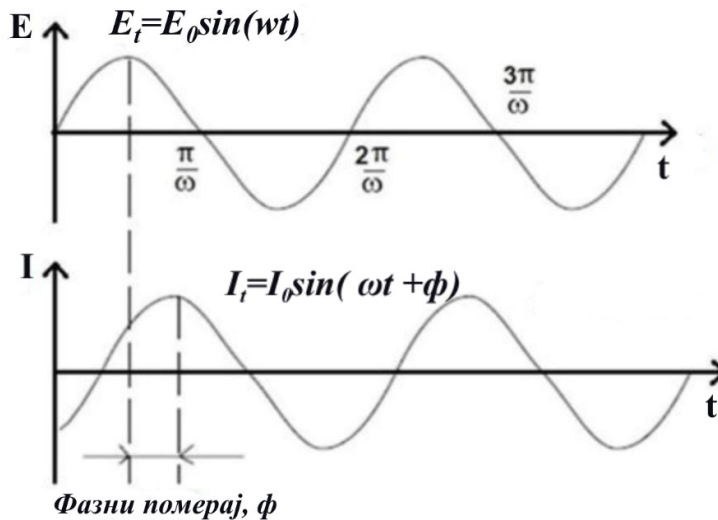
Концепт импеданције, као сложене величине, укључује и амплитудни однос и фазни померај између напона и струје, што омогућава представљање импеданције као комплексног броја. Аналогно акустичној импеданцији, која одражава отпор средине ширењу звука, електрохемијска импеданција описује способност система да се одупре протоку електрона. [205].

Једна од кључних предности ЕИС је могућност моделовања електрохемијског система помоћу еквивалентног електричног кола (ЕЕК), које се састоји од компоненти са дефинисаном везом са физичкохемијским својствима система (отпорника  $R$ , кондензатора  $C$ , индуктивности  $L$ ). Ове компоненте имају физичкохемијско значење – на пример, електрохемијски двојни слој на граници фаза електрода/раствор понаша се електрично као кондензатор ( $C_{dl}$ ), док пренос наелектрисања кроз электроду одговара отпору преноса наелектрисања ( $R_{ct}$ ). Таква анализа омогућава раздвајање доприноса различитих процеса: отпорност раствора, капацитивност двојног слоја, брзину електродних реакција, дифузионе процесе и евентуалне индуктивне ефекте [205].

Ова техника се успешно примењује како за испитивање нефарадејских процеса, тако и фарадејских процеса хетерогене кинетике, реакција које се моделују Батлер–Волмеровом једначином [206,207]. Међутим, интерпретација добијених података може бити захтевна, јер укључује сложену повезаност теоријских основа са експериментално добијеним параметрима. Да би се избегле несигурности и погрешна тумачења, неопходно је успоставити корелацију физичких, хемијских и технолошких параметара са моделом еквивалентног кола кроз примену нумеричких метода.

Захваљујући могућности да пружи фундаментални увид у електрохемијске процесе, а истовремено омогући примену у реалним условима, ЕИС је постао ефикасан алат у модерној електрохемији, науци о материјалима и биомедицини.

Да би се разумело како теорија подржава технику ЕИС, потребно је размотрити два периодична таласа; један представља сигнал струје ( $I$ ), а други је повезан са сигналом потенцијала ( $E$ ). Ови таласи имају временске одлике као што је приказано на слици 12, где оба сигнала синусно осцилују истом фреквенцијом, и узајамно су повезани. Међутим, постоји важан ефекат, а то је константно временско кашњење између два таласа под одређеним углом у зависности од природе процеса који их генерише; то се назива фазни померај ( $\phi$ ) и може да варира од  $0^\circ$  до  $90^\circ$ . Његова јединица је степен ( $^\circ$ ), јер се таласи обично посматрају као вектори у поларном координатном систему или у облику синусне функције. Слика 12 приказује однос између таласа  $E$  и  $I$  уз назнаку фазног помераја. Побудни сигнал као функција времена  $t$  приказује се на следећи начин:



Слика 12. Синусоидални таласни одзив у линеарном систему који показује фазни помак, коришћен за опис електрохемијских реакција на међуповршини [205].

$$E(t) = E_t \sin(\omega t) \quad (2)$$

где је  $E(t)$  потенцијал у тренутку  $t$ ,  $E_0$  амплитуда сигнала, а  $\omega$  угаона фреквенција (изражена у радијанима по секунди). Однос између угаоне фреквенције и фреквенције  $f$  (у херцима) дат је следећом формулом:

$$\omega = 2\pi f \quad (3)$$

Да би се сачувао линеаран одзив електрохемијских система, обично се примењује сигнал потенцијала мале амплитуде од око 5 до 10 mV. Одзивна струја има амплитуду  $I_0$ , како је описано у једначини:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4)$$

Узимајући у обзир периодичне параметре  $E$  и  $I$  као функције угаоне фреквенције, као и фазни померај, могуће је преуредити једначине (2) и (4) тако да добију облик сличан Омовом закону за једносмерну струју. Ова веза омогућава израчунавање импеданције проучаваног система на следећи начин:

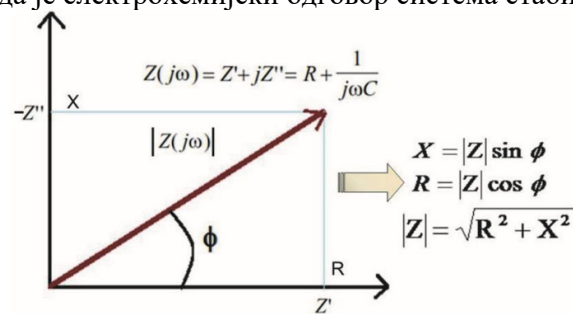
$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = \frac{Z_0 \sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5)$$

Импеданса  $Z$  представља отпорност току струје и дефинише се као однос амплитуде потенцијала и струје. Њену вредност одређују пре свега отпорници и кондензатори (или индуктори), при чему реални део ( $Z'$ , обележава се и као  $Z_{Re}$ ) описује отпор, а имагинарним делом ( $Z''$ , обележава се и као  $Z_{Im}$ ) се карактеришу капацитивни или индуктивни ефекти. Комплексна форма импеданције се изражава преко комплексног броја уз Ојлерове трансформације. Импеданса се може представити векторски у комплексној равни, слика 13 [208]:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (6)$$

Однос између реалног и имагинарног дела импедансе ( $Z'/Z''$ ) назива се фактор губитка,  $\tan\delta$ . Овакав приступ омогућава раздвајање доприноса различитих компоненти кола у фреквентном домену и омогућује физичкохемијску анализу електрохемијских система. За

прецизно извођење мерења ЕИС неопходно је да систем буде стабилан, што је у пракси отежано због спољашњег шума, промена температуре или контаминације. Због тога се мерење мора вршити када је електрохемијски одговор система стабилан [209].



Слика 13. Векторски приказ импеданције у комплексној равни;  $X$  – капацитивна реактанса,  $R$  – отпорност;  $Z'$  – реална компонента,  $Z''$  – имагинарна компонента импеданције [205].

Капацитивна реактанса је величина која означава отпорност кондензатора наизменичној струји. Она зависи од фреквенције и капацитивности и изражава се у омима ( $\Omega$ ), али за разлику од обичног отпора, представља реактивну компоненту (фазично померену у односу на напон).

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (7)$$

Узимајући у обзир однос између амплитуде потенцијала и струје, укупна импеданција се може представити као комплексна величина, што се изражава на следећи начин:

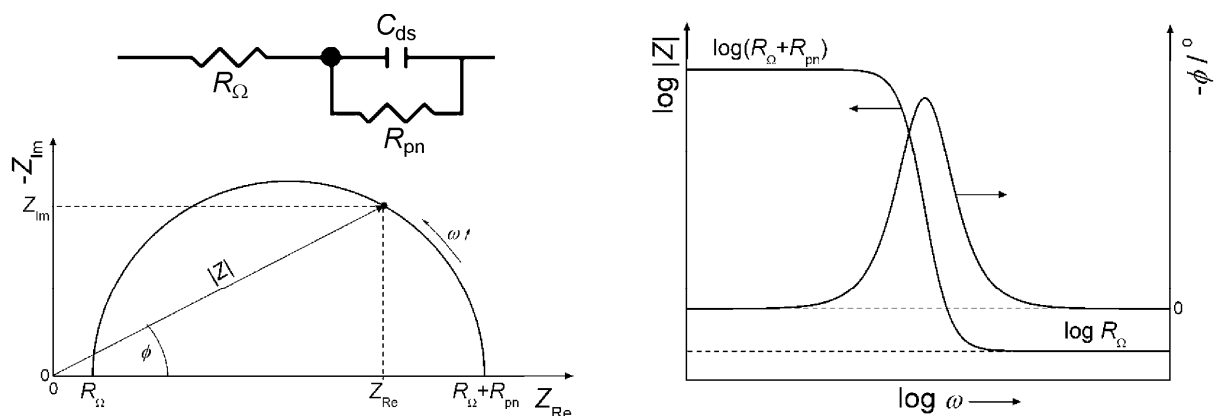
$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (8)$$

У одређеним електрохемијским применама уместо потенцијала може се користити струја као побудни сигнал, при чему се мери одзив потенцијала. Након мерења, добијају се скупови података за потенцијал и струју у функцији времена, што омогућава одређивање импеданције при свакој испитиваној фреквенцији. Резултати се најчешће приказују у виду дијаграма у комплексној равни ( $-Z''$  према  $Z'$ ), где се реални део импеданције приказује спектрално у односу на имагинарни, или Боде дијаграма ( $\log|Z|$  и фазни померај у функцији логаритма фреквенције).

Као што је већ поменуто, подаци ЕИС се најчешће приказују помоћу Боде дијаграма и дијаграма у комплексној равни. Код Боде дијаграма модул импеданције ( $|Z|$ ) и фазни померај ( $\phi$ ) се приказују у зависности од фреквенције. Интерпретација ових података заснива се на еквивалентним електричним колима (ЕЕК), која се састоје од електричних елемената као што су отпорници ( $R$ ), кондензатори ( $C$ ) и индуктивности ( $L$ ), у серијској или паралелој вези, која најприближније описују експерименталне импедансне податке. Ове компоненте одговарају различитим електрохемијским процесима, укључујући пренос наелектрисања, капацитивност двојног слоја, адсорпцију јона, пренос масе, интегритет превлака и отпорност електролита. За разлику од Боде дијаграма, дијаграм у комплексној равни је графички приказ комплексних бројева у Аргандовој равни, где се на хоризонталној оси приказује реални, док се на вертикалној оси налази имагинарни део импеданције, као што се може видети на слици 14(a), за случај паралелне везе отпорника и кондензатора којој на ред претходи отпорност раствора електролита ( $R_\Omega$ , обележава се и као  $R_s$ ).

Бодеов приказ се састоји из два дела: један део приказује фазни померај ( $\phi$ ) између струјног одзива и побудног сигнала потенцијала као функцију логаритма фреквенције ( $\phi = f(\log \omega)$ ), а други део показује однос између логаритма модула импеданције и логаритма фреквенције ( $\log|Z(\omega)| = f(\log \omega)$ ). На тај начин, Боде дијаграм омогућава преглед промене и фазног

помераја и импеданције у зависности од фреквентног опсега, као што се може видети на слици 14(б).



Слика 14. Схематски приказ импеданских дијаграма у комплексној равни и Бодевих дијаграма еквивалентног електричног кола електроде карактерисане присуством Фарадејског процеса [210]

Експериментално добијени подаци о импеданцији се анализирају моделовањем еквивалентним електричним колом. Ово коло представља динамичку структуру система, а његови параметри се одређују нумеричком симулацијом, односно уклапањем методом нелинеарних најмањих квадрата [211,212].

### 3.5.1 Елементи еквивалентног кола у ЕИС анализи

У ЕИС, сложени електрохемијски процеси се могу описати помоћу одговарајућих електричних еквивалентних кола. Ова кола се састоје од основних елемената, као што су отпорници ( $R$ ) и кондензатори ( $C$ ), који се комбинују у серијској или паралелној вези. Отпорници у овим колима описују проводљивост узорка или отпорност преноса наелектрисања, док кондензатори представљају процесе поларизације и капацитивност.

Укупна импеданција еквивалентног кола одређена је вредностима импеданције појединачних елемената и начином њиховог повезивања:

Најчешће коришћени елементи за моделовање, заједно са формулама за израчунавање њихове импеданције, детаљно су описани у литератури. Математичко уклапање експерименталних података у одабрани модел еквивалентног кола, најчешће методом нелинеарних најмањих квадрата, омогућава да се електрохемијски процеси прецизно опишу [209].

#### 3.5.1.1 Отпорник, $R$

Отпорник ( $R$ ) је елемент чија се присутност у приказу импеданције у комплексној равни одражава на вредности реалне осе. На овом дијаграму, чист отпорник је представљен једном тачком на реалној оси, пошто његова импеданција,  $Z$ , нема имагинарну компоненту и једнака је самој вредности отпора ( $Z = R$ ) [209].

У електрохемијској анализи, често се сусрећемо са два кључна типа отпора:

- Отпорност електролита ( $R_e$ ): Ова отпорност описује проток струје кроз електролит, а његова вредност зависи од специфичног отпора раствора електролита ( $\rho$ ) и геометрије ћелије:

$$R_e = \rho d \quad (9)$$

где је  $d$  дебљина електролита, уз јединичну површину електроде.

Отпор који настаје током проласка струје кроз металну электроду означава се као  $R_m$  и представља отпорност метала. Укупна омска отпорност ( $R_\Omega$ ) се у овом случају може приказати као сума отпора електролита и отпора металних електрода и представити помоћу следеће једначине [204]:

$$R_\Omega = R_e + R_m \quad (10)$$

- Отпорност преносу наелектрисања ( $R_{ct}$ ): Представља отпор процесу преноса електрона на граници фаза електрода/електролит, што је кључно за разумевање кинетике реакције. Одређује се као функција која приказује зависност фарадејске густине струје ( $j_F$ ) од примењеног потенцијала ( $E$ ):

$$R_{ct} = \left( \frac{\partial j_F}{\partial E} \right)^{-1} \quad (11)$$

### 3.5.1.2 Капацитивност, $C$

Капацитивност, за разлику од отпорности, изазива фазни померај од  $-90^\circ$ . На дијаграму у комплексној равни капацитивни елемент се испољава у негативном делу имагинарне осе у облику линије паралелној имагинарној осе. Са повећањем фреквенције, вредност имагинарне импеданције опада и тежи нули при бесконачно великим фреквенцијама. Импеданција правог кондензатора је имагинарна и негативна, а описана је изразом [204]:

$$Z_c = -\frac{1}{j\omega C} \quad (12)$$

У моделовању еквивалентних кола електрохемијске ћелије користе се два основна типа капацитивности:

- Капацитивност двојног електричног слоја – формира се на међуфазној граници електрода/електролит, а његова вредност зависи од дебљине слоја и диелектричних својстава међуфазе. Ова капацитивност се дефинише изразом [204]:

$$C_{dl} = \left( \frac{\partial \sigma_M}{\partial E} \right)_{T,p,\mu} \quad (13)$$

где је:

$\sigma_M$  – густина наелектрисања на електроди,

$E$  – пад потенцијала на међуфази,

$T$  – температура,

$p$  – притисак,

$\mu$  – хемијски потенцијал.

- Геометријска капацитивност представља капацитет који се формира између две електроде у електрохемијској ћелији услед њиховог просторног распореда и међусобног растојања. Њена вредност зависи од површине електрода,  $A$ , растојања између њих,  $d$ , и диелектричних својстава средине која их раздваја и може да се прикаже једначином [204]:

$$C_G = \frac{A\epsilon_r\epsilon_0}{d} \quad (14)$$

где је  $\epsilon_r$  релативна електрична пермитивност раствора електролита, а  $\epsilon_0$  електрична пермитивност вакуума.

### 3.5.1.3 Индуктивност, $L$

Индуктивност, слично капацитивности, изазива фазни померај, али за разлику од капацитивности, тај помак износи  $+90^\circ$ . На дијаграму у комплексној равни индуктивни елемент се јавља као линија у позитивном делу имагинарне осе и паралелна је са њом. Појава индуктивног понашања може бити последица неравномерне расподеле струје или грешака у

потенциостатском режиму снимања одзива ЕИС, што указује на могућу неправилност током мерења. Укупна импедансија модела који представља индуктор описана је изразом [209]:

$$Z = j\omega L \quad (15)$$

#### 3.5.1.4 Елемент са константним фазним померајем, ЕКФ

У анализи електрохемијских система, често није довољно користити само класичне електричне компоненте као што су отпорници и кондензатори. Због сложености реалних површина и процеса, класични модели еквивалентних кола не могу у потпуности да опишу добијене експерименталне резултате. Због тога се у моделирању користе напреднији елементи, као што су елемент са константним фазним померајем (ЕКФ) и Варбургов елемент [213,214].

Елемент ЕКФ се уводи као замена за идеалну капацитивност, односно кондензатор, јер омогућава прецизније описивање експерименталних података моделом (прилагођавање). Кључна разлика је у томе што ЕКФ, за разлику од идеалног кондензатора чији је фазни померај тачно  $-90^\circ$ , има константан фазни померај који одступа од ове вредности. На дијаграму у комплексној равни, ЕКФ се јавља као линија са негативном импеданцијом под углом  $-\alpha=90^\circ$  у односу на реалну осу.

Ова капацитивно неидеална карактеристика ЕКФ је кључна јер омогућава моделовање нехомогености површине електрода и неједнаке расподеле наелектросања у електрохемијским експериментима ЕИС. Помоћу ЕКФ, могуће је добити детаљније информације о структури површине електроде. Његова импеданција се смањује са порастом фреквенције, слично кондензатору, а на основу параметара ЕКФ се усклађивањем података еквивалентних модела електричног кола могу израчунати одговарајуће вредности капацитивности ( $C_{dl}$ ). На пример, у случају паралелне везе ЕКФ и  $R$  елемента, може се користити релација коју су развили Сју и Мансфелд за прорачун  $C_{dl}$  [215]:

$$C_{dl} = Y_{dl}(\omega_{max})^{(\alpha-1)} \quad (16)$$

или за редну везу ЕКФ и  $R$ :

$$C_{dl} = [Y_{dl}R^{(1-\alpha)}]^{(\frac{1}{\alpha})} \quad (17)$$

где је  $\omega_{max}$  – вршна фреквенција зависности  $Z_{im} = f(\omega)$ , а  $Y_{dl}$  – адмитанција елемента ЕКФ и  $R_{ct}$  – отпорност преноса наелектрисања.

Варбургов елемент ( $W$ ) представља специфичан елемент који утиче на импедансију електрохемијских система који зависи од параметара процеса једнодимензионе полубесконачне дифузије реактивних честица према површини електроде. У суштини, он описује транспорт масе у електрохемијском систему, што је најизраженије на ниским фреквенцијама на спектру ЕИС.

$W$  се може посматрати као посебан случај елемента ЕКФ, тачније онај ЕКФ за који је  $n=0.5$ , фазни померај  $45^\circ$ .

Уопштено, ефекат дифузије неке врсте А може се изразити преко једначине у којој фигурише Варбургова константа,  $\sigma_A$ . Та константа зависи од неколико кључних фактора, као што су коефицијент дифузије, брзина реакције, концентрација реактивне врсте, густина струје и потенцијала.

Укупна импеданција  $W$  може се математички записати као:

$$Z_{W,A} = \sigma_A(j\omega)^{-\frac{1}{2}} = \frac{\sigma_A}{\omega^{\frac{1}{2}}(1+j)} \quad (18)$$

### 3.5.1.4 Елемент W за случај коначне дифузије

Елемент STWE (од енг. Short Terminus Warburg Element) је специфичан елемент кола који се користи у случајевима када је процес дифузије реактивних врста ограничен на танки слој, чија је дебљина означена са  $\delta$ . Овај елемент се примењује уместо класичног  $W$  како би се адекватно описали системи у којима транспорт масе није полубесконачан, већ се одвија унутар дефинисане дебљине дифузног слоја. У том случају, импеданција се не понаша као она код класичног Варбурговог елемента, већ има другачији математички облик који узима у обзир вредност  $\delta$ . Импеданција елемента STWE може се приказати једначином [216]:

$$Z_{Wstwe} = \frac{R_w \tanh[(jT_w \omega)^\alpha]}{(jT_w \omega)^\alpha} \quad (19)$$

$$T_w = \frac{\delta^2}{D_A} \quad (20)$$

$R_w$  представља Варбургов параметер, док је  $D_A$  ефективни коефицијент дифузије реагујуће врсте А.

## 4.0 Експериментални део

У експерименталном делу ове докторске дисертације детаљно су наведене хемикалије које су коришћене током експеримената, описане методе припреме електрода, као и услови експеримената примењених за њихову карактеризацију. Такође, представљени су експериментални протоколи који су коришћени за испитивање електрохемијске активности и стабилности добијених електрода.

### 4.1 Коришћене хемикалије

Сви експерименти су изведени коришћењем титанијумских плочица високе чистоће (чистоћа 99,9 мас.%) или плочица које потичу од анода истрошених у индустрији производње бакарног праха, који су служили као подлога за израду електрода. У испитивањима су коришћени следећи реагенси аналитичке чистоће, без додатног пречишћавања:

Хексахлоридоиридијумска киселина, хидрат ( $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ , 36,0–44,0 мас. % Ir, Sigma-Aldrich),

Тантал (V)-хлорид ( $\text{TaCl}_5$ ,  $\geq 99$  мас. %, *p.a.* чистоће, Sigma-Aldrich),

Оксална киселина ( $\geq 99$  мас. %, *p.a.* чистоће, Sigma-Aldrich),

Хлороводонична киселина (37 мас. %, AnalaR NORMAPUR® Reag. Ph. Eur., аналитичке чистоће),

Сумпорна киселина ( $\geq 98$  мас. %, AnalaR NORMAPUR®, аналитичке чистоће, VWR Chemicals, UK) и

*n*-бутанол ( $\geq 99,5$  мас. %, *p.a.* чистоће, Sigma-Aldrich).

Свим хемијским реагенсима руковано је према прописаним безбедносним правилима у лабораторији. Дејонизована вода (Di вода, отпорност  $\geq 18,2$  M $\Omega$ ·cm, укупни органски угљеник мањи од 5 ppb, Millipore, Billerica, MA, SAD) коришћена је у свим поступцима испирања и припреме раствора, осим ако није другачије наведено.

### 4.2 Припрема подлоге од титанијума

За потребе експерименталних испитивања, као подлоге за наношење превлака на бази IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> оксидних филмова коришћене су титанијумске плочице различитих димензија. У једној серији експеримената, у којима је испитиван квалитет превлаке настао реактивацијом отпадних индустријских анода примењеним рециклажним поступком (описан у наредном пасусу) коришћене су плочице димензија 3×15 cm, које потичу од анода истрошених у индустрији производње бакарног праха, са дебљином од 3 mm. У другој серији експеримената којима је испитан утицај припреме подлоге и концентрације раствора сумпорне киселине на електрохемијске одлике превлаке, коришћене су плочице димензија 3×3 cm, од комерцијалног титанијума дебљине 3 mm.

#### 4.2.1 Припрема плочица од комерцијалног титанијума

Поступак је обухватао нешто другачији приступ. Ови супстрати су најпре механички полирани коришћењем абразивних папира на бази силицијум-карбида (SiC), са гранулацијама од 200 до 1000, ради постизања уједначене површине. Након полирања, уследило је хемијско нагризање потапањем у кључалу 10% оксалну киселину, али у краћем трајању од 20 min, са циљем уклањања површинских оксида и побољшања адхезије превлаке. После нагризања, плочице су одмах испиране потапањем у трајању од 5 min, при чему је средство за испирање зависило од експерименталне групе: неке плочице су испране дејонизованом водом, док су друге испиране етанолом. Након чишћења и припреме оба типа Ti плочица, на њима је формирана оксидна превлака.

Припремљена су четири узорка која су се разликовала у поступку нагризања и испирања титанијумске подлоге:

П1 (Полирани Ti): Комерцијално чисти титанијум механички је полиран SiC абразивним папирима до гранулације 1000, и послужио је као референтни узорак.

П2 (нагрижен-неиспран): Титанијум је нагризан у кључалој 10% оксалној киселини током 20 min, без накнадног испирања.

П3 (нагрижен-испран Di водом): Титанијум нагризан у кључалој 10% оксалној киселини током 20 min, након чега је испран у дејонизованој води 5 min.

П4 (нагрижен-испран етанолом): Титанијум нагризан у кључалој 10% оксалној киселини током 20 min, након чега је испран у етанолу 5 min.

#### 4.2.2 Рециклажни поступак за припрему отпадних индустријских подлога

Поступак се састојао од механичког чишћења пескарењем ради обезбеђивања уједначене храпавости површине и скидања преосталих делова истрошене превлаке. Након тога, плочице су одмашћене у ацетону, испране у дејонизованој води, а затим хемијски нагризане у 10% кључалој оксалној киселини у трајању од 2 h. Циљ овог корака био је уклањање површинског слоја титанијум-диоксида (TiO<sub>2</sub>) и стварање подлоге са уједначеном храпавошћу, погодном за боље пријањање каталитичке превлаке.

#### 4.3 Формирање каталитичке превлаке

У истраживању су коришћене титанијумске плочице двеју различитих димензија као подлоге на којима се формира каталитичка превлака. Поступци припреме подлоге и наношења превлака прилагођени су за сваку димензију.

##### (а) Формирање превлаке на плочицама П1–П4

Смеша прекурсора за наношење на припремљене подлоге П1–П4 добијена је растварањем 119 mg H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> xH<sub>2</sub>O и 26.5 mg TaCl<sub>5</sub> у 1 mL растварача, што даје молски однос Ir:Ta од 75:25. Као растварач је коришћен или чисти *n*-бутанол или мешавина која је садржала 80 запр. % *n*-бутанола и 20 запр. % концентроване HCl (37 мас. %).

Добијена смеша је хомогенизована ултразвучном сондом током 5 min непосредно пре наношења. За израду електрода, по 40 µl смеше нането је методом накапавања на сваку титанијумску подлогу, у осам слојева. Након сваког наношења, узорци су сушени на 100 °C у лабораторијској сушници током 5 min, а затим жарени у високотемпературној пећи на 500 °C у ваздуху током 15 min.

Овај циклус наношења-сушења-жарења поновљен је шест пута за сваки узорак. Последњи корак био је завршно жарење након осмог слоја на 500 °C у трајању од 2 h како би се постигло потпуно формирање оксида и стабилност филма. Укупна номинална количина формираног мешовитог оксида износила је приближно 1 mg·cm<sup>-2</sup>.

На основу процедуре припреме подлоге и састава растварача, добијене су четири варијанте електрода, означене као А, Б, Ц и Д:

Електрода А: Подлога П1; прекурсори растворени у чистом *n*-butanolu.

Електрода Б: Подлога П2; прекурсори растворени у чистом *n*-butanolu.

Електрода Ц: Подлога ПЗ; прекурсори растворени у мешавини *n*-бутанола и HCl (80:20 запр.%).

Електрода Д: Подлога П4; прекурсори растворени у мешавини *n*-бутанола и HCl (80:20 запр.%).

#### (б) Формирање превлаке на рециклираној подлози

Након припреме подлоге, приступило се формирању каталитичке превлаке. Раствор прекурсора је припремљен растварањем  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{TaCl}_5$  у *n*-бутанолу укупне молске концентрације растворених супстанци од 0,2 М, при чему је молски однос иридијума (Ir) и тантала (Ta) био 75:25.

Добијена смеша је у слојевима нанета на припремљени Ti супстрат методом накапавања. Превлака је формирана од четири приближно једнака слоја. Након наношења, сваки слој је сушен на 50 °C (5 мин), потом на 100 °C (5 мин), и на крају жарен у пећи на 500 °C у трајању од 15 минута. Финално жарење обављено је на 500 °C у трајању од 2 h, а укупна количина нанетог оксида износила је приближно 1 mg/cm<sup>2</sup>. Комплетан поступак припреме схематски је илустрован на слици 15.

### 4.4 Карактеризација морфолошког и елементарног састава узорака

#### 4.4.1. СЕМ

Анализе помоћу скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ) спроведене су коришћењем двојног система FEI Helios Nanolab 650, који је радио у режимима секундарних електрона (СЕ) и повратно расејаних електрона (ПРЕ). Енергетски дисперзивна спектроскопија X-зрака (ЕДС) изведена је на Oxford Instruments AZtec систему, опремљеном детектором X-Max SDD са активном површином од 50 mm<sup>2</sup>. СЕМ је коришћен при напону од 10 kV и радној удаљености од 5 mm. Режим СЕ је примењен за добијање слике високе резолуције која пружа информације о морфологији површине и топографским карактеристикама, док је ПРЕ режим, осетљив на контраст атомских бројева, коришћен за анализу површинске нехомогености у атомском саставу.

#### 4.4.2. ФЕСЗ

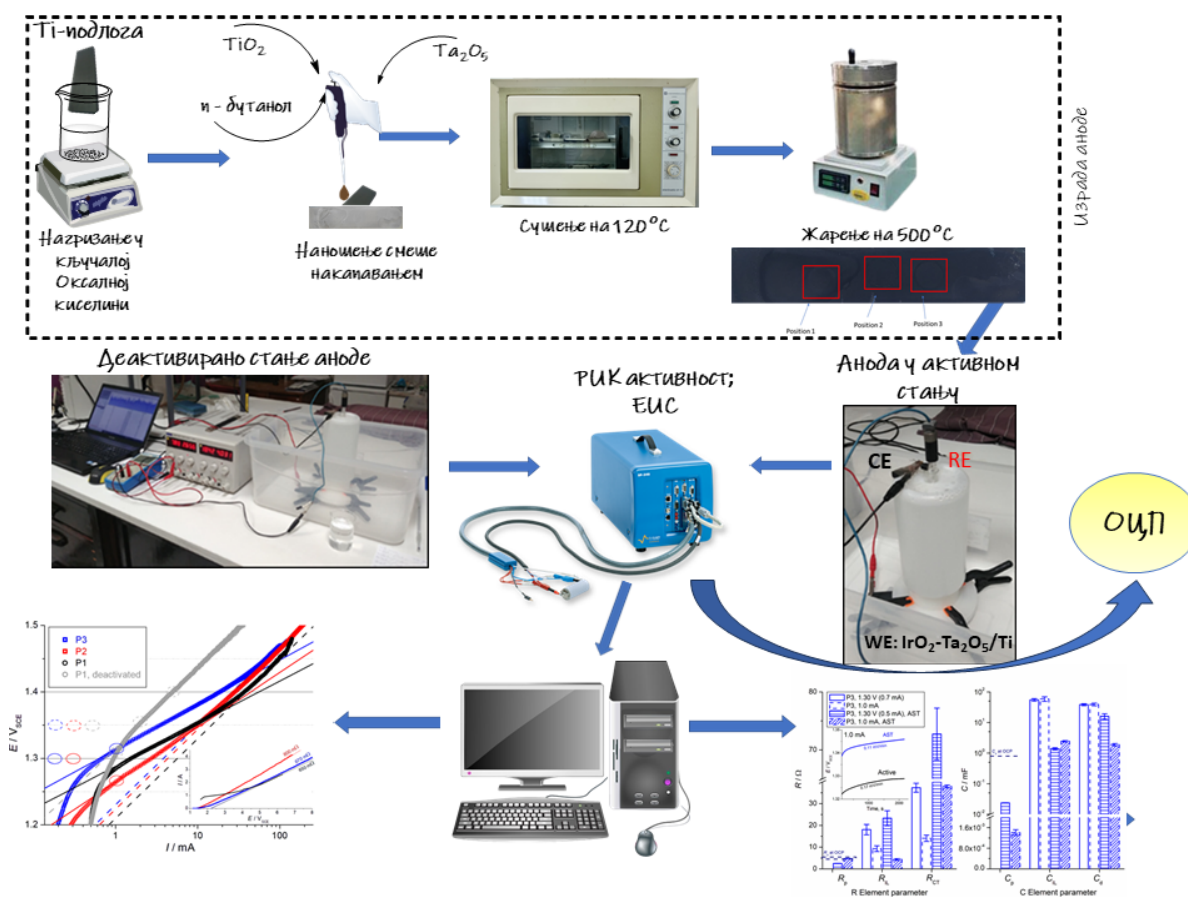
Хемијски састав површине узорака карактерисан је коришћењем фотоелектронске спектроскопије (ФЕСЗ) на инструменту Genesis (Ulvac-PHI, Japan), опремљеном монохроматским извором зрачења AlK $\alpha$  (енергија фотона = 1486,6 eV). ФЕСЗ мерења су обухватила 5–10 nm дебљине превлаке уз њену површину. Спектри високе резолуције прикупљени су коришћењем хемисферног анализатора енергије електрона, који је радио при енергији пролаза од 27 eV и укупној енергетској резолуцији од приближно 0,6 eV. Анализирана површина имала је дијаметар од 100  $\mu\text{m}$ , а прецизност калибрације енергије везе је била  $\pm 0,3$  eV. Анализа слојева по дубини превлаке је вршена Ar<sup>+</sup>-јонским распршивањем (енергија 1 keV) са површине од 3 $\times$ 3 mm<sup>2</sup>, са брзином распршивања од приближно 1,0 или 2,0 nm $\cdot$ min<sup>-1</sup>. Овај приступ је омогућио детаљно испитивање расподеле елемената и хемијских стања у зависности од дубине продора кроз површински слој превлаке. Прикупљени ФЕСЗ подаци пружили су кључне информације о хемијском саставу и оксидационим стањима атомских компоненти превлаке у површинском слоју, што је од суштинског значаја за разјашњење геометријске расподеле електрокаталитичких својстава испитиваних превлака и промена у саставу током рада анода под дефинисаним условима.

#### 4.4.3 РД

Кристална структура узорака је анализирана рендгенском дифракцијом (РД) помоћу дифрактометра Rigaku Ultima IV (Rigaku, Токио, Јапан) опремљеног Ni-филтрираним Cu K $\alpha$  зрачењем. Дифракциони узорци су прикупљани у Браге–Брентано геометрији у опсегу 2 $\theta$  од 20° до 80° при брзини скенирања од 1°min<sup>-1</sup>. Идентификација фаза је извршена коришћењем софтверског пакета PDXL2 у комбинацији са Crystallography Open Database (COD).

#### 4.5. Електрохемијска мерења

Мерења су вршена у електрохемијској ћелији израђеној од полиетилена високе густине, са помоћном електродом од платине и засићеном каломеловом електродом (ЗКЕ) као референтном електродом смештеном у одељак са Лугиновом капиларом. Сви потенцијали наведени у овом раду исказани су у односу на ЗКЕ. Експерименти су извођени у воденом раствору сумпорне киселине (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), концентрације од 2,50 до 30,0 %, . Мерења су вршена на собној температури од 20 до 25 °C, осим у случају тестова стабилности, где је стационарна температура електролита износила 48 °C.



Слика 15. Синтеза, електрохемијска мерења и анализа формираних превлака [39].

#### 4.5.1 Мерења за потребе испитивања електрода А-Д

Електрохемијска карактеризација спроведена је на потенциостату Biologic SP-300. Радна површина електроде износила је 1.54 cm<sup>2</sup>, док је површина помоћне електроде била 20 cm<sup>2</sup>.

- Линеарна волтаметрија (ЛВ) вршена је брзином скенирања од 2 mVs<sup>-1</sup>, у опсегу потенцијала 0,9 – 1,8 V у односу на ЗКЕ. Техником ЛВ је такође испитано и понашање анода при екстремној поларизацији до 10 V.

- Циклична волтаметрија (ЦВ) је снимљена брзином промене потенцијала од  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , у опсегу потенцијала од  $-0,35$  до  $1,4 \text{ V}$  у односу на ЗКЕ.
- мерења ЕИС су спроведена потенциостатски на  $1,35 \text{ V}$ , у  $10\%$  раствору сумпорне киселине применом синусног сигнала ефективне (енг. Root-mean-square) амплитуде од  $10 \text{ mV}$  у фреквентном опсегу од  $100 \text{ kHz}$  до  $10 \text{ mHz}$ . Добијени импедансни спектри су фитовани еквивалентним електричним колима коришћењем ZView софтвера у демнстрационој верзији 3.2б.
- Убрзани тест стабилности (УТС) је спроведен у  $1 \text{ L}$  раствора сумпорне киселине различитих концентрација ( $10, 15, 20$  и  $30 \%$ ), при константној температури од  $48 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тест је изведен у галваностатским условима при константној густини струје од  $2 \text{ A cm}^{-2}$  у двоелектродној конфигурацији, користећи DC напајање (Aim-TTI MX100QP-S2). Платинска жица служила је као катода, док су се електроде са оксидном превлаком користиле као аноде. Крај радног века електроде дефинисан је као тачка у којој напон ћелије пређе  $11 \text{ V}$ , што одговара порасту напона за приближно  $2\text{--}3 \text{ V}$  у односу на номинални радни напон.

#### 4.5.2 Мерења за испитивање равномерности електрохемијских одлика превлаке

Карактеризација електрода припремљених на подлогама од отпадних индустријских анода обављена је на три насумично одабране позиције на површини ради одређивања униформности превлаке. Мерења су вршена у истој ћелији и на истом уређају како је наведено у одељку 4.5.1.

- Потентиодинамичка поларизација вршена је брзином скенирања од  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Циклична волтаметрија (CV) снимљена је унутар опсега потенцијала стабилности воде, брзином скенирања од  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .
- Мерења ЕИС су спроведена потенциостатски применом наведеног синусног сигнала (одељак 4.5.1) око потенцијала отвореног кола, у фреквентном опсегу од  $1 \text{ MHz}$  до  $10 \text{ mHz}$ . Добијени подаци су фитовани под наведеним условима (одељак 4.5.1).
- УТС је спроведен под галваностатским условима, са густином струје од  $2,0$  или  $3,0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Радна површина електроде износила је  $1,33 \text{ cm}^2$ , док је површина помоћне електроде била  $20 \text{ cm}^2$ . Установљено је да је животни век електроде приближно  $100 \text{ h}$  на свим насумично одабраним деловима површине аноде, а крај радног века је дефинисан као пораст напона за око  $50\%$  у односу на почетни напон од приближно  $6,5 \text{ V}$ .

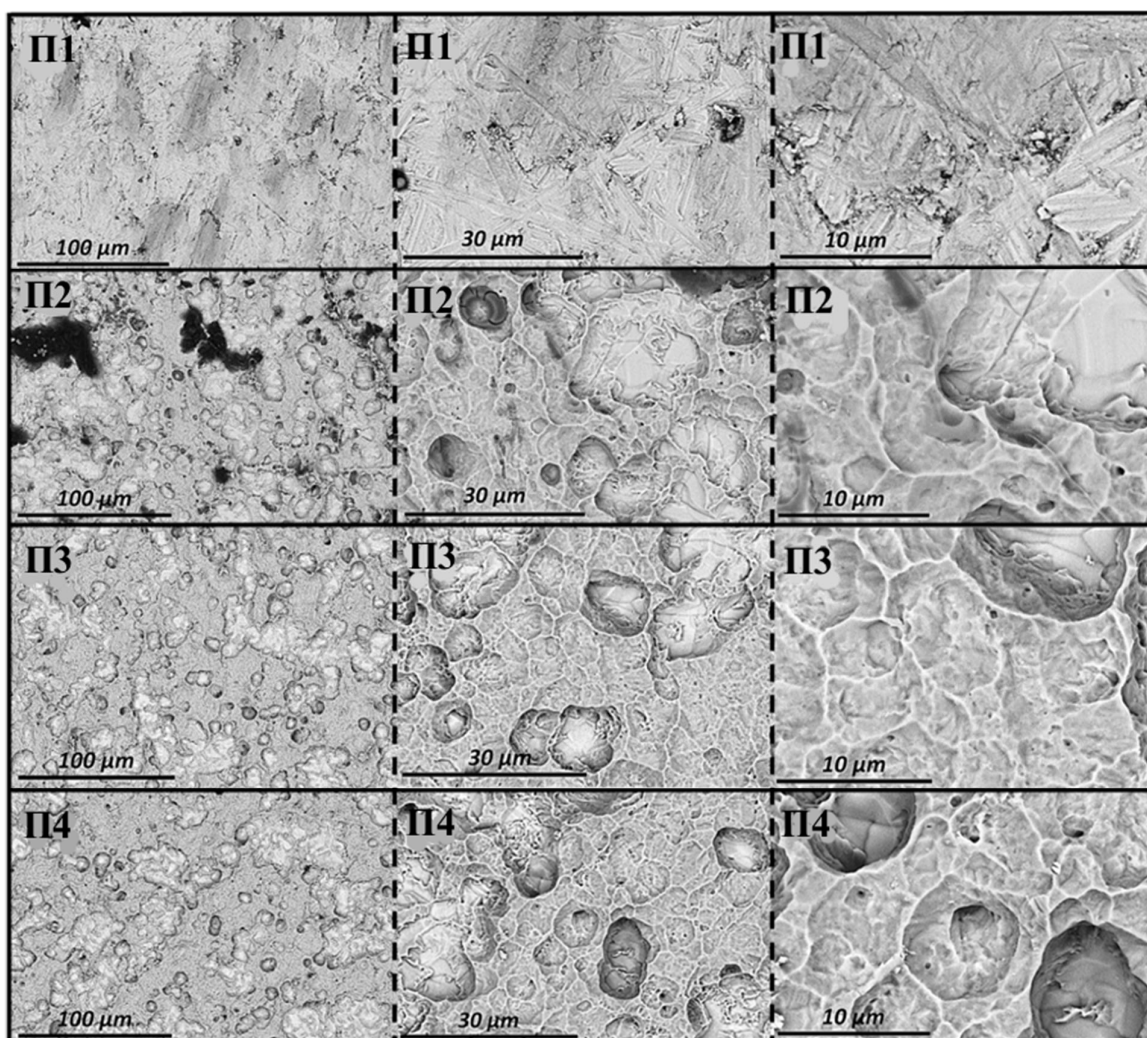
Сва електрохемијска мерења су у случају испитивања утицаја концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$  обављена су на електроди Д у опсегу концентрација од  $2,50$  до  $30,0 \%$ .

## 5.0 Резултати и дискусија

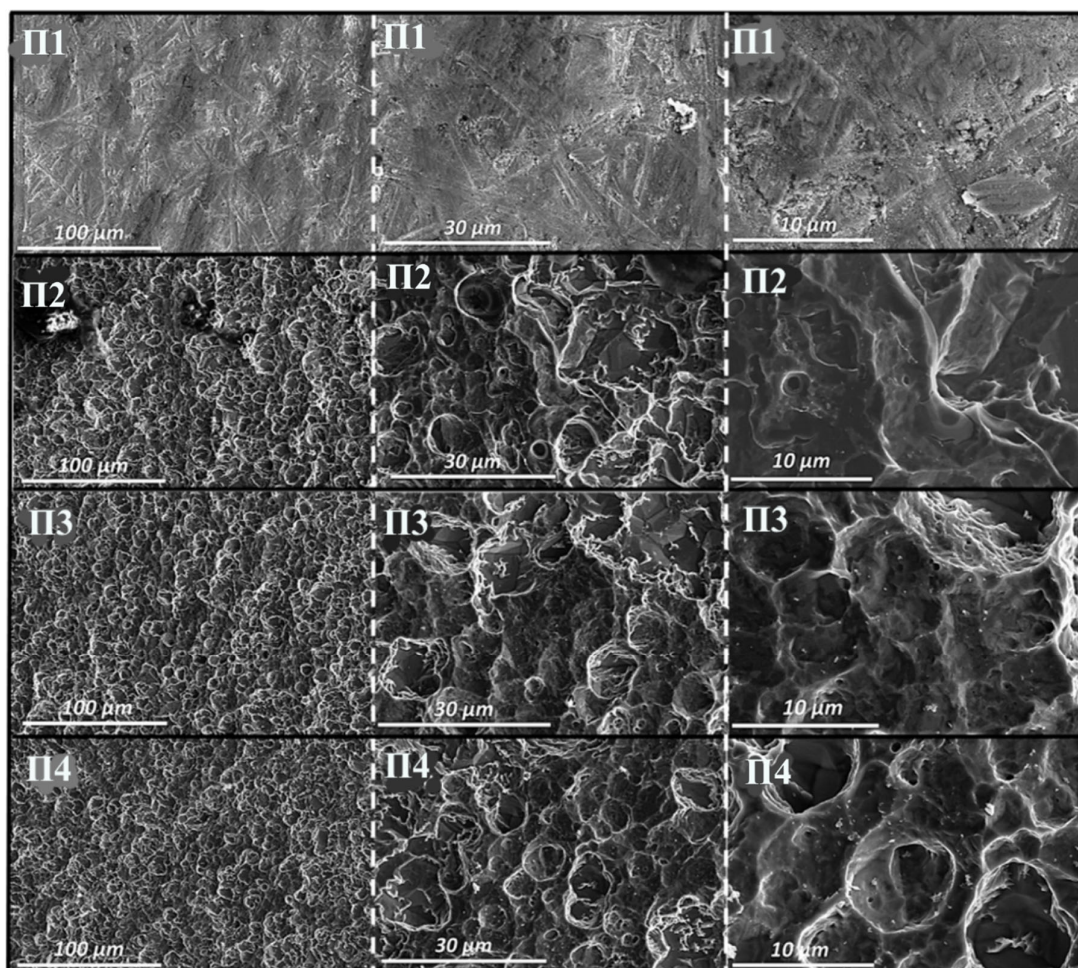
### 5.1 Испитивање морфологије и састава анодних подлога и превлака

#### 5.1.1 Морфологија површине титанијумских супстрата подвргнутих различитим протоколима претретмана (П1–П4)

СЕМ снимци добијени у режиму повратно расутих електрона (ПРЕ) и секундарних електрона (СЕ), слике 16 и 17, редом, показују да је површина узорка П1 најравномернија и да је делимично карактерише појава бразда услед механичке обраде. Након нагризања у кључалом 10% раствору оксалне киселине, сви претретирани узорци (П2–П4) показују сличну површинску морфологију са повећаном храпавошћу у односу на П1 и појавом заобљених зрна. Узорци П2 и П3 показују топографску хетерогеност при мањим увећањима, са више уочљивим избочинама насталих нагризањем. На већим увећањима, ове текстурално избочене области се састоје од густо збијених, заобљених зрна са јасно дефинисаним границама зрна.



Слика 16. Снимци СЕМ-ПРЕ титанијумских подлога након различитих хемијских претретмана: П1 – механички брушени Тi; након брушења: П2 – Тi нагризен у оксалној киселини без накнадног испирања; П3 – Тi нагризен у оксалној киселини уз накнадно испирање дејонизованом водом; П4 – Тi нагризен у оксалној киселини и испиран етанолом.



Слика 17. Снимци СЕМ-СЕ титанијумских подлога након различитих хемијских претретмана: П1 – механички брушени Ti; након брушења: П2 – Ti нагрizen у оксалној киселини без накнадног испирања; П3 – Ti нагрizen у оксалној киселини уз накнадно испирање дејонизованом водом; П4 – Ti нагрizen у оксалној киселини и испиран етанолом.

Анализа помоћу енергетски дисперзивне рендгенске спектроскопије (ЕДС) показала је значајно смањење површинског садржаја кисеоника након нагрizaња оксалном киселином и накнадног испирања у дејонизованој води (П3) или етанолу (П4), са измереним вредностима од 10,6 ат. % и испод границе детекције, редом (табела 1). Насупрот томе, повећани садржаји кисеоника уочени су на механички полираном титанијуму и узорцима нагрizenим оксалном киселином без испирања (П1 и П2, редом). Ови резултати указују да испирање етанолом узорка П4 ефикасније уклања заостале површинске кисеоничне компоненте (табела 1) и доводи до формирања ултратанког слоја  $TiO_2$ , испод границе детекције примењене методе ЕДС.

Табела 1. ЕДС анализа предтретираних Ti узорака П1–П4 и IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода произведених синтезним методама А–Д. Напон електронског зрака је био 10 kV.

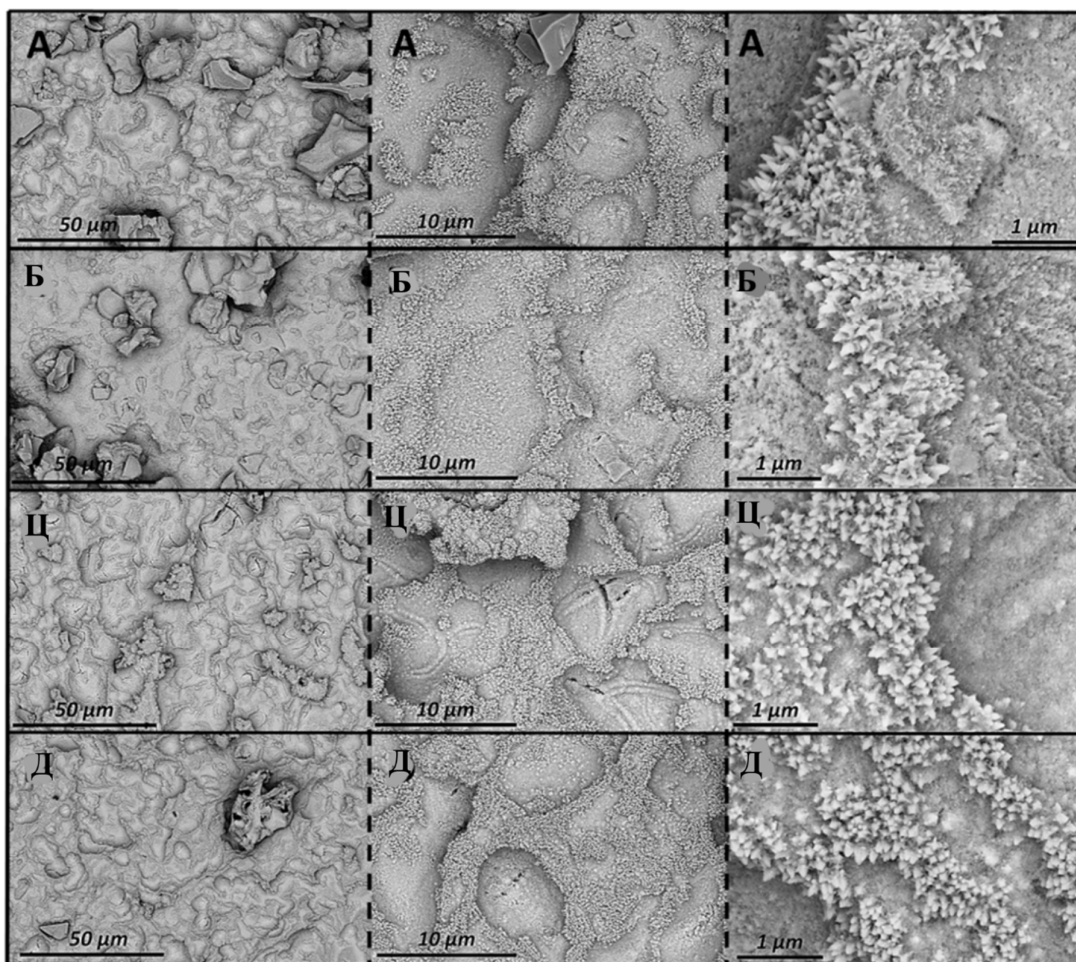
	<b>O</b> (at%)	<b>Ti</b> (at%)	<b>Ir</b> (at%)	<b>Ta</b> (at%)	<b>Cl</b> (at%)
<b>П1</b>	69.3	30.7	/	/	/
<b>П2</b>	68.8	31.2	/	/	/
<b>П3</b>	10.63	89.16	/	/	/
<b>П4</b>	/	100	/	/	/

	<b>O</b> (at%)	<b>Ti</b> (at%)	<b>Ir</b> (at%)	<b>Ta</b> (at%)	<b>Cl</b> (at%)
<b>А</b>	51.5	14.6	26.5	4.2	3.1
<b>Б</b>	50.6	12.9	27.9	4.8	3.9
<b>Ц</b>	50.1	14.7	27.9	4.0	3.4
<b>Д</b>	50.9	13.0	27.7	4.6	3.9

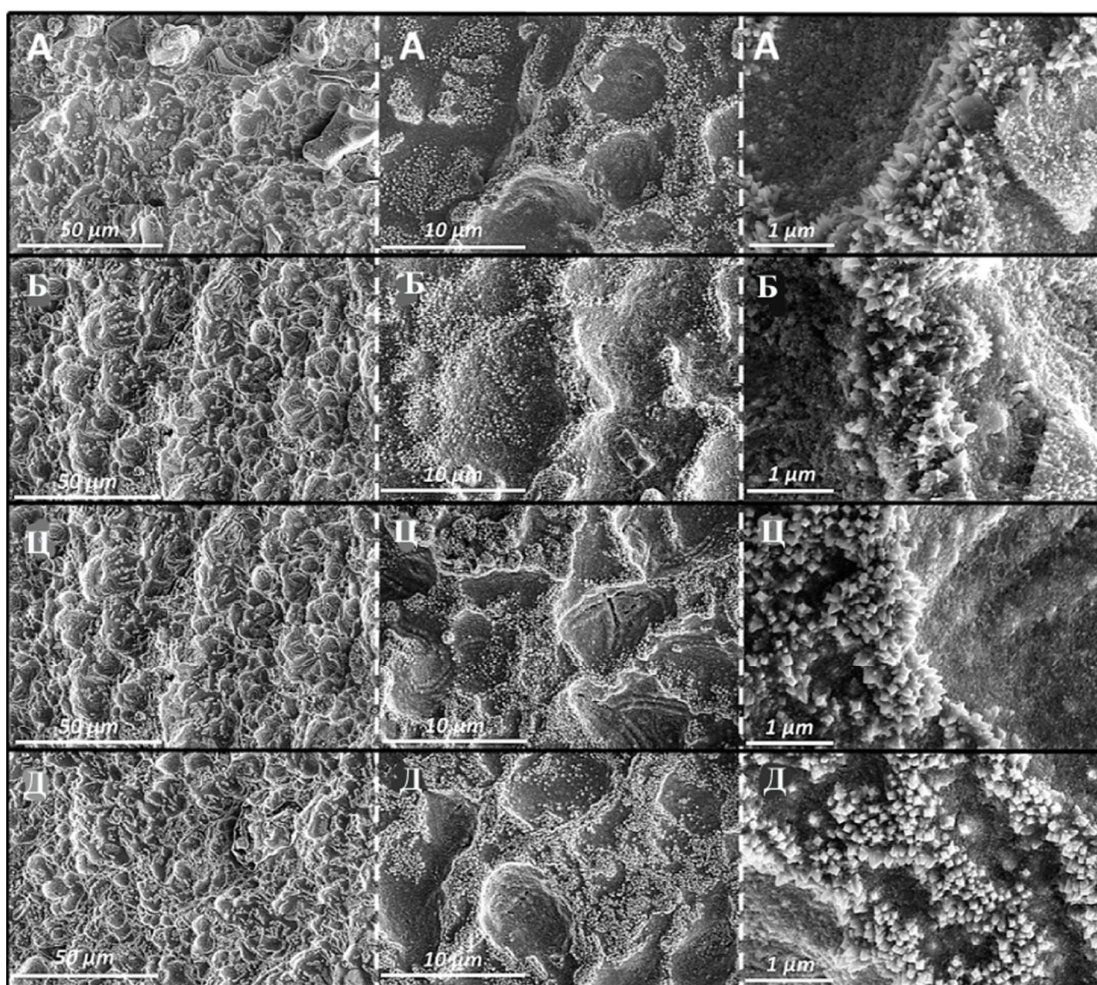
### 5.1.2 Морфологија површине IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> каталитичких превлака

СЕМ снимци показују да све електроде (А–Д) поседују сличне површинске карактеристике са незнатним разликама (слике 18 и 19). Светлије тачкасте области, које се углавном налазе унутар удубљења на површини претходно третираних супстрата (П2–П4), приписују се IrO<sub>2</sub> кристалним честицама које су се преференцијално нуклеисале у тим регионима. При већим увећањима уочава се смањење величине кристалних честица код електроде С, док електрода Д показује најмање кристалне честице у серији, што је повезано са повећаном густином њиховог броја. Овај тренд се вероватно може објаснити додатком HCl током припреме прекурсора, који је могао утицати на кинетику нуклеације и раст кристала. IrO<sub>2</sub> кристалне честице генерално имају величине у опсегу од 50 до 100 nm.

Важно је напоменути да на електродама А, Б и Д нису уочене видљиве пукотине нити поре, што указује на компактну и превлаку без дефеката. Супротно томе, електрода Ц показује изражене пукотине налик обрасцима испуцале земље („mud-crack“), што указује на локално скупљање или напрслине изазване напрезањем током фазе сушења или термичког третмана. Снимци у режиму ПРЕ за електроде А–Д, слика 18, потврдили су ове налазе, уз наглашени контраст између топографских карактеристика и састава. При мањим увећањима уочене су суптилне структурне разлике које се манифестују кроз варијације у нијансама сиве, што одражава хетерогеност у саставу. На већим увећањима видљиве су дискретне, острвима сличне области окружене густо збијеним IrO<sub>2</sub> кристалним честицама. Запажено је да су та „острва“ мањих димензија код електрода Ц и Д, уз пропорционално већу површину покривену ситним IrO<sub>2</sub> кристалним честицама. Код електроде Ц, острвима сличне области јасно показују порозност типа „mud-crack“, што додатно потврђује морфолошку нестабилност карактеристичну за овај узорак.

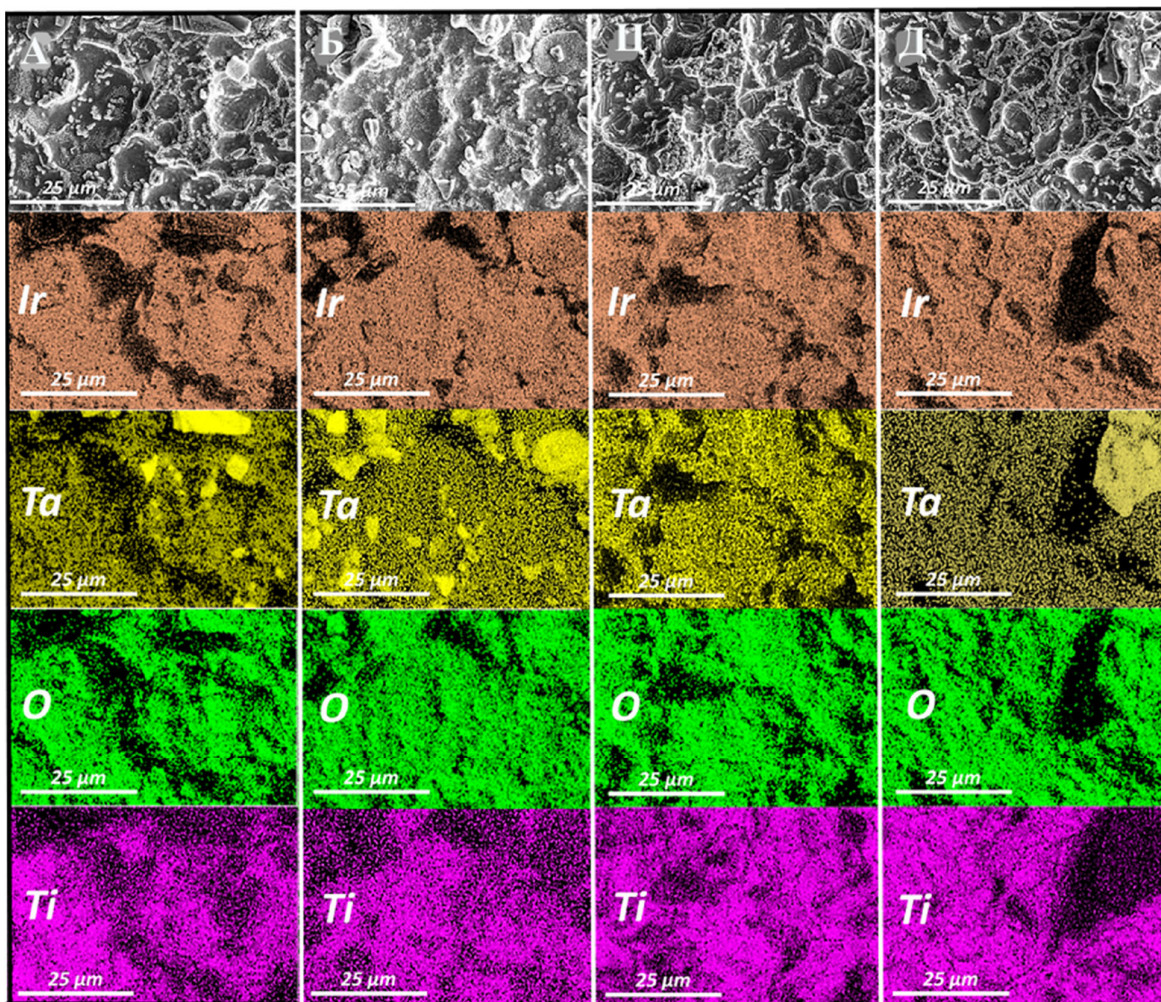


Слика 18. Сликe СЕМ-ПРЕ електрода IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> произведених различитим методама синтезе А-Д на различитим подлогама.



Слика 19. Сlike СЕМ-СЕ електрода  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  произведених различитим методама синтезе А-Д на различитим подлогама, при растућем увећању са лева на десно.

Анализа помоћу енергетски дисперзивне рендгенске спектроскопије (ЕДС)  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода добијених различитим синтезама (А-Д) показала је сличан елементални састав код свих узорака, табела 2. Садржај кисеоника кретао се од 50,0 до 51,0 ат.%, титанијума од 13,0 до 14,0 ат.%, иридијума од 26,5 до 27,9 ат.%, тантала од 4,0 до 4,9 ат.%, а хлора од 3,1 до 3,9 ат.%. Мапирање елемената помоћу ЕДС за електроде А-Д (слика 20) потврдило је релативно равномерну површинску расподелу иридијума, тантала и кисеоника. Иридијум показује хомогену и доминантну присутност у свим узорцима. Насупрот томе, тантал показује нешто мању хомогеност површинске расподеле, услед ограничене растворљивости  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  формираног хидролизом  $\text{TaCl}_5$  током процеса формирања смеше за наношење. Значајан степен агломерације  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  уочен је код електрода А и Б у поређењу са електродама Ц и Д, што потврђују локализоване области са повећаним интензитетом сигнала за тантал. Присуство кисеоника у мапама је у складу са формирањем мешовитих оксидних фаза, док детекција титанијума потиче првенствено од подлоге, који је делимично изложен због непотпуног прекривања и присуства танких слојева  $\text{TiO}_2$ .



Слика 20. ЕДС мапирање СЕМ слика електрода  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  произведених различитим методама синтезе А-Д.

## 5.2 Карактеризација анодне подлоге и превлаке помоћу рендгенске фотоелектронске спектроскопије (ФЕСЗ)

Анализе ФЕСЗ су спроведене како би се одредио елементални састав (ат. %) површинског слоја узорака дебљине 5–10 nm. Поред тога, извршено је ФЕСЗ профилисање по дубини превлаке уклањањем материјала снопом јона аргона уз брзину уклањања од  $1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , како би се пратила промена састава са дубином и тиме проценила дебљина  $\text{TiO}_2$  слоја формираног након различитих корака предтретмана подлога, као и дебљина  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  каталитичког слоја након наношења. Одговарајући резултати су сажети у табели 2 и илустровани на сликама 21–24.

Површински састав претходно третираних титанијумских подлога (узорци П1–П4) открио је присуство Ti, O и C у значајним концентрацијама, уз мале количине N (слика 21, табела 3). Откривени угљеник приписује се случајној контаминацији површине. Међу свим узорцима, П1 (механички брушени Ti) показао је највећи садржај угљеника на површини. Након хемијског нагризања у кључалој оксалној киселини без накнадног испирања (узорак П2), садржај угљеника се смањило, уз повећање нивоа Ti и O. Ово указује на делимично уклањање површинских контаминаната и формирање оксида; међутим, изостанак испирања вероватно је довео до присуства заостале оксалне киселине и органских фрагмената на површини, доприносећи релативно дебљем  $\text{TiO}_2$  слоју богатом  $\text{TiO}_2$  наночестицама формираним током нагризања.

Накнадно испирање хемијски нагризених узорака дејонизованом водом (П3) и етанолом (П4) резултирало је даљим смањењем површинског угљеника, до 48,1 и 39,3 ат.%, редом. Ови налази указују на то да испирање додатно чисти површину. Израженије смањење садржаја кисеоника код узорка П4 у односу на П3 сугерише да етанол ефикасније уклања заосталу оксалну киселину и смањује брзину спонтане површинске оксидације. Овај закључак је поткрепљен повећаним садржајем Ti код П4 у поређењу са П3. Такође, на површинама П3 и П4 нису детектовани Na или Ca, што потврђује ефикасно уклањање претходно уведених контаминаната испирањем након нагривања.

Након наношења каталитичког IrO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> слоја (електроде А–Д), површински састав је углавном садржао C, O, Ir, Ta и Cl (слика 21, табела 2). Угљеник је присутан на свим електродама, вероватно због контаминације из околине. Кисеоник је конзистентно детектован и потиче од термичке декомпозиције Ir и Ta прекурсора до IrO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Азот није присутан на површини превлаке, мада може бити присутан испод каталитичког слоја, на граници између превлаке и Ti подлоге. Хлор је детектован на површини у концентрацијама од 1,6 до 2,7 ат.%, а потиче од прекурсорских једињења, H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, TaCl<sub>5</sub> и HCl. Иридијум је равномерно присутан на површинама електрода са уделима 23–24 ат.%, односно нешто нижим код узорка Б, 18,9 ат.%. Тантал је присутан у значајним количинама на површинама електрода А и Б (2,7 и 7,4 ат.%, редом), док је само у траговима нађен на електродама Ц и Д (0,2 и 0,3 ат.%, редом), што се приписује присуству HCl у смеши за наношење. HCl олакшава миграцију Ta врста према међуслоју током наношења, доводећи до обогаћења Ir на површини, док се Ta помера дубље у превлаку.

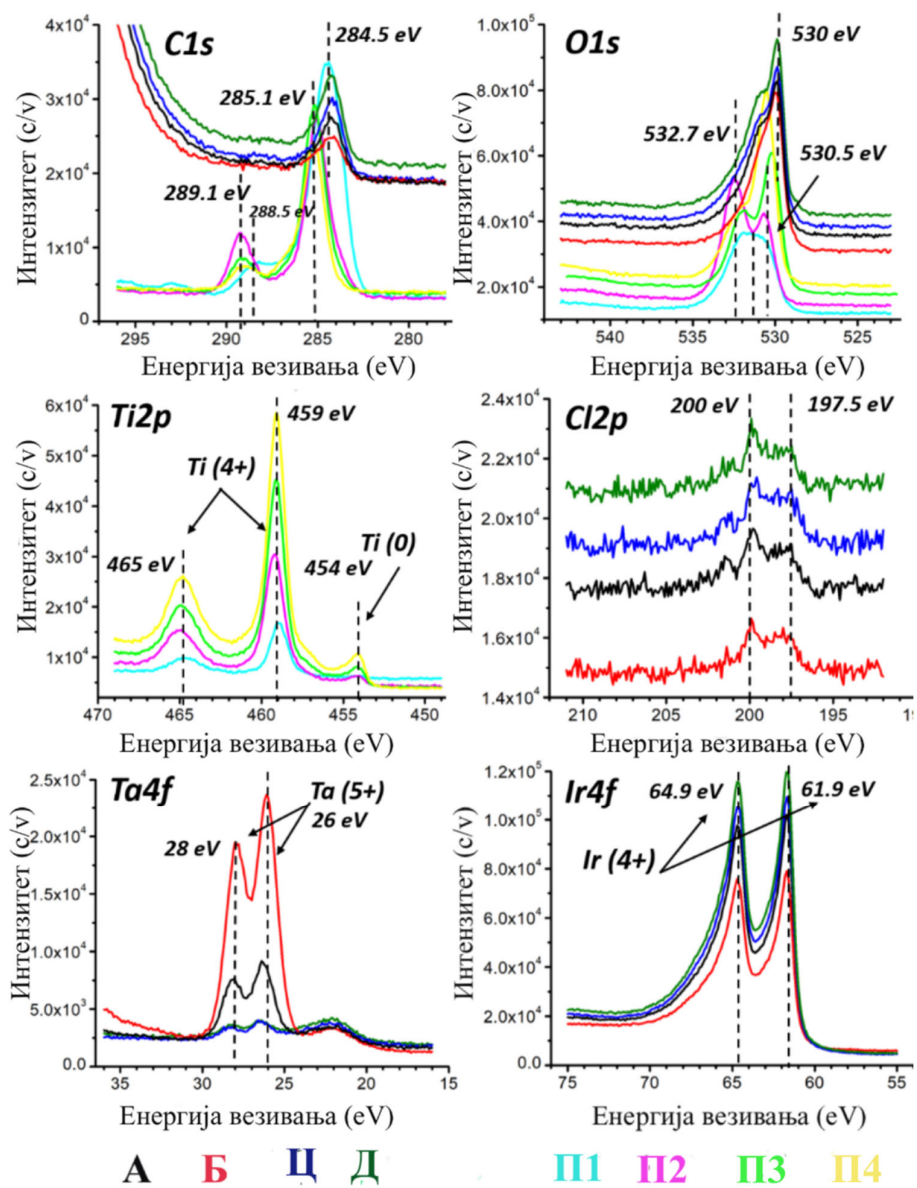
Спектар O 1s механички брушеног титанијума (П1) показује широк, асиметричан врх центриран око 531,5 eV, што указује на присуство више врста кисеоника на површини. Деконволуција овог сигнала открива три компоненте: доминантни врх на 530,5 eV који се приписује кисеонику у кристалној решетки (O<sup>2-</sup>) у TiO<sub>2</sub>, секундарни врх на 531,2 eV повезан са хидроксилним групама на површини и/или кисеоничним ваканцијама у оксиду и додатни врх на вишој енергији, 532,6 eV, који може да одговара физички адсорбованој води или једињењима са C–O везом, што указује на извесну контаминацију угљеником. Код хемијски предтретираног узорка П2 (оксална киселина) O 1s спектар приказује два оштра врха: 530,5 eV (кисеоник у кристалној решетки TiO<sub>2</sub>) и 532,7 eV (кисеоник у карбоксилној групи од оксалата и физички адсорбованој води). Узорак П3 (испирање дејонизованом водом) показује два врха: 530,0 eV (кисеоник у кристалној решетки TiO<sub>2</sub>) и 532,0 eV (претежно физички адсорбована вода). Кисеоник везан за угљеник највероватније није присутан пошто је други врх померен ка мањим енергијама у односу на онај регистрован код узорака П1 и П2. Узорак П4 (испиран етанолом) показује доминантни врх на 530,5 eV (кисеоник у кристалној решетки TiO<sub>2</sub>) са значајно већим интензитетом у односу на П3. Минорни превој на 532,5 eV указује на остатке физички адсорбоване воде и киселине. O 1s спектри електрода А–Д (IrO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) су слични: изражени врх на ~530,0 eV (кисеоник у кристалној решетки у мешовитим оксидима) уз превој на ~531,5 eV (кисеоник у нестохиометријским оксидима или у површинским хидроксилним групама); превој је најизраженији код електроде Д.

Спектри Ti 2p високе резолуције за узорке П1–П4 показују три врха на енергетским нивоима везивања од приближно 454, 459 и 464 eV. Врх на 454 eV одговара металном титанијуму (Ti<sup>0</sup>) и показује најнижи интензитет код механички полиране титанијумске подлоге (П1) и титанијума нагривеног оксалном киселином без накнадног испирања (П2). Интензитет овог врха се повећава услед испирања дејонизованом водом (П3), а има највећи интензитет након испирања етанолом (П4), што указује на израженију изложеност неоксидованог титанијума површини. Врхови на 459 eV и 465 eV, раздвојени за 6 eV, одговарају Ti 2p<sub>3/2</sub> и Ti 2p<sub>1/2</sub> спин-орбиталним компонентама Ti<sup>4+</sup>, карактеристичним за TiO<sub>2</sub>. Интензитет овог Ti<sup>4+</sup> дублета је најмањи у узорку П1, благо повећан у П2 и знатно већи у П3, док је највећи интензитет

забележен у П4. Ови резултати указују на то да нагризање оксалном киселином доводи до формирања танког  $\text{TiO}_2$  површинског слоја. Накнадно испирање, посебно етанолом, модификује површинску структуру откривајући неоксидовани  $\text{Ti}$ , што се види из промене односа интензитета врхова за  $\text{Ti}^0$  и  $\text{Ti}^{4+}$ . Након nanoшења каталитичког слоја  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ови врхови нису детектовани.

Спектри  $\text{Cl } 2p$  високе резолуције електрода А–Д показују сличне карактеристике, са добро дефинисаним спин-орбиталним дублетима који одговарају  $\text{Cl } 2p_{3/2}$  и  $\text{Cl } 2p_{1/2}$  компонентама, са енергетским размаком од приближно 2,5 eV.  $\text{Cl } 2p_{3/2}$  врхови, центрирани на 197,5 eV и 200,0 eV, указују на присуство хлоридних једињења. Ови резултати сугеришу укључивање хлора у структуру површине превлаке.

Спектри  $\text{Ir } 4f$  узорка А–Д показују асиметрични спин-орбитални дублет ( $\text{Ir } 4f_{7/2}$  на 61,9 eV и  $\text{Ir } 4f_{5/2}$  на 64,9 eV), карактеристичан за  $\text{Ir}^{4+}$  у  $\text{IrO}_2$ . Варијације у интензитетима указују на разлике у површинској концентрацији  $\text{IrO}_2$ .  $\text{Ir } 4f$  спектри електрода А–Д показују сличне карактеристике, са асиметричним спин-орбиталним дублетом који одговара  $\text{Ir } 4f_{7/2}$  и  $\text{Ir } 4f_{5/2}$  компонентама, са раздвајањем од приближно 3,0 eV.  $\text{Ir } 4f_{7/2}$  врх је конзистентно центриран на 61,9 eV код свих узорка, што је карактеристично за  $\text{Ir}^{4+}$  и указује на присуство  $\text{IrO}_2$  на површини електроде.  $\text{Ir } 4f_{5/2}$  врх се јавља на 64,9 eV, тиме допуњујући дублет. Разлике у интензитету врхова између узорка одражавају разлике у површинској концентрацији  $\text{IrO}_2$ , што указује на нехомогеност у расподели овог оксида.  $\text{Ta } 4f$  спектри за све четири електроде (А–Д) показују добро дефинисане спин-орбиталне дублете који одговарају  $\text{Ta } 4f_{7/2}$  и  $\text{Ta } 4f_{5/2}$  компонентама, на енергетским нивоима у опсезима 26,0–26,5 eV и 28,0–28,5 eV, редом. Ове позиције врхова су карактеристичне за  $\text{Ta}^{5+}$ , потврђујући присуство  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  у површинској регији каталитичког слоја. Спектри електрода Ц и Д показују значајно мањи интензитет врхова, у складу са нађеном мањом површинском концентрацијом тантала (0,2–0,3 ат.%), што указује на ограничено присуство тантала на површини.

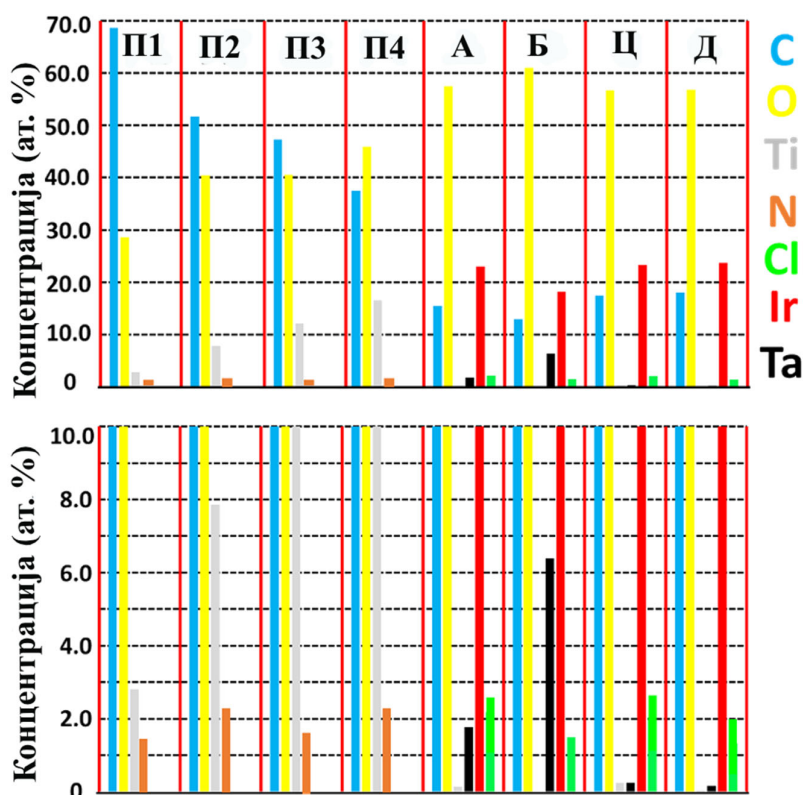


Слика 21. Спектри ФЕСЗ високе резолуције титанијумских подлога које су прошле различите хемијске претретмане П1–П4 и IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода произведених методама А–Д. Интензитети спектра приказани су без нормализације.

Профили ФЕСЗ по дубини узорка П1–П4 открили су сличне трендове у саставу уз мање варијације (слика 21). Профили су добијени при калибрисаној брзини уклањања од 1 nm min<sup>-1</sup>. Узорак П1, припремљен механичким брушењем, показао је већу површинску контаминацију угљеником и благо смањен сигнал Ti<sup>4+</sup> у односу на нагрижени и неиспран узорак П2. Код оба узорка, П1 и П2, дебљина TiO<sub>2</sub> слоја износила је приближно 5 nm. Након испирања дејонизованом водом (П3), контаминација угљеником је опала, уз повећање површинске концентрације Ti<sup>4+</sup>, док је дебљина TiO<sub>2</sub> слоја била 2 nm. Узорак П4, испиран етанолом након нагризања, показао је најнижи ниво контаминације угљеником и највећу површинску концентрацију титанијума. Ови налази указују на то да је испирање етанолом најефикасније за уклањање површинских контаминаната, повећавајући излагање Ti врста и резултирајући танким TiO<sub>2</sub> слојем.

Табела 2. Атомски удели (ат. %) на површини одређене рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (ФЕСЗ) за титанијумске подлоге које су прошле различите хемијске претретмане П1–П4 и IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превлаке произведене методама А–Д.

	C	O	N	Na	Ca	Si	Cl	Ti	Zn	Ta	Ir
П1	67.6	27.4	1.3	0.8	0.9	/	/	2.1	/	/	/
П2	50.7	38.9	2.2	0.7	0.7	/	/	6.8	/	/	/
П3	39.3	44.5	1.6	/	/	/	/	14.6	/	/	/
П4	48.1	38.5	2.2	/	/	/	/	11.2	/	/	/
А	17.7	54.1	/	/	/	/	2.4	/	/	2.7	23.1
Б	13.0	59.2	/	/	/	/	1.6	/	/	7.4	18.9
Ц	18.8	55.1	/	/	/	/	2.7	/	/	0.3	23.5
Д	18.3	55.4	/	/	/	/	2.0	/	/	0.2	24.4



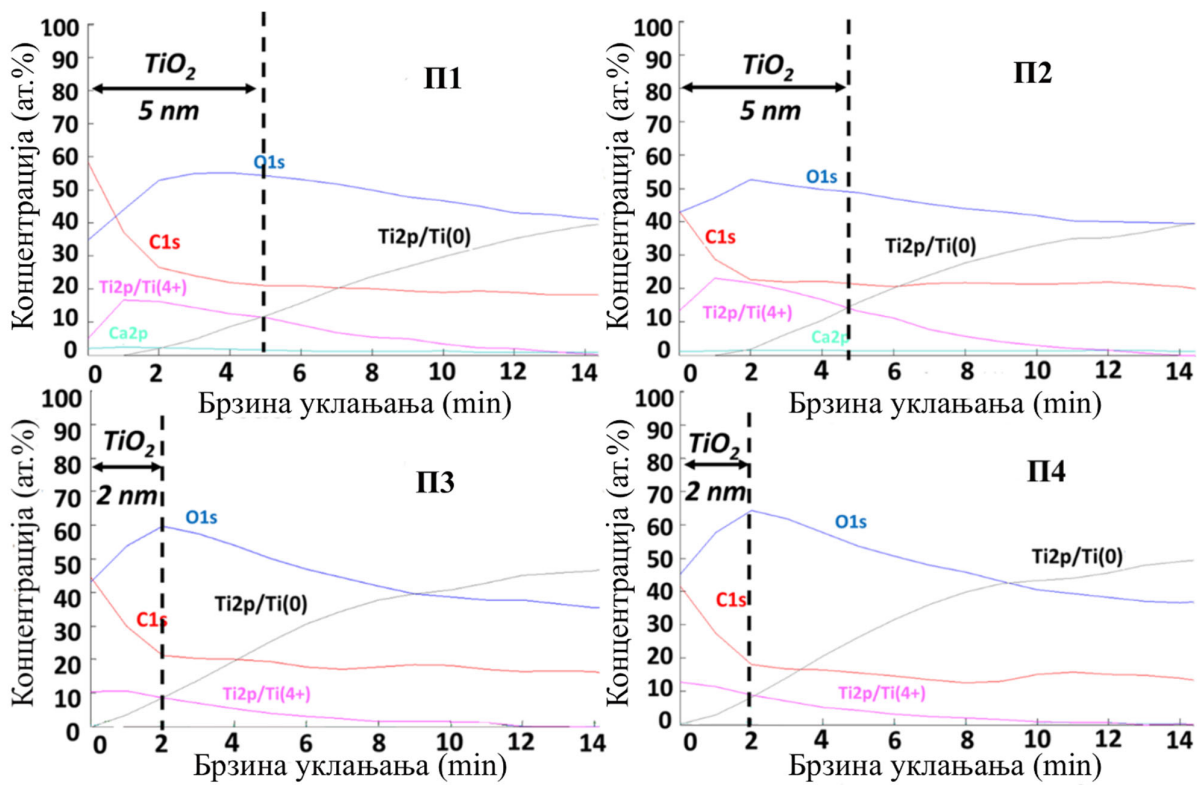
Слика 22: Атомски удели на површини узорка одређене рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (ФЕСЗ) за титанијумске подлоге које су прошле различите хемијске претретмане П1–П4 и за IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електроде произведене методама А–Д. Профили ФЕСЗ по дубини превлаке на електродама произведеним четири различитим методама nanoшења (А–Д), добијени при калибрисаној брзини уклањања од 2 nm min<sup>-1</sup>, приказани су на слици 22. Профили откривају добро дефинисану двослојну површинску

структуру, карактеристичну за  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  каталитичке слојеве. Спољни слој је обогаћен иридијумом уз незнатно присуство тантала, што указује на присуство високо проводног  $\text{IrO}_2$ -обогаћеног површинског слоја, док слој испод њега садржи иридијум, тантал и титанијум, као оксиде,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TiO}_2$  или као мешани метални оксид (ММО).

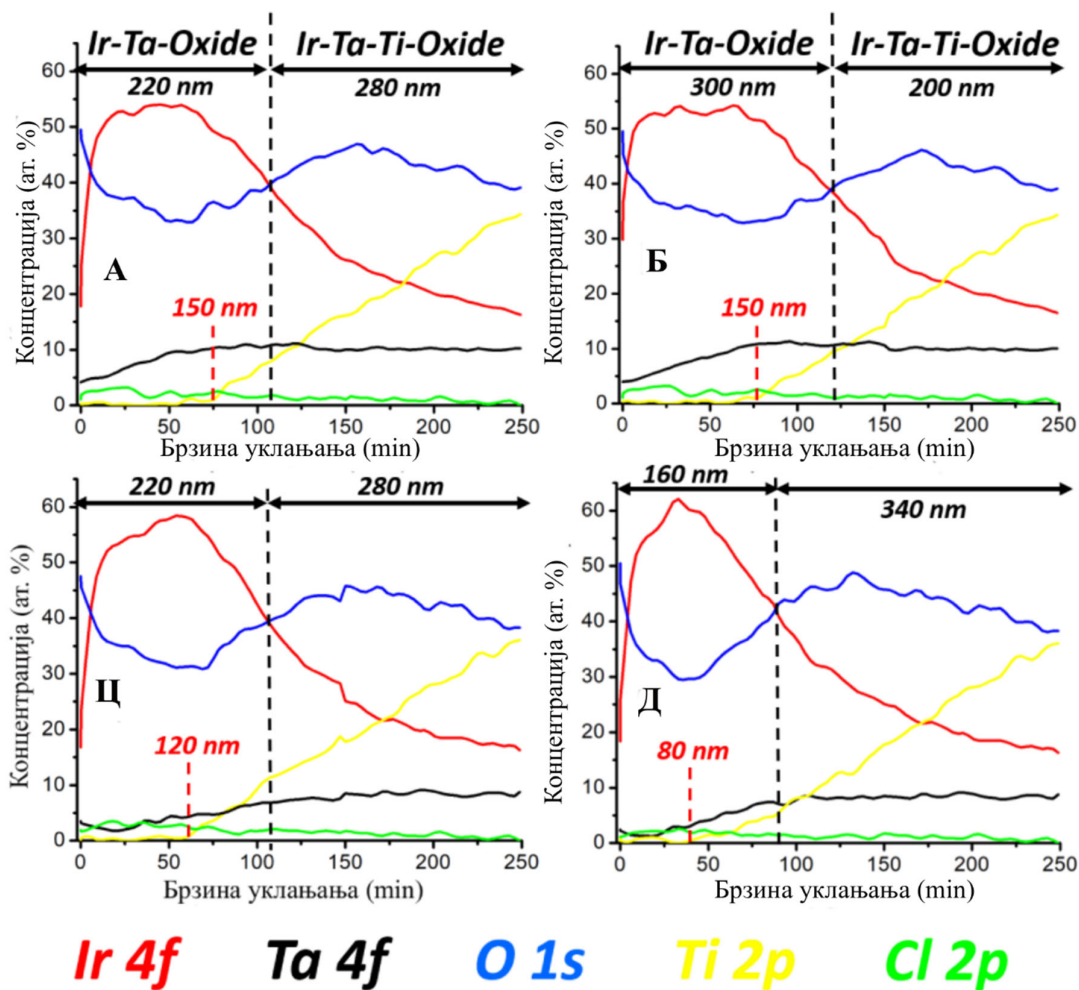
Овај површински подслој одговара тзв. међуповршинском слоју, често описаном у литератури, за који се верује да игра кључну улогу у побољшању приањања превлаке за подлогу, механичке стабилности и електронске проводљивости [217]. Квантитативна анализа потврђује да су главни састојци каталитичког слоја Ir, O, Ta, Cl и Ti. Иридијум показује највећу атомску концентрацију од 55–60 ат. % у површинском слоју, што указује на то да је  $\text{IrO}_2$  доминантна површинска компонента. Тантал је присутан са уделима од 9–11 ат. %, а хлор од 2–3 ат. %, са највишом концентрацијом на површини, која опада по дубини, вероватно због супротног смера дифузије овог јона кроз чврсту фазу током формирања превлаке. Удео кисеоника расте по дубини, од ~35 ат. % у површинском слоју до ~40 ат. % у подслоју. Титанијум је претежно нађен у подслоју, углавном као  $\text{TiO}_2$ , са малим садржајем металног Ti, што указује на делимичну дифузију из подлоге и/или непотпуну оксидацију током формирања превлаке. Концентрација титанијума варира од 0 до 40 ат. % по дубини, са просеком од око 20 ат. %, указујући на значајан допринос подлоге саставу и структури међуповршинских зона.

Међу анализираним узорцима, електрода Д, која ће показати највећу електродно каталитичку активност за РИК, има најтањи спољни Ir-обогаћени слој (~160 nm) и значајно дебљи подслој (~340 nm). Појава сигнала  $\text{Ti}^{4+}$  уочљивија је ближе површини код узорака електрода формираних из смеше са HCl што указује на то да HCl може да доведе до хемијског нагризања титанијумске подлоге током nanoшења слојева превлаке. Ово омогућава израженију уградњу  $\text{TiO}_2$  у површински слој, уз формирање компактнијег подслоја. Електроде Ц и Д, формиране са додатком HCl, показале су значајно нижи површински садржај тантала, који се повећавао по дубини до устаљивања у унутрашњем слоју, што указује на утицај HCl на слојевито паковање компоненти смеше за nanoшење.

Ови резултати откривају сложен, дубински зависан састав  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлака и наглашавају знатан утицај састава течне фазе смеше за nanoшење, посебно укључивање HCl, на развој различитих структура међуфазних слојева, расподелу елемената и резултујуће електрохемијске одлике електрода. Утврђена корелација између дебљине међуповршинских слојева, градијената садржаја елемената и електрохемијске активности пружа драгоцене податке за рационални дизајн мешаних металних оксидних електрода за примену у РИК.



Слика 23. Профили ФЕСЗ по дубини титанијумских подлога које су прошле различите хемијске претретмане П1–П4. Профилисање дубине је извршено при брзини уклањања од  $1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

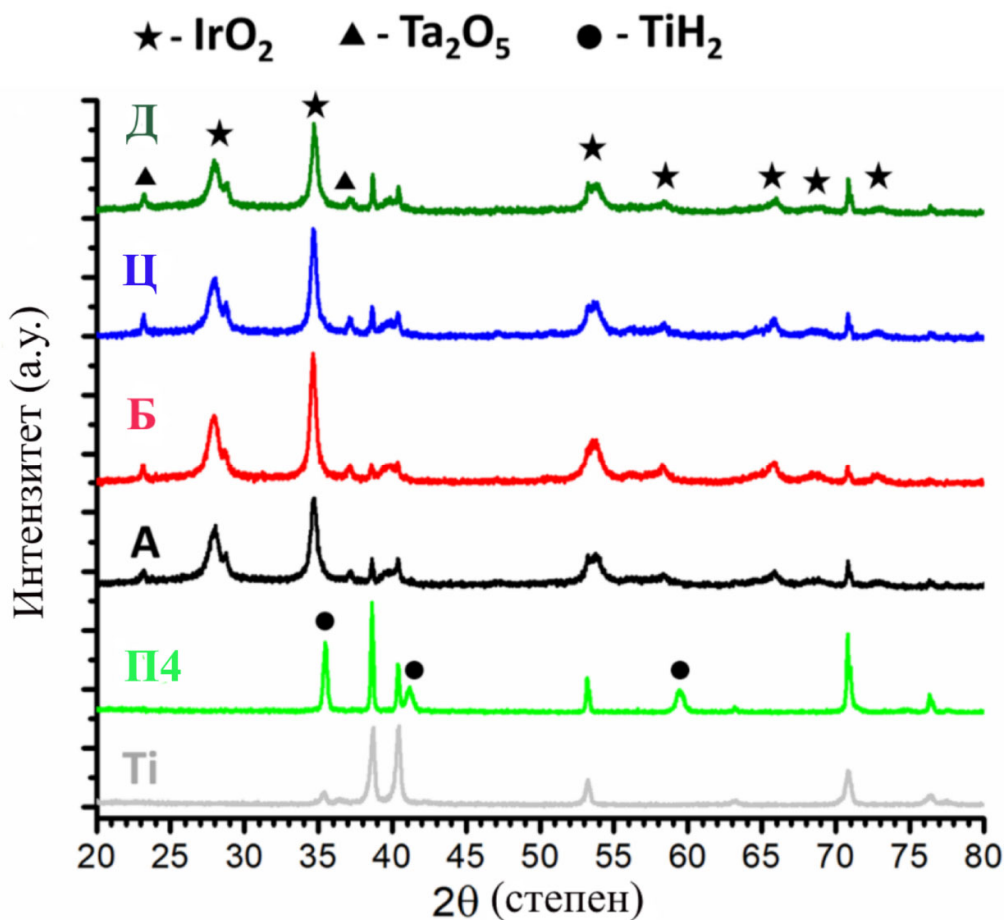


Слика 24. Профили ФЕСЗ по дубини  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлака произведених методама А–Д. Профилисање дубине је извршено при брзини уклањања од  $2 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 5.3 Анализа рендгенске дифракције (РД)

РД је спроведена ради процене утицаја протокола предтретмана подлоге и наношења каталитичке превлаке на кристалну структуру титанијумских подлога (П1–П4) и електрода пресвучених слојем  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  (А–Д). Одговарајући дифрактограми приказани су на слици 25. Механички полирана титанијумска подлога (П1) показала је дифракционе врхове карактеристичне за метални  $\text{Ti}$  (JCPDS 01-089-3073). Након нагризања у 10% оксалној киселини, сви претходно третирану узорци – без обзира на поступак испирања (без испирања, испирање дејонизованом водом или испирање етанолом; П2–П4) – приказали су додатне врхове које се приписују  $\text{TiH}_2$ , означене круговима, који одговарају равнима (111), (200) и (220) (JCPDS 01-078-2216). Ова посматрања указују на формирање титанијум-хидрида током процеса нагризања оксалном киселином.

Након таложења каталитичког слоја  $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  термичком разградњом, врхови за  $\text{Ti}$  и  $\text{TiH}_2$  су или нестали или су биле значајно мањи, док су се појавили нови врхови који одговарају кристалном  $\text{IrO}_2$  (означено звездицама; JCPDS 00-043-1019) и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (означено троугловима; JCPDS 01-089-2843). Све врсте електрода (А–Д) показале су сличне дифракционе обрасце, што указује да ни предтретман ни варијације растварача у превлаци нису произвели приметне разлике у коначној кристалној структури мешовитог оксидног слоја. Најинтензивније рефлексије  $\text{IrO}_2$  одговарале су равнима (110), (101) и (211), док најинтензивнији врхови  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  одговарају равнима (011) и (111), потврђујући формирање добро дефинисаних кристалних оксидних фаза код свих електрода.

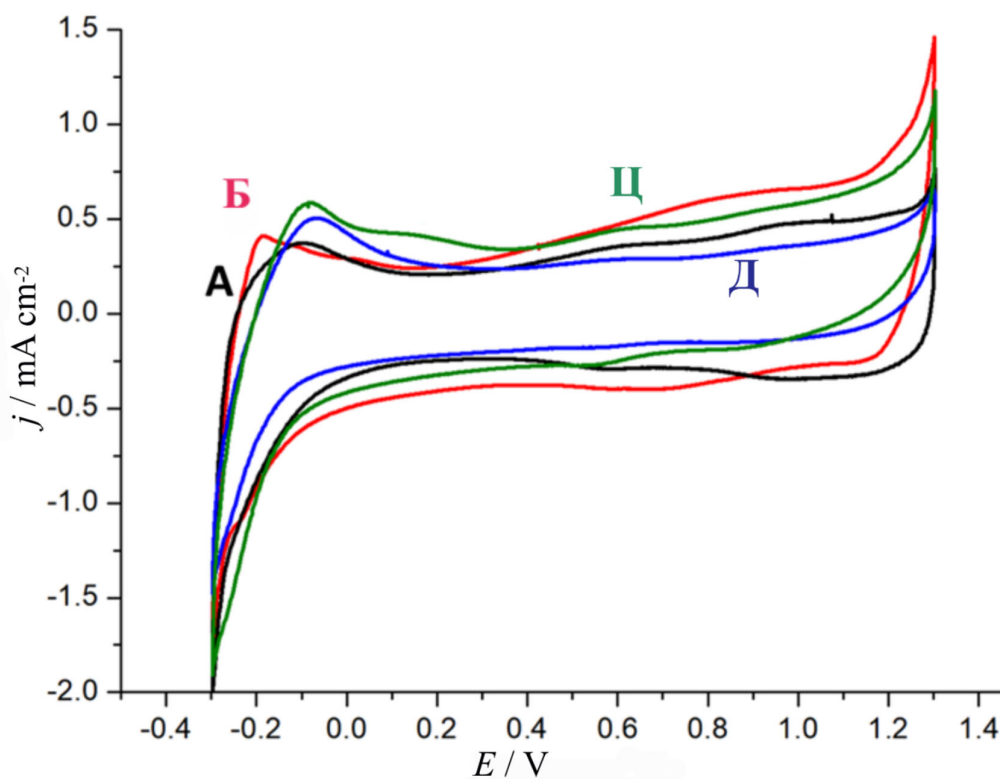


Слика 25: Рендгенска дифракција титанијумских подлога (П1-П4) и IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода А-Д. Узорак П4 је идентичан као П2 и П3; Ti: П1.

#### 5.4 Анализа цикличне волтаметрије IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода

##### 5.4.1 Електроде формиране методама А-Д

Циклични волтамограми (ЦВ) IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода А-Д, регистровани у 10 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у опсегу потенцијала од -0,3 до 1,35 V приказани су на слици 26. Примењени опсег обухвата и почетке реакција РИВ и РИК. Добро дефинисан пар квазиреверзибилних редокс струјних врхова уочен је у области између 0,8 и 1,2 V, што се приписује Ir(III)/Ir(IV) редокс прелазу [12,37,38,218,219]. Честице IrO<sub>2</sub> служе као примарна активна места за фарадејске процесе, омогућавајући ефикасан пренос електрона током реакције РИК путем реверзибилних прелаза валентних стања иридијума. Сходно томе, расподела, доступност електролиту и електрохемијска изложеност IrO<sub>2</sub> представљају кључне факторе укупних електрокаталитичких одлика електрода [12,35,36,217,220,221].



Слика 26. Циклични волтамограми  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода добијених методама А–Д, снимљени у 10 мас. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при брзини промене потенцијала од  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Профили ЦВ свих електрода показују сличне опште карактеристике са финим, али значајним, разликама. Електрода Б показује најизраженији анодни струјни врх на приближно 1,3 V, што указује на њену највећу активност за РИК, док електрода Д следи одмах иза ње. Електроде Ц и Д, које деле сличну синтезу уз употребу  $\text{HCl}$ , испољавају сличне волтаметријске карактеристике, посебно струјни врх десорпције водоника на око  $-0,1 \text{ V}$ . Међутим, ЦВ електроде Ц показује најмање струје, што сугерише мању електрохемијски активну површину (ЕХАП), вероватно услед мањег површинског удела  $\text{IrO}_2$  честица.

За квантитативну процену ЕХАП, волтаметријска капацитивност ( $C$ ) одређена је интеграцијом кривих ЦВ у опсегу потенцијала од 0,15 до 1,1 V у односу на ЗКЕ, пратећи утврђену методологију [217,222–225]. Добијене вредности  $C$  дате су у табели 3.

Табела 3. Капацитивност електрода одређена цикличном волтаметријом

Електрода	Капацитивност из ЦВ ( $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Фреквенција промене ( $\text{s}^{-1}$ )	
		@1.6V	@3.0V
А	5.7	1.7	18.0
Б	7.2	1.2	13.6
Ц	5.4	1.5	22.8
Д	6.7	1.0	15.3

Вредности  $C$  указују на изражене разлике у развијености електрохемијске површине електрода, што се може приписати варијацијама у параметрима припреме подлоге и раствора за наношење превлаке. Електрода Б, припремљена у *n*-бутанолу без  $\text{HCl}$  и испрана етанолом, показала је највишу вредност за  $C$ , што сугерише да је најразвијенија ЕХАП превлаке на овој електроди. Насупрот томе, електрода А, израђена у идентичним условима, али испрана дејонизованом водом, показала је за 20,8% нижу вредност  $C$ , вероватно због недовољног чишћења површине пре наношења превлаке, што је довело до смањеног броја активних места. Електроде Ц и Д, обе припремљене у присуству  $\text{HCl}$ , дале су вредности за  $C$  од 5,1 и 6,7  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , редом. Електрода Д, испрана етанолом, показала је за 24,1% већу капацитивност у односу на електроду Ц. Ови налази указују на повољан ефекат испирања етанолом на број активних места и развијеност ЕХАП.

5.4.2 Циклична волтаметрија  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електроде Д у растворима сумпорне киселине различитих концентрација (2,50–30,0 %)

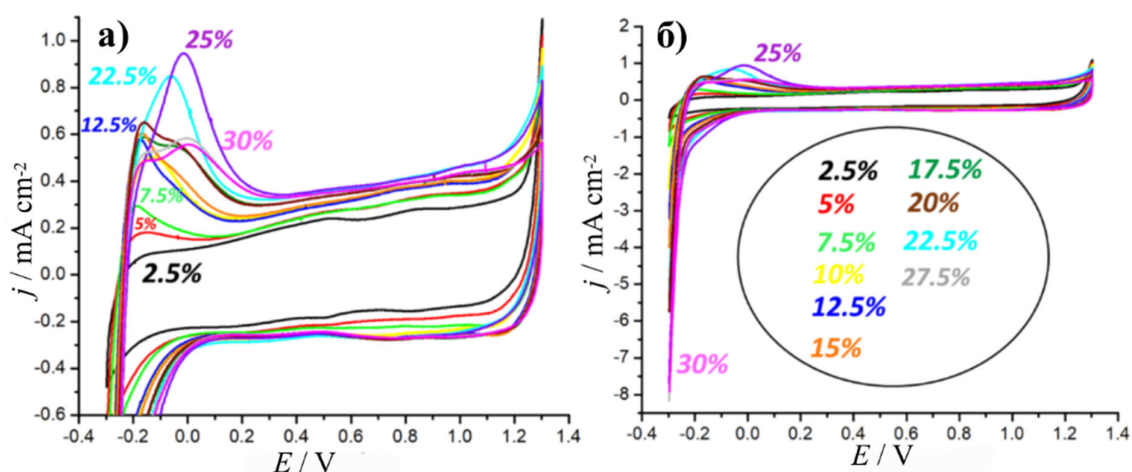
Одзиви ЦВ су показали изражену зависност од концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,50–30,0 %), која се манифестовала кроз промене у облику волтамограма и површини дефинисану њиме (количини размењеног наелектрисања), што указује на промене у капацитивним одликама и електрохемијској активности. Добијени волтамограми имају профиле сличне оним карактеристичним за аноде добијене термичком разградњом оксида, у складу са литературним наводима (слика 27) [12,37,175,188,219,226].

Вредности за  $C$ , процењене из површине коју ограничава крива ЦВ у опсегу потенцијала од 0,15 до 1,1 V у односу на ЗКЕ, коришћен је као показатељ приступачне електрохемијски активне површине (ЕХАП) [217,222–225]. ЕХАП је директно пропорционална електрохемијском капацитету. Израчунати капацитет ( $C$ ) показао је нелинеарну корелацију са концентрацијом киселине. Електроде тестиране у растворима мањих концентрација  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,5–7,5 %) показале су мање вредности за  $C$  у односу на растворе већих концентрација, конкретно 4,8 (2,5 %), 5,6 (5,0 %) и 5,6  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  (7,5 %), што указује на ограничену површинску активацију и мању доступност каталитички активних места. Умерено веће вредности за  $C$  примећене су при средњим концентрацијама – 6,6 (10 %) и 6,4  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  (12,5 %) – са максималним вредношћу при 25 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (7,9  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), након чега су забележене нешто мање вредности при концентрацијама од 27,5 (7,5  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) и 30,0 % (7,6  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Овај тренд указује на то да веће концентрације киселине услед веће јонске проводности омогућују и ефикаснију интеракцију између електролита и површине електроде, што доприноси формирању развијенијег електрохемијски активног слоја.

Упоредна анализа профила ЦВ додатно је потврдила ове налазе (слика 27). При мањим концентрацијама  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,5–7,5 %), волтамограми су имали оштрије промене струје на границама циклизирања изражену асиметрију између анодних и катодних струја, што указује на мању ЕХАП и теже уочљиву реверзибилност квази-капацитивних редокс процеса. Насупрот томе, волтамограми добијени у 10–25 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показивали су јасније изражене редокс прелазе, што се одражава на побољшане псеудокапацитивне карактеристике оксида и

већу способност складиштења наелектрисања. Највећа капацитивност забележена је у 25 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Најповољније ЦВ карактеристике и вредности за  $C$  примећене су у опсегу концентрација  $\text{H}_2\text{SO}_4$  од 15–25 %, што га промовише као критични распон концентрација у којем се постиже равнотежа између ефикасног транспорта јона и одзива активних места. При највећим концентрацијама (27,5–30 %), забележен је благи пад вредности за  $C$ , иако су криве ЦВ задржале добро развијен облик. Ово сугерише појаву неповољних ефеката услед малих вредности  $\text{pH}$ , као што су смањена покретљивост јона и засићење електрохемијске међуповршине.

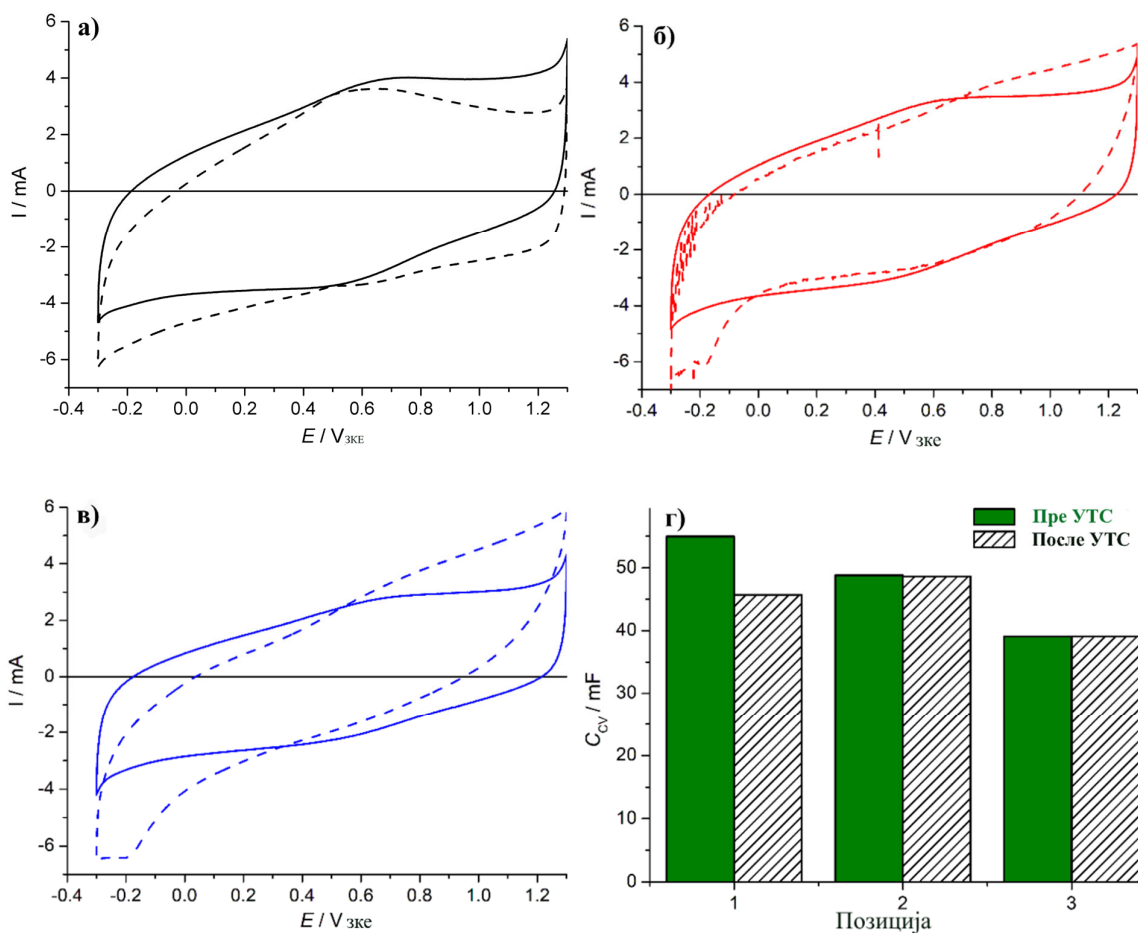
Свеукупно, ови резултати наглашавају кључну улогу састава електролита у регулисању електрохемијских одлика електроде. Добијени подаци указују на то да умерене и велике концентрације сумпорне киселине (15–25 %) омогућавају оптимално електрохемијско понашање електроде. Ово се може приписати ефикаснијем продору електролита кроз порозну превлаку, повећаним транспортним својствима јона и електрохемијској активацији каталитичког слоја, што заједно омогућава ефикаснији пренос наелектрисања. Концентрације испод и изнад овог опсега не омогућавају пуно испољавање активности површине.



Слика 27. Циклични волтамограми  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електроде добијене поступком синтезе Д, снимљени у растворима сумпорне киселине концентрације од 2,5 до 30 %, при брзини промене потенцијала од  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 5.5 Уједначеност псеудокапацитивног одзива по површини рециклираних електрода

Циклични волтаграми  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлаке, припремљене рециклажним поступком, на три насумично одабрана положаја на површини (1–3), приказани су на слици 28. Мерења су вршена пре и после убрзаног теста стабилности (УТС) како би се проверила равномерност у променама одлика ЦВ електроде услед УТС. Криве ЦВ су типичног облика и карактеристика за превлаке од оксида племенитих или прелазних метала на  $\text{Ti}$  подлози. Јасно су уочљиви широки струјни врхови у опсегу од 0,6 до 0,8 V, који се приписују псеудокапацитивним редокс прелазима  $\text{Ir(III)/Ir(IV)}$ .



Слика 28. Циклични волтамограми  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлаке на титанијумској подлози, снимљени пре (пуна линија) и након (испрекидана линија) убрзаног теста стабилности (УТС) на позицијама 1–3 (а–в, редом); д) волтаметријске капацитивности израчунате на основу кривих а–в.

На слици 28д су приказане одговарајуће волтаметријске капацитивности, за које се претпоставља да су пропорционалне броју активних места у порозној превлаци. Псеудокапацитивне карактеристике су показале умерено хомогену расподелу по површини превлаке, разлика између три различите позиције била је испод 20%. Иако су позиције одабране насумично, вредности капацитивности указују на то да позиције 1 и 3 имају граничне вредности, док позиција 2 има вредности у оквиру овог интервала. Број активних места, као и њихова расподела и доступност у порозном слоју, утичу на псеудокапацитивне карактеристике. Иако локална одступања у саставу превлаке од номиналног могу да изазову ниже капацитивности, то такође може бити и последица одлика порозног слоја: нпр. компактнијим позицијама (позиције 2 и 3; уколико би позиција 1 била мање компактне морфологије, то може резултирати већом капацитивношћу због већег броја доступних активних места из унутрашњости превлаке.

Анализа волтаметријске капацитивности након УТС (слика 28д) омогућила је додатно разумевање разлика између површинских позиција. Иако је облик ЦВ кривих сачувао све главне карактеристике, уочено је повећање симетричног отклона криве у односу на осу потенцијала након УТС. То указује на повећање отпорности превлаке услед УТС, које је најизраженије на позицији 3 са иницијално најнижом капацитивношћу. Отклон није праћен смањењем волтаметријске капацитивности, осим у одређеној мери на позицији 1, која се иницијално сматра за најмање компактну. Мање изражено трошење површине превлаке током

УТС „открива” мање активних места из унутрашњих слојева превлаке (подслојеви анализирани у одељку ФЕСЗ) уколико би превлака била иницијално мање компактна, што је претпостављено за позицију 1. Ако су позиције 2 и 3 иницијално компактније у односу на позицију 1, онда би се и више површински трошиле уз израженије „откривање” подслојева превлаке током УТС. Непромењене вредности капацитивности након УТС у односу на иницијалне указују на то да електрохемијски одзив активних места, иако можда није равномерно распоређен по површини, може бити равномерно распоређен по дубини превлаке да не зависи у великој мери од могуће расподеле оксидних компоненти по дубини превлаке. Последице, релативна разлика између вредности капацитивности на три позиције након УТС смањила се на највише 12%, у поређењу са иницијалних 20%.

#### 5.5.1 Импедансни одзиви на потенцијалу отвореног кола

Конзистентност између података ЦВ и ЕИС додатно подржава интерпретацију разлика у електрохемијском одзиву насумичних позиција 1–3.

Да би се даље потврдиле и анализирале предложене промене у односу структура/одлике превлаке током рада, регистрован је импедансни одзив на потенцијалу отвореног кола, како би се њени електрохемијски параметри дискретизовали кроз дебљину слоја. На слици 29 приказани су Бодеоу дијаграми података ЕИС, са одговарајућим уметнутим дијаграмима у комплексној и капацитивној равни.

Подаци ЕИС у високофреквентном домену за активну превлаку показивали су капацитивно понашање до неколико стотина mHz, у облику јасно дефинисаних капацитивних петљи, чије су величине пратиле редослед уочен у ЦВ одзиву. На најнижим фреквенцијама, капацитивни одзив је подсећао на онај за дистрибуиране отпорно–капацитивне елементе повезане на ред, што указује на постојање дискретних временских константи слојева у унутрашњости превлаке. Ово се манифестовало као „реп” у комплексним дијаграмима капацитивности и као максимум фазног угла на око 0,1 Hz у Бодеоу дијаграмима, који се јављао на нешто вишим фреквенцијама за позиције 2 и 3 (које су у анализи ЦВ означене као компактније).

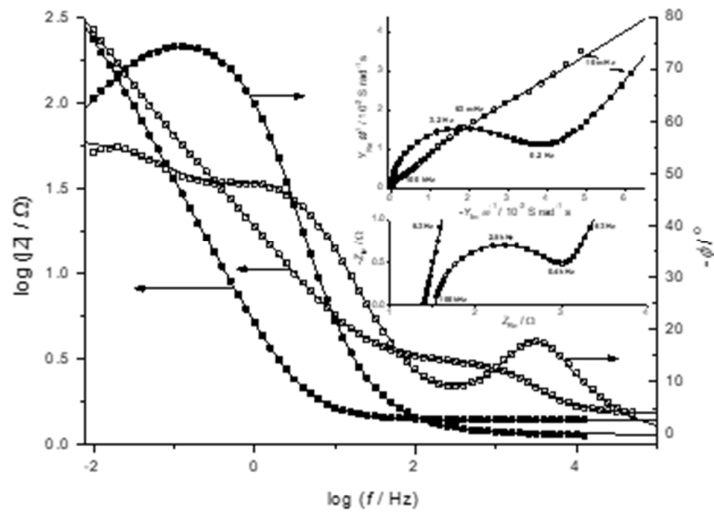
Ови резултати су у сагласности са налазима ЦВ да је позиција П1 имала мање компактну структуру (са ширим пукотинама и порама) и танак површински слој, док је унутрашњост превлаке имала сличну структуру као код позиција П2 и П3. Ово такође може објаснити регистровано смањење капацитивности из ЦВ након УТС, карактеристично за позицију П1. Мање компактан, танак слој више се разграђује, чиме се у већој мери „открива” унутрашњост превлаке током УТС него на другим позицијама. Из тога следи да, поред флукуација у саставу површинске превлаке између различитих позиција, превлака може имати и неуједначену дебљину. Имајући у виду да термичко напрезање током формирања превлаке на Ti подлози расте са повећањем дебљине превлаке, за дебље превлаке могу се формирати површински слојеви са већим бројем пукотина. Ово напрезање је још израженије уколико се превлака наноси кроз појединачне слојеве. Дебља и више испуцала превлака може довести до различитих одлика на позицији П1 у ЦВ и бити препозната у подацима ЕИС кроз расподелу капацитивних и отпорничких елемената.

Деградиција превлаке током УТС готово у потпуности је нарушила јасан капацитивни одзив активне превлаке, без уочљивих знакова високофреквентне капацитивне петље. Подаци ЕИС одговарају дистрибуираним елементима у знатно ширем фреквенцијском опсегу, уз појаву високофреквентног полукруга у комплексном дијаграму, што је типично за превлаке разграђене током УТС [36]. Карактеристике овог полукруга разликовале су се у зависности од површинске позиције: за позицију П1 полукруг је био јасно дефинисан са израженим максимумом фазног угла на око 4 kHz, док је за позиције П2 и П3 више личио на „раме” које се протеже ка нижим фреквенцијама, где је и одговарајући фазни максимум умерен у истом смеру.

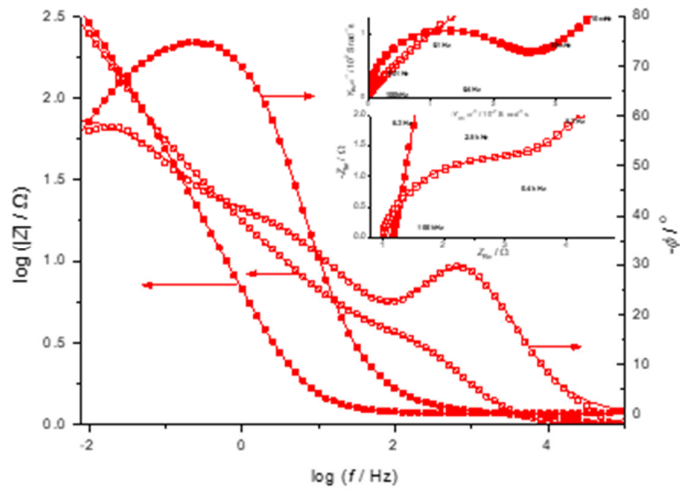
Уколико се претпостави да је овај полукруг повезан са површинским слојем превлаке осиромашним у односу на IrO<sub>2</sub> [37], може се уочити да је тај слој био најбоље дефинисан и

најмање компактан (јављајући се на највишој фреквенцији) управо на иницијално најмање компактној површини (позиција П1). Дискретна карактеристика у ЕИС настала услед разградње превлаке огледа се у развоју средњег фреквентног региона фазног помераја, поред већ поменутих високофреквентних и нискофреквентних региона. У зависности од површинске позиције, јављају се додатни максимуми или рамена, што указује да су временске константе постале више раздвојене након разградње превлаке при УТС, услед преосталих порознијих и мање компактних слојева.

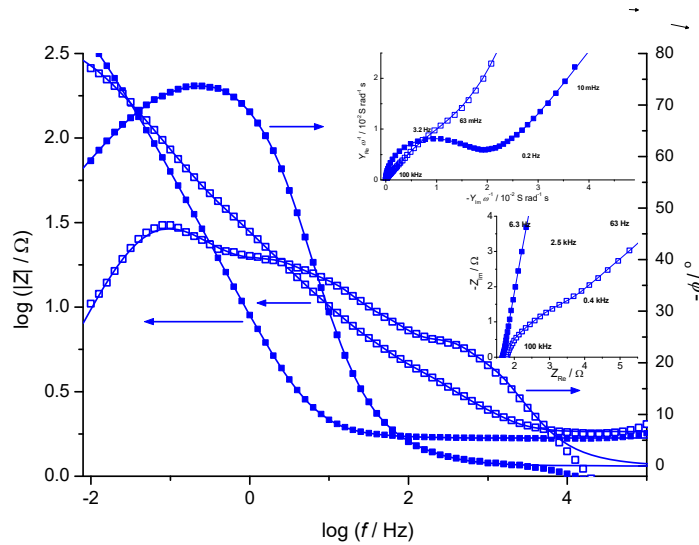
Имајући у виду карактеристичне физичко-хемијске одлике уочене у спектрима ЕИС, утврђено је да је еквивалентно електрично коло (ЕЕК) које најбоље описује ЕИС податке преносна линија облика  $R_s(C1(R1(C2(R3...C_{n-1}(R_nC_n))))))$ . Отпорник  $R_s$  представља отпор електролита, док отпорници  $R_i$  и кондензатори  $C_i$  одговарају отпору пора превлаке и капацитивности све мање доступних делова превлаке, редом од површине ( $i=1$ ) ка најмање доступним унутрашњим регионима ( $i = n$ ). Пораст параметра  $n$  може се тумачити као „дубина продора” улазног сигнала ЕИС у превлаку.



(a)



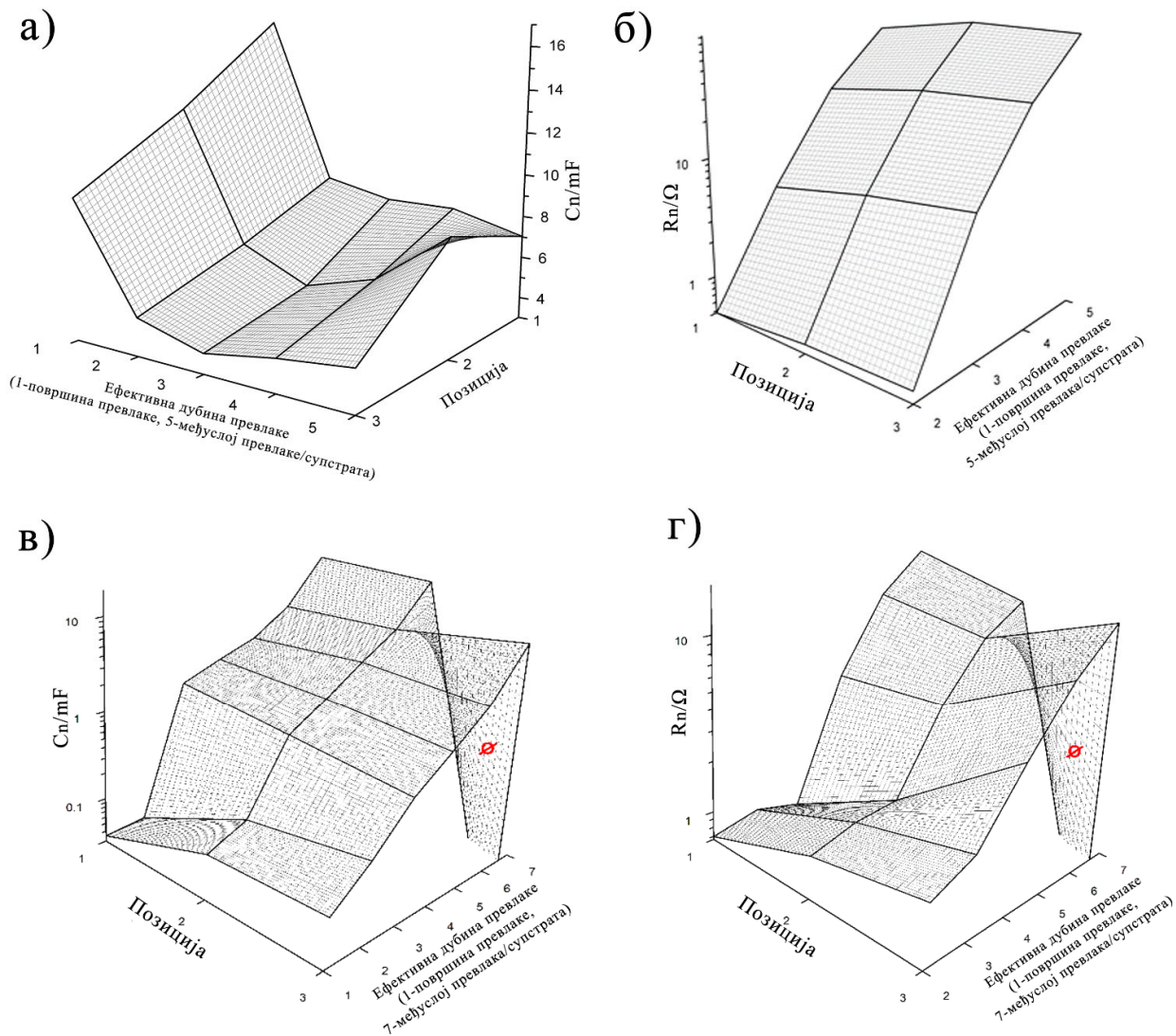
(b)



(в)

Слика 29. Прикази ЕИС података за превлаку  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  на  $\text{Ti}$ , добијени при потенцијалу отвореног кола пре (пуни симболи) и после (празни симболи) убрзаног теста стабилности (УТС) у 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , за позиције 1 (а), 2 (б) и 3 (в) на површини превлаке. Одговори еквивалентних електричних кола типа трансмисионе линије приказани су линијама.

Расподеле вредности параметара ЕЕК у функцији „ефективног продора кроз превлаку” (вредности  $n$ ) и по површини превлаке (позиције П1–П3) приказане су на слици 30 за реактивирано и деактивирано стање рециклираних анода. Капацитивност и отпорност у порама превлаке мењале су се за два реда величине кроз њену дубину, при чему су трендови промене међусобно обрнути за реактивирану и истрошену превлаку. Капацитивност је била највећа, а отпорност најмања за површински слој реактивираних превлаке у односу на унутрашње слојеве. Након разградње УТС, капацитивност површинског слоја опала је за три реда величине, док капацитивност унутрашњих слојева остаје непромењена. Због ширења пора током УТС, отпорност у порама се постепено смањивала за све слојеве осим оних уз површину ( $n \leq 2$ ), за које су отпорности удвостручене у односу на реактивирано стање. С обзиром на то да се површински слојеви превлаке највише троше и постају изолаторски, доступност активних места испод њих улазном сигналу ЕИС постала је отежана.



Слика 30. Површинска (позиције 1–3) и дубинска (ефективна дубина превлаке) расподела капацитивности превлаке (а, в) и отпора у порам (б, д) кроз слој превлаке аноде у реактивираном (а, б) и истрошеном (в, д) стању аноде (ефективна дубина превлаке у корелацији је са  $n$  редом еквивалентног електричног кола: 1 = површина превлаке,  $n$  = међу слој на граници превлака/подлога:  $\emptyset$ : нема података за  $n = 7$  на позицији 3 након УТС).

Ови налази јасно указују на то да је деактивација превлаке узрокована искључиво разградњом активних места из површинских слојева превлаке, док она у унутрашњости нису подложна разградњи. Овај механизам разградње доводи до лоше искоришћености активног материјала и указује на потребу да се активна компонента превлаке правилно распореди по њеној дубини, како би се постигло максимално искоришћење. Иако анализа ЦВ (слика 28) није дала детаљне информације о стању истрошене превлаке у поређењу са ЕИС (осим умерене нагнутости кривих ЦВ), постоје друге значајне информације које се могу добити корелацијом података ЦВ и ЕИС. Псеудокапацитивни редокс процеси оксида племенитих метала укључују улазак у структуру (катодно) или излазак (анодно)  $H^+$  из ње [227]. Они захтевају шири опсег потенцијала, као што је онај примењен у ЦВ за пун развој псеудокапацитивних одлика. Међутим, овај опсег је знатно ужи, при ЕИС због мале амплитуде улазног сигнала потенцијала (10 mV), па је допринос псеудокапацитивног одзива

занемарљив. Волтаметријске капацитивности на слици 28д стога би требало да садрже капацитивне доприносе вишег степена у односу на укупну капацитивност ЕИС кроз  $n$ -грану. Уколико је брзина промене потенцијала у ЦВ као довољно ниска да обезбеди продор кроз порозну превлаку који би одговарао најнижој улазној учестаности у ЕИС, онда се може претпоставити да поређење капацитивности из ЦВ и ЕИС може квантификовати допринос псеудокапацитивности (ПК) кроз дискретизацију слојева превлаке. С обзиром на то да је овај допринос строго повезан са расподелом активних места кроз дебљину превлаке, поређење података ЦВ и ЕИС за реактивiranу превлаку на различитим позицијама може пружити увид у површинску равномерност састава превлаке (табела 4).

Табела 4. Укупна капацитивност превлаке у реактивiranом стању пре УТС ( $\Sigma C_{eis,ap}$ ) и након њега ( $\Sigma C_{eis,ex}$ ) из ЕИС; релативни допринос површинске капацитивности електроде ( $\eta_{површине}$ ) и псеудокапацитивни допринос укупној капацитивности превлаке добијен из разлике између укупне капацитивности израчунате из ЦВ (CCV) и укупне капацитивности израчунате из ЕИС ( $\delta_{pc} = CCV - \Sigma C_{eis,ap}$ ). Опсег  $n$  узет у обзир за прорачун капацитивности за мале вредности отпорности у порама превлаке ( $R_p$  за  $n < 1$  или  $n \leq 2$ ) дати су у заградама

Параметар	Позиција 1	Позиција 2	Позиција 3
	Пре УТС		
$C_{EIS,ap} / \text{Mf}$	48.4	38.8	27.6
$C_{EIS,ap,S} / \text{mF}$ ( $n \leq 3(2), R_n < 10(1) \square$ )	33.5 (25.5)	24.4 (19.3)	18.2 (14.3)
	После УТС		
$\eta_{површина}, \%$	69 (53)	63 (50)	66 (52)
$p_c / \%$	14	26	42
$C_{EIS,ex} / \text{mF}$	25.9	31.1	18.4
$C_{EIS,ap-ex} / \%$	47	20	33
$p_c / \%$	76	57	112

Укупна капацитивност превлаке из ЕИС је мања у односу на волтаметријску капацитивност услед ПК доприноса ( $\delta_{pc}$ ), који је различит у зависности од структуре и стања превлаке. Из табеле 4 следи да је  $\delta_{pc}$  већа ако је укупна ЕИС, као и волтаметријска капацитивност, нижа (тј. ако су превлаке компактније, дебље и мање реалне површине). Очигледан изузетак је позиција П2 након УТС, што указује на то да је ова позиција након разградње најразуђенија. Позиција П1, која је у реактивiranом стању била најразуђенија, највише је истрошена током УТС при мањој густини струје. (Ово је такође јасно назначено највишом вредношћу  $\Sigma C_{eis}$  и пре и након УТС превлаке на позицији П1). Слика 30в и г јасно показује да позиција П2 има најмању отпорност у порама и највећу капацитивност за  $n = 5$  и  $6$  након УТС. Различити доприноси ПК услед разлике у структури превлаке сада се чине главним узроком због којег ЦВ није регистрована разлика техником ЦВ између реактивiranог и истрошеног стања превлаке. Истом узроку се такође може приписати разлика у капацитивним одликама између различитих површинских позиција. У ЦВ, ова разлика је била испод 20%, али у анализи ЕИС, са занемарљивим доприносом ПК, утврђено је да је разлика у укупној капацитивности прелазила 25%, а била је још већа за површинске слојеве ( $\Sigma C_{eis,ap,S}$ ). Ово указује на то да је

неравномерност морфологије превлаке била израженија, посебно у површинским слојевима превлаке, од разлике РС одликама ПК на које утиче структура активних места и њихов број.

Површински слојеви превлаке су стога кроз параметере у табели 4 препознати као главни извор структурне неравномерности превлаке и последично диктирају њене, како основне електрохемијске карактеристика, тако и механизам губитка активности, односно операциону стабилност. Табела 4 приказује и вредности површинског доприноса укупној капацитивности превлаке ( $\eta_{\text{површине}}$ ), при чему је отпорност у порама коришћена као индикатор који указује на продор улазног сигнала у унутрашње слојеве превлаке. За занемарљиву отпорност у порама површинских слојева превлаке ( $R_n < 1\Omega$  за  $n \leq 2$ ; слика 30б), приближно 50% укупне расположиве капацитивности превлаке ( $\Sigma C_{\text{eis}}$ ) лако је доступно и доприноси регистрованим електрохемијским одликама. Вредност  $\eta_{\text{површине}}$  је слична на свим позицијама, што указује на то да је превлака равномерна у погледу састава по дубини (занемарљива је сегрегација компоненти превлаке). Ако се отпорност у порама повећа на вредности до  $10\Omega$  (што је приближна вредност за истрошену аноду), релативно повећање површинског доприноса капацитивности смањује се на само 15% у просеку на свим позицијама. Ово потврђује да је електрохемијска активност аноде примарно последица развијене површине превлаке. Када се изгубе својства површине под УТС, и даље се региструје око 50% превлаке која је задржала почетну активност, што је утврђено и из ЦВ. Међутим, тај део превлаке је био „скривен” иза знатно веће отпорности у порама, што је доводи до позитивнијих вредности потенцијала при примењеним густинама струје на УТС.

На слици 38 приказана су ЕЕК из чијих одзива ЕИС су генерисане вредности параметара кола при РИК у функцији „ефективне дубине превлаке”. Индуктивне карактеристике су уочене у високофреквентном опсегу (приказано за ПЗ као илустрација на слици 36), али нису даље разматране пошто није утврђена значајна зависност индуктивности од површинске позиције и потенцијала при РИК. Кола коришћена одзиве при ГЕИС имају сличну структуру, с једином разликом што индуктивни елементи нису укључени.

Слика 36 показује да се импедансни одзиви на П2 и П3 у реактивираним стању могу описати помоћу најмање две редне комбинације кондензатора и отпорника у паралелној вези. У неким случајевима, елемент са константним фазним померајем,  $Q_d$ , боље описује одзив него кондензатор. Вредности капацитивности израчунате су према уобичајеној процедури (експонентни параметар  $Q_d$  имао је вредности изнад 0,72) [228].

Једна од паралелних комбинација одговара процесима преноса наелектрисања (ППН) [227,229], док се друга колоквијално повезује са одзивом унутрашњих слојева превлаке (МСП), којом се описује расподела морфолошких одлика реактивираних оксидних превлака, о којој је већ било речи.

Ипак, и елементи ППН, као МСП, могу садржати различите доприносе преноса наелектрисања. Наиме, РИК и растварање  $\text{Ir}$  деле исте интермедијере. Ови процеси могу тећи различитим брзинама на различитим површинама уколико су састав и структура превлаке хетерогено распоређени по површини аноде, што отежава једнозначно повезивање елемената ЕЕК са одређеним процесом.

Присуство полукругова у ЕИС који одговарају преносу наелектрисања при РИК, и карактеристично је за процесе преноса наелектрисања на граници фаза електрода/раствор електролита. Конкретно, ови полукругови се могу приписати следећим кључним електрохемијским процесима:

1. Процеси преноса наелектрисања (ППН), представљен  $R_{ct}$  и  $C_d$  елементима у нашем еквивалентном електричном колу, слика 36 директно је повезан са РИК. Пречник овог полукруга у одговара отпорности преносу наелектрисања и одражава лакоћу са којом се електрони преносе преко границе током РИК.

2. Процеси у међуслоју с обзиром на природу оксида племенитих метала попут  $\text{IrO}_2$ , превлака показују додатне карактеристике у ЕИС које произлазе из растварања  $\text{Ir}$  при поларизацији. Одговарајући елементи ЕЕК ( $C_{IL}$  и  $R_{IL}$ ) одражавају карактеристике преноса наелектрисања унутар дистрибуиране морфологије међуслоја активне  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлаке и описују одзив унутар комплексне порозне оксидне структуре, а не посебно неки физички дефинисани слој.

3. Паралелни процеси: Као што је објашњено, РИК се одвија паралелно са електрохемијским растварањем иридијума, нарочито на позитивнијим потенцијалима. Ова два процеса заједно доприносе укупној отпорности преносу наелектрисања и тиме утичу на облик и величину уочених полукругова. Њихова међузависност дефинише укупан електрохемијски одзив регистрован у ЕИС.

4. Површинска хетерогеност и порозност: вишеструки лукови или преклопљени лукови, често су уочени у подацима ЕИС, слика 29, такође указују на постојање више временских константи, што одражава хетерогеност површине електроде, порозну природу превлаке и различиту доступност активних места унутар превлаке.

Укратко, лукови уочени на слици 36 представљају директну манифестацију сложеног међудејства кинетике преноса наелектрисања за РИК и растварања иридијума, удружену са псеудокапацитивним и структурним карактеристикама порозне  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлаке. ЕЕК (слика 38) конципирана су тако да моделују ове специфичне електрохемијске доприносе и омогуће поуздану квантификацију поменутих процеса.

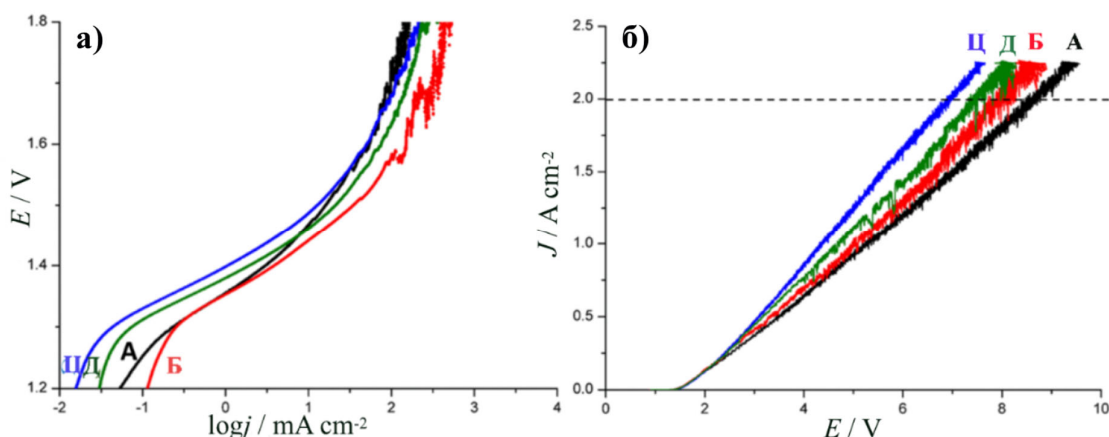
Елементи МСП у еквивалентном електричном колу (приказаном на слици 38) се не односе на засебан, физички одвојен оксидни слој  $\text{TO}_x$  између  $\text{Ti}$  подлоге и  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлаке. Уместо тога, ови елементи се колоквијално користе да опишу расподељену морфологију активне оксидне превлаке, где је  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  интегрална компонента мешаног оксида  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Наша дискусија елемента МСП односи се на унутрашње процесе у међуслоју унутар овог мешаног оксидног слоја, који доприносе укупном електрохемијском одзиву током РИК. Улога  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  у оквиру мешаног оксида јесте да повећа стабилност и електрокаталитичку активност, утичући на укупну структуру превлаке и приступачност активних места [230].

## 5.6. Поларизационо понашање $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ електрода

### 5.6.1 Електроде А-Д

Ради детаљнијег сагледавања везе између површинске морфологије и електрокаталитичких својстава  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  композитних превлака, испитано је понашање електрода А–Д применом линеарне волтаметрије (ЛВ). На слици 31а приказане су поларизационе криве кориговане за вредност омског пада потенцијала, снимљене у интервалу од 0,9 до 1,8 V у односу на ЗКЕ, у 10 мас.%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поларизациони одзив може се поделити у два карактеристична сегмента: регија ниских густина струје (1,2–1,45 V) и регија већих густина струје (1,45–1,55 V у односу на ЗКЕ), при чему свака регија показује типично Тафелово понашање. При потенцијалима изнад 1,55 V долази до интензивног издвајања кисеоника, што доводи до периодичног блокирања активних места мехурићима гаса и изражене нелинеарности у електрохемијском одговору [231,232]. За  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  катализаторе уобичајени су Тафелови нагиби у опсегу од

60 до 90  $\text{mV dec}^{-1}$  при нижим густинама струје, док при већим пренапетостима вредности расту до око 120  $\text{mV dec}^{-1}$ .



Слика 31 а, б: Поларизационе криве  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода А–Д измерене у 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при брзини промене потенцијала од  $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Електроде А и Б показале су Тафелове нагибе од 85 и 79  $\text{mV dec}^{-1}$ , редом (табела 5). Ове вредности указују на умерено ефикасну катализу РИК, али и на то да су и даље потребни велике пренапетости за веће густине струје. Мала разлика између електрода А (подлога испрана дејонизованом водом) и Б (подлога испрана етанолом) показује да поступак испирања након нагризања нема значајан утицај на електрохемијску активност за РИК. Будући да су оба узорка синтетисана уз коришћење *n*-бутанола у припреми прекурсора, може се закључити да је састав растварача, а не поступак испирања, пресуднији за каталитичка својства.

Табела 5: Тафелови нагиби  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода (А–Д) добијени из поларизационих кривих са слике 33а

Електрода	Тафелов нагиб ( $\text{mV dec}^{-1}$ )		Фреквенција промене ( $\text{s}^{-1}$ )	
	Ниска пренапетост	Висока пренапетост	@ 1,6 V	@ 3,0 V
А	85	130	1,7	18,0
Б	79	130	1,2	13,6
Ц	65	130	1,5	22,8
Д	65	130	1,0	15,3

Електроде Ц и Д, припремљене из раствора прекурсора који садржи 20 vol.%  $\text{HCl}$  у *n*-бутанолу, показале су знатно мање Тафелове нагибе, што указује на повољније кинетичке параметере РИК. Ниже вредности Тафеловог нагиба ( $65 \text{ mV dec}^{-1}$ ) указују на брже процесе преноса наелектрисања услед веће густине каталитички активних места. Овај ефекат се може приписати утицају  $\text{HCl}$  на микроструктуру и хемијски састав оксидног слоја. При већим густинама струје (у области 1,45-1,55 V у односу на ЗКЕ), Тафелов нагиб код свих електрода се повећао на  $130 \text{ mV dec}^{-1}$ . Ова повећања указују на то да је дошло до смањења каталитичке ефикасности при већим пренапетостима, што се може приписати факторима као што су смењена електрохемијски активна површина, услед повећања енергетске баријере за РИК за формирање интермедијера и због задржавања мехурова кисеоника унутар структуре превлаке.

Поларизационо понашање у проширеном интервалу анодних потенцијала (0,9–10 V), које је репрезентативно за екстремне услове рада у индустријским електролитичким системима,

приказано на слици 33б. Разлике између узорака постају израженије изнад 2 V, где хидродинамички ефекти везани за издвајање мехурића кисеоника значајно утичу на међуповршину електрода–електролит. Међу испитиваним узорцима, електрода Ц показала је највећу укупну активност, затим следе електроде Д, Б и А. При густини струје од 2 A cm<sup>-2</sup>, која је карактеристична код убрзаних тестова стабилности (УТС), забележени су следећи потенцијали електрода: Ц: 6,9, Д: 7,4, Б: 8,0, А: 8,8 V (у односу на ЗКЕ).

Разлика од 2,1 V између најактивнијег и најмање активног узорка значајна је за енергетску ефикасност великих система. Већа активност електрода Ц и Д при високим потенцијалима вероватно је повезана са морфолошким побољшањима, као што су олакшано одвајање мехурића и повећана изложеност активних места услед модификације прекурсора додатком HCl. Добијени резултати потврђују пресудан утицај састава раствора прекурсора, посебно присуства HCl, на микроструктурне и електрохемијске карактеристике IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода. Да би се јасније проценио утицај протокола испирања и састава каталитичке превлаке на каталитичку активност електрода, одређена је фреквенција промене (TOF, од енгл. turnover frequency) за реакцију издвајања кисеоника (РИК). Вредности TOF израчунате су из густине струје при 1,6 V и 3,0 V са поларизационих кривих (слика 31Б), заједно са бројем електрохемијски активних места квантификованим из одговарајућих цикличких волтамограма (слика 2б), према следећој једначини:

$$TOF = \frac{J}{4 \cdot F \cdot \Gamma(\text{места})} \quad (21)$$

где је  $J$  густина струје (A·cm<sup>-2</sup>);  $F$  је Фарадејева константа (96485 C mol<sup>-1</sup>);  $\Gamma(\text{места})$  је број активних места (mol cm<sup>-1</sup>); TOF је фреквенција обрта (s<sup>-1</sup>) и фактор 4 одговара 4 електрона укључених у стварање једног молекула O<sub>2</sub> у РИК.

TOF анализа показује да при 1,6 V електрода А и Б имају већу активност (1,7 и 1,2 s<sup>-1</sup>) од електрода Ц и Д (1,5 и 1,0 s<sup>-1</sup>). Електрода која је прошла испирање дејонизованом водом након нагрзања (А и Ц) показује ~50 % веће вредности TOF у односу на своје еквиваленте испране етанолом еквиваленте, што се приписује мањем броју електрохемијски активних места и већој привидној активности места. При 3,0 V, утицај састава смеше за наношење каталитичке превлаке постаје доминантан: електрода чија превлака садржи HCl показује ~15 пута повећање TOF у односу на 1,6 V, док превлака само са *n*-бутанолом показују ~11 пута повећање. Сходно томе, при 3,0 V активност следи редослед Ц > А > Д > Б, у складу са подацима из поларизације (слика 31б). При вишим потенцијалима очекује се промена овог тренда у Ц > Д > А > Б, одражавајући све већи утицај структуре каталитичке превлаке под интензивнијим оксидативним условима. Ова разматрања наглашавају да линеарна поларизација при позитивнијим радним потенцијалима, у комбинацији са убрзаним тестом стабилности, пружа поузданију процену каталитичких одлика, с обзиром на то да се број активних места може мењати са примењеним потенцијалом и током продужене поларизације.

Приказани резултати истичу кључни утицај састава прекурсорних смеша, посебно оних са HCl, на микроструктурне и електрохемијске карактеристике IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода. Електрода припремљена коришћењем 80 запр.% *n*-бутанола у комбинацији са 20 запр.% концентрованог HCl показује значајно побољшане карактеристике при високим густинама струје (2 A·cm<sup>-2</sup>), што потврђује њен потенцијал за примену у УТС и индустријским технологијама оксидације воде.

#### 5.6.2 Електрохемијске поларизационе карактеристике IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електроде Д у растворима сумпорне киселине концентрације од 2,5 до 30,0 %

Да би се разјаснио утицај концентрације сумпорне киселине на електрокаталитичке одлике IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> композитних превлака (електрода Д), понашање при РИК систематски је испитано методом ЛВ (Слика 32а). Поларизационе криве снимљене су у опсегу потенцијала од 0,9–1,8 V у односу на ЗКЕ. Електролит је био H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> концентрације у распону од 2,5 до 30,0 %.

Поларизациони профили показују две јасно изражене области електрохемијског понашања:

- област ниске густине струје (испод потенцијала од 1.45 V у односу на ЗКЕ), где систем испољава линеарно Тафелово понашање карактеристично за кинетички контролисану РИК,
- и област више густине струје (изнад 1.45 V у односу на ЗКЕ), где ограничења услед масеног транспорта и мехурима изазване поремећаје на међуповршини почињу да утичу на одзив [231,232].

Тафелова анализа, приказана у табели 6, јасно показује зависност Тафеловог нагиба од концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Поларизационе криве показују да при концентрацијама  $\text{H}_2\text{SO}_4$  од 12,5 мас.% и већим постоји јединствен Тафелов нагиб од  $65 \text{ mV dec}^{-1}$  до потенцијала од 1,55 V у односу на ЗКЕ (густина струје  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). При нижим концентрацијама  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уочена су два региона са различитим Тафеловим нагибима, при чему је ова појава била најизраженија за концентрацију од 2,5 мас.%. У кинетички контролисаној области РИК до 1,45 V у односу на ЗКЕ, Тафелов нагиб износио је  $65 \text{ mV dec}^{-1}$ , док је у потенцијалном опсегу 1,45–1,55 V у односу на ЗКЕ износио  $130 \text{ mV dec}^{-1}$ , услед ограничења транспорта масе и поремећаја на међуфази изазваних формирањем мехурова кисеоника. Изнад 1,55 V, прецизно одређивање Тафелових нагиба постаје све непоузданије услед интензивног издвајања кисеоника, што доводи до пролазног блокирања активних места мехуровима кисеоника и повећане нелинеарности односа струја–потенцијал. Ови резултати указују да је минимална концентрација од 12,5 мас.% неопходна за постизање побољшане кинетике РИКа.

Посебно је значајно што су ови резултати у складу са подацима из цикличне волтаметрије, где су највеће вредности специфичне капацитивности такође забележене у опсегу од 15–25 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , што додатно потврђује закључак да умерено концентровани раствори сумпорне киселине подстичу бољу електрокаталитичку активност.

Поларизација електроде Д под условима високих пренапетости, у опсегу потенцијала од 0,9 до 10 V у односу на ЗКЕ, који одговара екстремним условима рада у индустријској електролизи воде, приказана је на слици 34б. Уочава се да утицај концентрације киселине постаје све израженији при потенцијалима већим од 2 V, где ограничења транспорта реактаната и хидродинамички ефекти, нарочито они повезани са нуклеацијом и одвајањем мехурића кисеоника, почињу да доминирају на електрохемијској међуповршини.

Анализа поларизације у овом режиму високих пренапетости показује изражено смањење омског нагиба са повећањем концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$  од 2,5 до 10 %, што указује на значајно унапређење електролитичких операционих параметара. Између 10 и 15 %, стопа смањења нагиба опада, док је у распону од 17,5 до 30,0 % варијација мање изражена, што одражава да су промене међуповршинских својстава незнатне.

Минималан нагиб је забележен при концентрацији сумпорне киселине од 22,5 %. При већим концентрацијама киселине (>22.5 %), примећује се благо повећање Тафеловог нагиба.

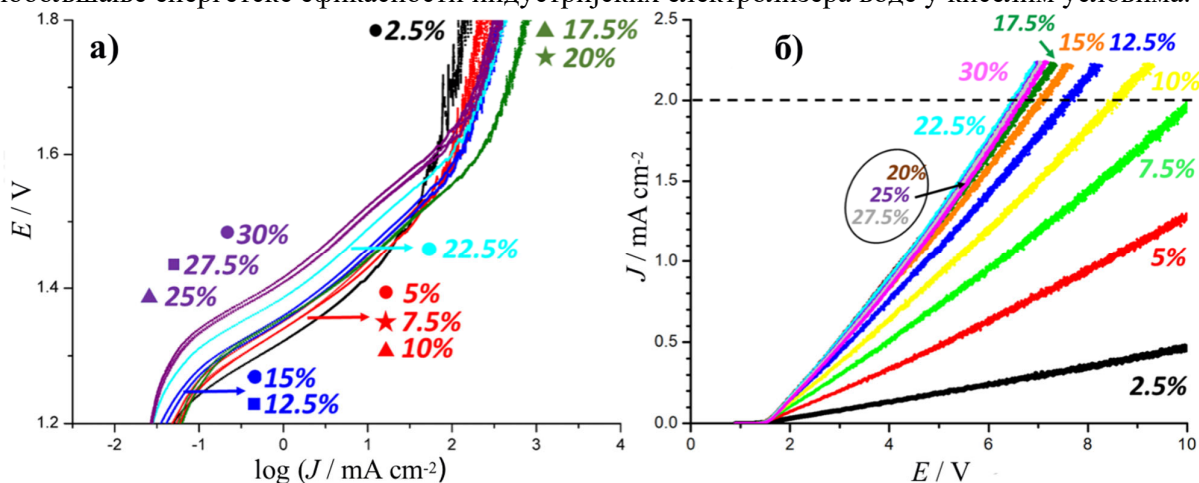
Важно је напоменути да је, при густини струје од  $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  – која представља референтну вредност за УТС – неопходно најмање 10 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  да би се одржао повољан радни режим електроде Д. Са повећањем концентрације сумпорне киселине уочава се изражен пад радног напона, што значајно утиче на енергетску ефикасност електролитичких система великих размера.

Напони ћелије измерени при густини струје од  $2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  за концентрације киселине од 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5, 25, 27.5 и 30 % износили су редом 8.8 , 7.8 , 7.1 , 6.9 , 6.8 , 6.8 , 6.6 , 6.7 и 6.8 V (слика 32б).

Да би се прецизније проценио утицај концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на унутрашњу каталитичку активност електроде Д, израчуната је фреквенција промене (TOF) применом једначине (21), при чему је експлицитно узет у обзир утицај концентрације киселине и на број каталитички активних места и на измерене густине струје. Густина активних места квантификована је из одговарајућих цикличних волтамограма (слика 27), док су густине струје при 1,6 V и 3,0 V преузете са поларизационих кривих (слика 32б). Анализа TOF показује да унутрашња каталитичка активност достиже максимум у опсегу концентрација  $\text{H}_2\text{SO}_4$  од 12,5 до 22,5

мас.%. При већим концентрацијама киселине уочен је благи пад TOF, што указује на смањење каталитичких перформанси, вероватно услед презасићења електролита. При ниским концентрацијама киселине (2,5 и 5,0 мас.%), вредности фреквенције обрта (TOF) остају минималне, што се може приписати недовољној развијености активних места и смањеној јонској проводљивости електролита. Повећање концентрације на 7,5 и 10,0 мас.% доводи до израженог пораста TOF, што одражава и побољшану јонску проводљивост и већи број електрохемијски доступних активних места. Ови резултати су у доброј сагласности са запажањима добијеним цикличном волтаметријом и анализом линеарних поларизационих кривих.

Укупно гледано, резултати јасно указују на то да постоји оптималан опсег перформанси између 15 и 22.5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, који представља баланс између ефикасног преноса наелектрисања и кинетике издвајања гаса, уз стабилност система у пракси. Ово пружа перспективан пут за побољшање енергетске ефикасности индустријских електролизера воде у киселим условима.



Слика 32. Поларизационе криве IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електроде добијене поступком синтезе Д (детаљно описаним у експерименталном делу), снимљене у растворима сумпорне киселине концентрације од 2,5 до 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при брзини промене потенцијала од 2 mV·s<sup>-1</sup>.

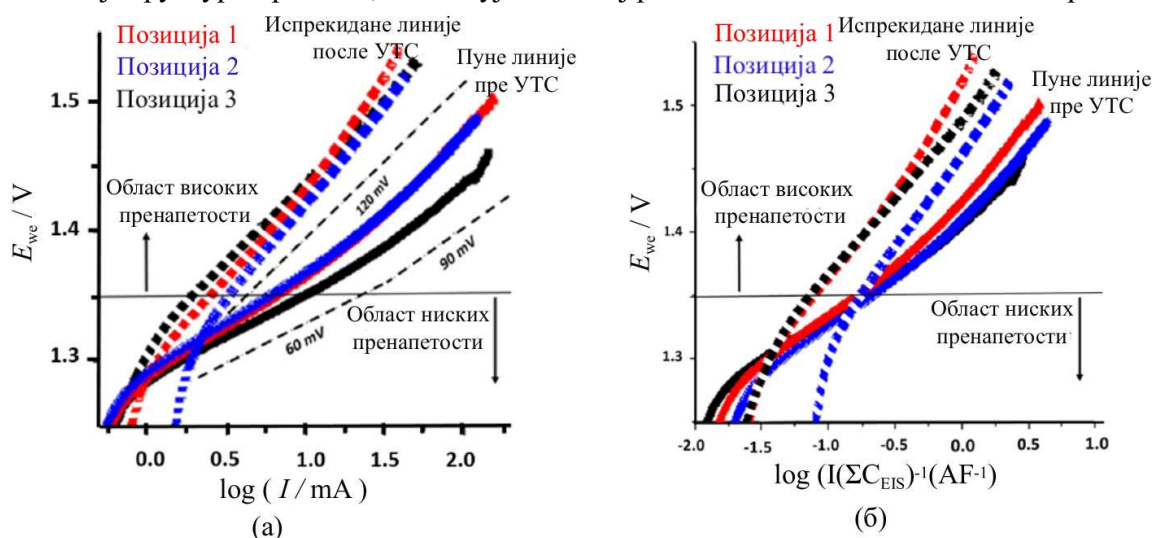
Табела 6. Тафелови нагиби IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода произведених синтезним поступком Д, добијени из поларизационих кривих снимљених у растворима сумпорне киселине у опсегу од 2,5 до 30 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Концентрација H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Тафелов нагиб (mV dec <sup>-1</sup> )		Фреквенција промене (s <sup>-1</sup> )	
	Ниска пренапетост	Висока пренапетост	@ 1,6 V	@ 3,0 V
2.5	65	130	0,6	4,3
5.0	65	130	1,0	9,3
7.5	65	130	1,3	14,4
10.0	65	130	1,2	14,8
12.5	65	65	1,4	18,0
15.0	65	65	1,3	19,3
17.5	65	65	1,1	18,6
20,0	65	65	1,1	18,9
22.5	65	65	1,0	17,7
25.0	65	65	0,8	16,7
27.5	65	65	0,8	17,1
30.0	65	65	0,7	16,5

### 5.6.3 Распoдела поларизационних карактеристика по површини реактивирани аноде

Након детаљног разматрања карактеристика и понашања електрода добијених различитим поступцима, спроведена је и анализа уједначености поларизационних карактеристика по површини аноде.

Поларизационе криве снимљене на три различите позиције на површини превлаке потврдиле су следеће: најмање компактна, и вероватно и позиција са најдебљим наносом превлаке, позиција 1, показује највеће густине струје за РИК при ниским и високим пренапетостима, док компактније позиције (2 и 3) имају готово идентичну активност. Укупна капацитивност, слика 28д, указује на то да се разлике у привидним густинама струје не могу приписати различитој структури превлаке, него неуједначеној расподели активних места по површини.



Слика 33: а) Поларизационе криве при РИК на IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превлакама и б) поларизационе криве од а) нормализоване укупном капацитивношћу превлаке из импеданских мерења пре (пуни) и након (празни) убрзаног теста стабилности у 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на три позиције на површини превлаке .

У активном стању, региони са ниским и високим Тафеловим нагибима налазе се на негативнијим и позитивнијим потенцијалима у односу на 1,35 V, редом, док је за истрошене превлаке регистрован јединствен нагиб од око 120 mV у целом опсегу потенцијала, што одговара преласку са порозног на „равно” понашање електрода при високим пренапетостима. Динамика издвајања мехурића из пора омогућава додатни електрокаталитички допринос порозне структуре најмање компактне позиције, са нешто нижим нагибом од око 90 mV у области позитивнијих потенцијала (слика 35а).

Табела 7. Добијене вредности Тафелових нагиба

Позиција на Површини	Тафелов нагиб пре УТС (mV dec <sup>-1</sup> ) (±стандардна девијацијај при фитању)	Тафелов нагиб после УТС (mV dec <sup>-1</sup> ) (±стандардна девијацијај при фитању)
P1	64 ± 0,1 Ниска пренапетост* 99 ± 0,5 Висока пренапетост**	123 ± 1
P2	78 ± 0,4 Ниска пренапетост 131 ± 0,7 Висока пренапетост	143 ± 1
P3	73 ± 0,1 Ниска пренапетост 126 ± 0,6 Висока пренапетост	143 ± 0,2

\*Област ниске пренапетости дефинисана је потенцијалима нижим од 1,35 V у односу на ЗКЕ,  
\*\*Област високе пренапетости обухватала потенцијале изнад 1,35 V у односу на ЗКЕ.

У складу са резултатима ЦВ и ЕИС анализама, (одељак 5.3) најмање компактан део површине превлаке у њеном активном стању (позиција 1 пре УТС) показује се као најактивнији. Компактније позиције (2 и 3) показале су готово идентичну активност, упркос разликама у капацитивним својствима (слика 30). Уколико се укупна капацитивност узме као мера реалне електрохемијски активне површине за нормализацију струја, онда све позиције имају сличну активност за РИК, што указује на то да су разлике у привидним струјама на слици 35а последица разлика у морфолошко-геометријским одликама превлаке (геометријски ефекат на активност), а не структурно неуједначене активности активних места (каталитички ефекат).

Сличан закључак може се извући и анализом Тафелових нагиба. Нагиби су близу теоријских вредности (60 и 90 или 120 mV) предложених за реакционе механизме преноса наелектрисања или адсорпцију као споре ступњеве реакције. За истрошене превлаке пронађен је јединствен нагиб близак или већи од 120 mV. То сугерише да је највероватнији нагиб, у електрокаталитичком смислу, 120 mV, док смањена вредност од 60 mV при ниским пренапетостима може бити последица смањења активационе енергије, у складу са теоријом електрохемије порозних електрода. Може се рећи да се при ниским пренапетостима превлака понаша у складу са теоријом као порозна структура све до засићења пора издвојеним кисеоником. При засићењу и повећању количине издвојених мехурова кисеоника, који су испунили поре при вишим пренапетостима, унутрашња површина превлаке не учествује у РИК, па се понаша слично „равној” електроди („електрокаталитичко поравнање”). То је изазвало прелаз са Тафеловог нагиба од 60 mV за порозну структуру на „стварни” каталитички нагиб од 120 mV за „равну” электроду. С обзиром на то да истрошена превлака има знатно шире поре (што се закључује из знатно смањене отпорности у порама, видети ЕИС податке), до „електрокаталитичког поравњања” није дошло (одзив порозне структуре је занемарљив), и регистрован је јединствен нагиб од 120 mV.

Ова разматрања такође омогућавају постојање мешовитог порозног и „поравнатог” понашања у региону високих пренапетости, уколико су поре и пукотине довољно широке. Ово понашање може се приписати најмање компактној позицији (позиција 1), за коју динамика издвајања мехурова из пора омогућава знатан електрокаталитички допринос порозне структуре, па се региструје нешто нижи нагиб од око 90 mV (слика 35а).

Испитивање активности за РИК стога подржава налазе анализе електрохемијских одлика превлаке добијене ЦВ и ЕИС техникама, односно разматрање на који се начин структура превлаке одражава на њена капацитивна и електрокаталитичка својства, и последично на електролитичке одлике аноде, њен животни век и степен истрошености.

Даља анализа може да претпостави да нагиб од 120 mV, регистрован и у активном стању при вишим пренапетостима и јединствено у деактивираним стању, има сложено порекло. Он се може такође објаснити и променом спорог ступња у механизму РИК али и паралелним процесима растварања Ir при потенцијалима изнад ~1,6 V. Механизам растварања Ir, која је показала зависност од стања оксида, дели интермедијере са механизмом за РИК и тиме доприноси да привидни Тафелов нагиб буде ближе предложеном механизму за растварање Ir, 120 mV. Дакле, у региону високих пренапетости нагиб од 120 mV треба посматрати као резултат паралелних реакција РИК и растварања Ir, иако је укупна брзина растварања Ir мања од брзине РИК.

На екстремно високим струјама (при потенцијалима већим од 2V) јавља се регија са линеарном зависношћу струје и потенцијала, при чему нагиби указују на мале отпорности ( $< 1 \Omega$ ). У овом подручју, разлике између површинских позиција постају израженије – P2, која је показала највећу активност за РИК на малим пренапетостима, поседује и највећу

отпорност при екстремним условима, што може да се повеже са израженијим растварањем Ir. Тиме се потврђује да висока активност не мора нужно да се огледа у блажем Тафеловом нагибу, већ и у великим густинама струје, док операциона стабилност аноде зависи од баланса између кинетике РИК и отпорности према растварању Ir.

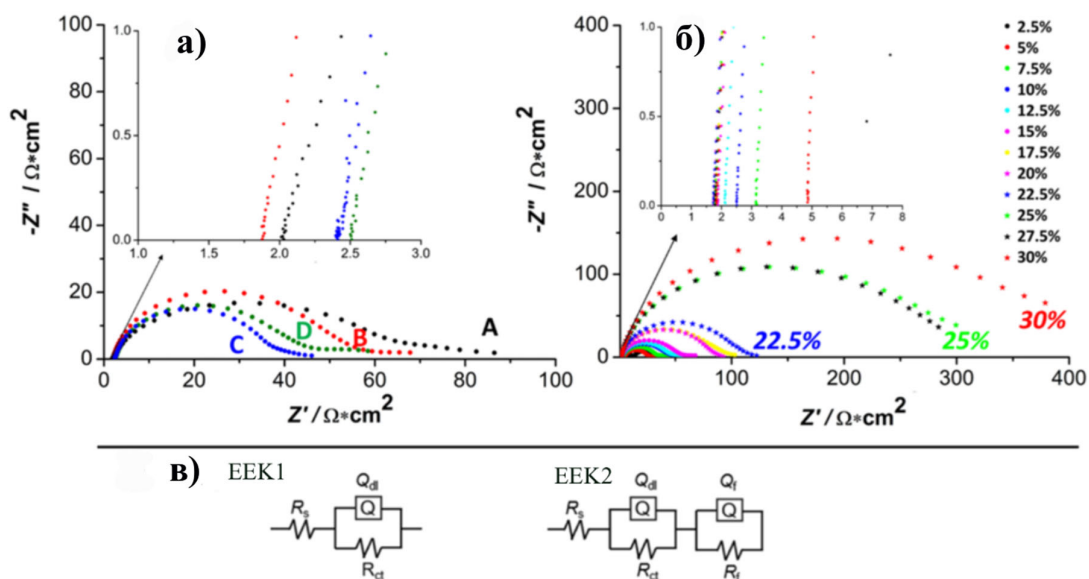
Обједињена анализа указује на то да нагиби од 60 и 90 mV при ниским пренапетостима одражавају допринос порозне структуре и „електрокаталитичко поравнавање”, док је нагиб од 120 mV јединствена вредност нагиба у области високих пренапетости, али и у деактивираним стању аноде, проистекла из комбинације кинетичких процеса РИК и растварања Ir.

## 5.7 Анализа IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода електрохемијском импедансном спектроскопијом

### 5.7.1 Електроде А-Д при РИК

Електрохемијска импедансна спектроскопија (ЕИС) примењена је за детаљније истраживање активности за РИК за четири врсте IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> анода (А-Д). ЕИС мерења су снимљена потенциостатски на 1,35 V, са синусном пертурбацијом од 10 mV (корен средњих квадрата).

Дијаграми електрода у комплексној равни испољавају импедансни полукруг, што указује на доминантан електрохемијски процес са одговарајућом временском константом (слика 34) [217,232,233]. Полукруг се јавља у региону средњих до високих фреквенција. Регион ниских фреквенција карактеришу ниске вредности имагинарне импеданције.



Слика 34. Спектри ЕИС IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода: а) добијених синтезним путевима А-Д регистровани у 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б) електроде добијене синтезним путем Д регистровани у H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворима 2,5–30 %; в) еквивалентна електрична кола за моделовање електродних одзива ЕИС, параметри у табелама 7 и 8. Спектри ЕИС снимљени су потенциостатски на 1,35 V амплитудом од 10 mV.

Добијени подаци ЕИС уопштено су анализирани коришћењем еквивалентних електричних кола типа R<sub>s</sub>(Q<sub>dl</sub>R<sub>ct</sub>) (слика 36ц), која укључују омску отпорност раствора (R<sub>s</sub>), отпорност преноса наелектрисања (R<sub>ct</sub>) и елемент са константним фазним померајем (Q<sub>dl</sub>), који симулира капацитивно понашање двојног слоја [225,232–234]. Одсуство других полукругова, односно уопштено додатних ∑R<sub>f</sub>Q<sub>f</sub> временских константи, које би представљале отпорност и

капацитивност самог оксидног филма, сугерише да отпорност превлаке није доминантан фактор импедансног одзива унутар мереног фреквентног опсега, или да је њен утицај интегрисан у отпорности раствора или отпорности преносу наелектрисања. Параметри еквивалентног кола, добијени рачунским прилагођавањем експерименталним подацима ЕИС за електроде А–Д, приказани су у табелама 8 и 9.

Табела 8. Параметри еквивалентног електричног кола за IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електроде произведене синтезним поступцима А–Д и испитане техником ЕИС у 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> раствору

Електрода	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{n_{dl}}$	$n_{dl}$
А	2.0	53.12	0.0032	0.89
Б	1.90	49.12	0.0033	0.89
Ц	2.40	34.55	0.0053	0.91
Д	2.5	41.14	0.0024	0.84

Отпорност раствора је показала веома мале варијације међу узорцима (1.90–2.5  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), што указује на уједначену проводљивост електролита, сличан контакт између електрода и електролита и минималан допринос укупној импеданцији система. Ове вредности су типичне за изразито киселе електролите (1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [233]. Мале варијације у  $R_s$  између електрода могу се приписати мањим разликама у геометрији мерне ћелије или позиционирању одељка са референтном електродом.

Уочене су разлике у вредностима отпорности  $R_{ct}$ , које одражавају кинетичку баријеру при одигравању РИК. Нижа вредност  $R_{ct}$  подразумева бржу реакцију и побољшану електрокаталитичку ефикасност. Анализа података открива да електрода Ц има најнижу вредност  $R_{ct}$  (34,55  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), што је чини најактивнијом анодом за РИК у испитиваној серији. Следи је електрода Д са  $R_{ct}$  од 41,14  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Електроде Б (49,12  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) и А (53,12  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) показују веће вредности  $R_{ct}$ , што указује на спорију кинетику РИК, односно мању активност. Ово јасно показује позитиван утицај хлороводоничне киселине у прекурсорском раствору на електрокаталитичку активност превлаке.

Вредности  $Q_{dl}$ , које се могу повезати са капацитивношћу двојног слоја и стоје у корелацији са електрохемијски активном површином (ЕХАП), додатно подржавају ову интерпретацију [217,225,233]. Електрода Ц показала је највећу вредност  $Q_{dl}$  (0,0053  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n_{dl}}$ ), уз највећу вредност експонента  $n_{dl}$  (0,91), што указује на добро развијену и релативно хомогену ЕХАП. Електрода Д има најнижу вредност  $Q_{dl}$  (0,0024  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n_{dl}}$ ) у поређењу са електродом Ц, иако обе садрже HCl у прекурсорском раствору и показују бољи  $R_{ct}$  од електрода А и Б. Ова разлика у  $Q_{dl}$  сугерише да метода испирања супстрата (дејонизована вода за Ц у поређењу са етанолом за Д), у комбинацији са HCl, има значајан утицај на коначну морфологију превлаке и ЕХАП, чак иако обе опције испирања побољшавају кинетику реакције. Електроде А (0,0032  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n_{dl}}$ ) и Б (0,0033  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{n_{dl}}$ ) имају сличне, умерене вредности  $Q_{dl}$  и  $n_{dl}$  (0,89), што је у складу са њиховом нижом активношћу у поређењу са електродама Ц и Д. Посебно треба напоменути да сам поступак испирања супстрата (етанол у односу на дејонизовану воду) има релативно мањи директан утицај на параметре ЕИС када систем растварача остаје непромењен. Ово је посебно евидентно за електроде А и Б, припремљене у чистом *n*-бутанолу, које показују готово идентичне вредности  $R_{ct}$  и  $Q_{dl}$ . Међутим, када се испирање етанолом комбинује са раствором HCl (као код електроде Д), примећује се нижи  $R_{ct}$  у поређењу са електродом А, што сугерише могући синергистички ефекат између методе чишћења и хемијског састава раствора прекурсора.

Свеукупно, анализа ЕИС јасно потврђује да присуство HCl у прекурсорском раствору значајно побољшава ефикасност преноса наелектрисања и кинетику РИК. Поред тога, специфична припрема супстрата (испирање дејонизованом водом за электроду Ц), у присуство HCl у раствору, резултира оптималном морфологијом која оптимизује ЕХАП и

доступност активних места. То се одражава у најповољнијој комбинацији малог  $R_{ct}$  ( $34,55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) и великог  $Q_{dl}$  ( $0,0053 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ ) вредности електроде Ц. Ови налази су у складу са претходним запажањима која наглашавају кључну улогу састава прекурсора и поступака припреме на електрокаталитичка својства  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  анода.

### 5.7.2 Електрохемијска импедансна спектроскопија $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ електроде Д у растворима сумпорне киселине концентрације од 2,50 до 30,0 %

Дијаграми  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  електрода у комплексној равни при различитим концентрацијама сумпорне киселине углавном показују један полукруг (слика 34б). Изузетак представља електрода тестирана у 2,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где се јављају два фреквентно-раздвојена полукруга. Полукруг мањег пречника у опсегу високих до средњих фреквенција приписују се структурном одговору оксидног слоја, док онај са већим пречником, на нижим фреквенцијама, одговара међуповршинским процесима повезаним са РИК [217,232,233,235,236].

Добијени импедансни спектри су анализирани помоћу одговарајућих еквивалентних електричних кола (слика 34ц, табела 9), који обухватају вредности за  $R_s$ ,  $R_{ct}$ ,  $Q_{dl}$ ,  $n_{dl}$  и, где је применљиво, додатне елементе кола повезане са оксидним слојем (отпор слоја  $R_f$  и капацитивност слоја  $Q_f$ ,  $n_f$ ). Временска константа  $Q_f R_f$  одговара диелектричном и отпорном одговору порозне структуре оксидне превлаке.

Табела 9. Параметри еквивалентних електричних кола за податке ЕИС снимљене за електроду Д у растворима  $\text{H}_2\text{SO}_4$  са концентрацијама у опсегу од 2,5 до 30 %

$\text{H}_2\text{SO}_4$ (%)	$R_s/\Omega\text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$	$Q_{dl}/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$	$n_{dl}$	$R_f/\Omega\text{cm}^2$	$Q_f/\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{S}^n$	$n_f$
2,5	8,65	16,99	0,00184	0,88	4,53	$1,86 \times 10^{-7}$	0,98
5,0	4,87	21,15	0,0027	0,89			
7,5	3,16	30,23	0,0027	0,89			
10,0	2,53	39,42	0,0029	0,89			
12,5	2,14	41,79	0,0032	0,89			
15,0	1,89	48,88	0,0033	0,89			
17,5	1,82	82,49	0,0033	0,90			
20,0	1,77	101,1	0,0035	0,90			
22,5	1,77	101,7	0,0035	0,90			
25,0	1,17	267,7	0,0032	0,89			
27,5	1,80	266,9	0,0034	0,90			
30,0	1,85	355,7	0,0033	0,89			

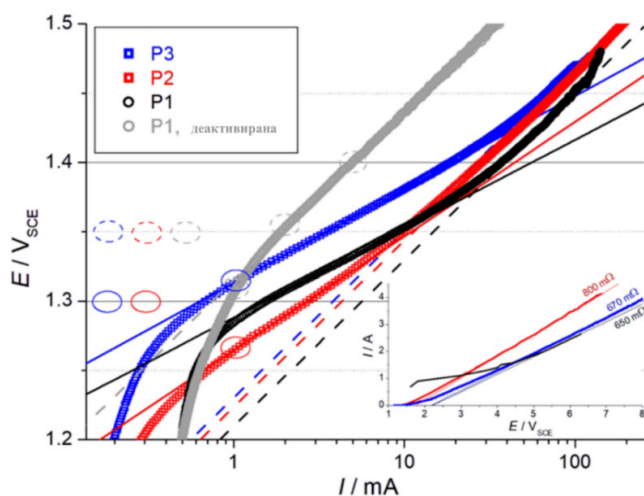
$R_s$  се смањује са повећањем концентрације киселине, од  $8,65 \Omega \cdot \text{cm}^2$  у 2,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до приближно  $1,77\text{--}1,85 \Omega \cdot \text{cm}^2$  при концентрацијама већим од 17,5 % (табела 8). Ово понашање је у складу са повећаном јонском проводљивошћу електролита при вишим концентрацијама киселине.  $R_{ct}$  се повећава са концентрацијом киселине, од  $16,99 \Omega \cdot \text{cm}^2$  у 2,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до максимума од  $355,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  при 30,0 %. Пораст  $R_{ct}$  указује на то да се каталитичка активност аноде смањује. При концентрацијама  $\geq 25$  %,  $R_{ct}$  изражено расте, што указује на значајно спорију кинетику РИК. Смањење активности за РИК може бити последица више међусобно повезаних процеса, који укључују растварање каталитички активних компоненти у оксидном слоју, пасивацију титанијумске подлоге формирањем изолаторског  $\text{TiO}_2$  или, вероватније, блокаду активних места и смањену јонску проводљивост. Прелом у тренду  $R_{ct}$  се уочава изнад 22,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , што може одражавати промену у механизму електрохемијске реакције или додатну структурну деградацију каталитичког слоја. Иако су  $R_{ct}$  вредности до  $267,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  забележене у 25,0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оне су значајно ниже од вредности забележених за потпуно неактивне аноде у сличним срединама. На пример, Ху и сарадници су добили вредности  $R_{ct}$  преко  $2500 \Omega \cdot \text{cm}^2$  за неактивне електроде, услед присуства изолаторског међуслоја  $\text{TiO}_2$  [237].

Ови резултати показују да анода остаје каталитички активна, иако са делимично блокираним активним местима и при високим концентрацијама киселине. Капацитивност израчуната на основу параметра елемента константне фазе ( $Q_{dl}$ ) у доброј је сагласности са вредностима добијеним цикличном волтаметријом и пропорционална је електрохемијски активној површини аноде за РИК [217,225,233,238]. Значајан пораст капацитивности двојног слоја ( $Q_{dl}$ ) је забележен већ при концентрацији киселине од 5,0 %  $H_2SO_4$ , што указује на изражене промене у међуповршинском складиштењу наелектрисања. Са даљим повећањем концентрације  $H_2SO_4$  у опсегу од 2,5 до 22,5 %, адмитансни параметар ЕКФП постепено расте од 0,0018 на 0,0035  $\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^n$ , што одражава побољшану јонску проводљивост и реактивност површине. Изван овог опсега, примећује се благи пад у 25–30 %  $H_2SO_4$ , што може бити последица делимичне деградације/деактивације електрохемијски активних места или смањене јонске приступачности. Овај тренд указује на повећану изложеност  $IrO_2$  активних места и бољу продорност електролита у микроструктурне дефекте као што су поре и микропукотине.  $n_{dl}$  остаје стабилан око 0,89–0,90 у свим концентрацијама, што указује на стабилан степен хетерогености површине и очувано неидеално капацитивно понашање међуповршине. Параметри повезани са филмом,  $R_f$ ,  $Q_f$ ,  $n_f$ , су се јавили само у 2,5 %  $H_2SO_4$ , са вредностима  $R_f = 4,53 \Omega\cdot cm^2$ ,  $Q_f = 1,86 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^n$ ,  $n_f = 0,98$ , што указује на готово идеално капацитивно понашање површинског слоја. Одсуство изражених параметара филма на већим концентрацијама киселине указује на то да се импеданција површинског слоја не може јасно разграничити у односу на укупну међуповршинску импеданцију.

Концентрације  $H_2SO_4$  од 10–20 % пружају повољне електрохемијске услове, окарактерисане ниским  $R_{ct}$  и  $R_s$  вредностима и већим  $Q_{dl}$ , што резултира максималном ефикасношћу за РИК. Насупрот томе, концентрације киселине  $\geq 20$  % доводе до значајног повећања  $R_{ct}$ , што указује на успорену кинетику РИК и потенцијалну дугорочну деградацију каталитичке активности и стабилности аноде.

### 5.7.3 Електроде добијене рециклажним поступком

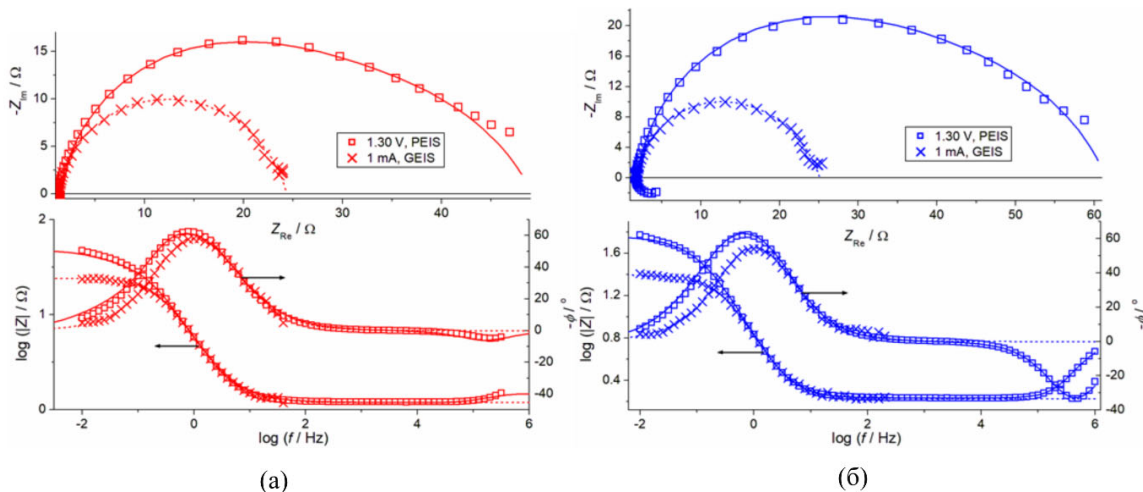
Иако поларизационе криве, слика 35, пружају увид у кинетику РИК и енергетску ефикасност процеса електролизе воде, за детаљнију анализу процеса преноса наелектрисања примењена је ЕИС метода. Мерења ЕИС су спроведена на потенцијалима и густинама струје у Тафеловој области РИК. Помоћу потенциостатских (ПЕИС) и галваностатских (ГЕИС) мерења испитивана је активност аноде у реактивираним стању рециклажног поступка отпадних индустријских анода, као и у накнадном деактивираним стању на насумичним местима на њеној површини. Стања активности насумичних положаја P1–P3 на површини аноде која су анализирана методама ПЕИС и ГЕИС означена су на слици 35 елипсама.



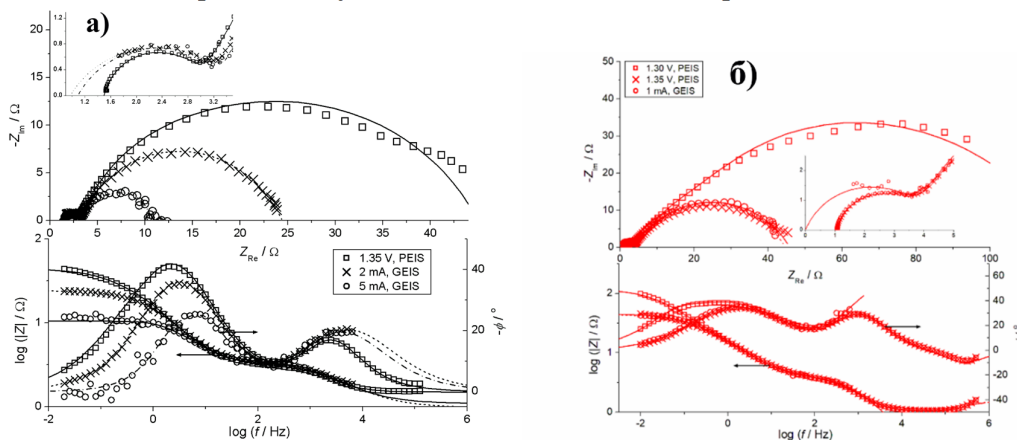
Слика 35. Тафелове зависности (кориговане за омски пад потенцијала) за рециклирану IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti аноду у реактивираним стању и након деактивирације тестом УТС; елипсама су назначене мерне тачке при ПЕИС и ГЕИС реактивираних и деактивираним стањима аноде (пуне и испрекидане елиптичне линије, редом); уметак: поларизационе одлике положаја P1–P3 при већим пренапетостима, у 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

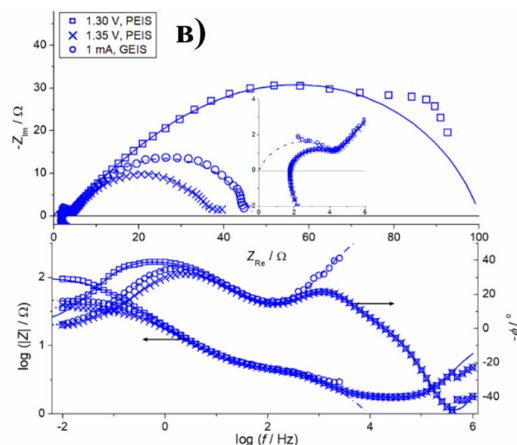
Циљ ових иситивања је прецизнија анализа и повезивање структурних карактеристика превлаке на рециклираним анодама са њеним електрохемијским одликама, посебно оних који се односе на операциону стабилност и последично губитак активности на крају радног века аноде.

На слици 36 приказани су импедансни подаци за најактивнију и најмање активну позицију на површини реактивираних анода (P2 и P3), док се слика 37 односи на деактивирано стање након УТС свих испитиваних позиција. У уметнутим приказима на слици 36 представљене су високофреквентне карактеристике спектра ЕИС у комплексној равни. Појава лукова у комплексној равни одговара јасно израженим максимумима фазног помераја у Бодевим дијаграмима.



Слика 36. Бодеве дијаграми ЕИС и одговарајући дијаграми у комплексној равни реактивираних IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti анода на површинским позицијама P2 (а) и P3 (б) при потенциостатским (1,30 V) и галваностатским (1 mA) условима ЕИС при РИК; симболи: мерења, линије: одзив еквивалентног електричног кола





Слика 37. Бодеве дијаграми ЕИС и одговарајући дијаграми у комплексној равни IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti аноде деактивирани током УТС на позицијама P1 (а), P2 (б) и P3 (в) при потенциостатским (1,30 и 1,35 V) и галваностатским (1, 2 или 5 mA) режимима ЕИС при РИК; симболи: мерења, линије: одзив еквивалентног електричног кола.

Лукови регистровани ПЕИС режимом на реактивираној аноди (слика 36) су сложене структуре са очигледним доприносом више од једне временске константе, док они у ГЕИС режиму имају јаснији облик јединственог. Ипак, за опис оба одзива еквивалентним електричним колом, и ПЕИС и ГЕИС, било је потребно проширити једноставно коло капацитивности и отпорности у паралелној вези, посебно због појаве високофреквентне индуктивне петље, како би се импедансни подаци поуздано анализирали и добили параметри који описују понашање аноде при РИК.

Разлика у компакности позиција објашњавала је смањење капацитивности из ЦВ које је регистровано након спровођења УТС искључиво за позицију P1. Разуђенији слој на P1 би могао бити више истрошен током УТС. С обзиром на то да су термичка напрезања током формирања превлаке на рециклираној подлози израженија уколико је нанети слој превлаке дебљи. Дебља превлака на позицији P1 може бити склона настанку већег броја широких пукотина на површини превлаке током реактивације.

Разградња превлаке током УТС у потпуности ремети јасан капацитивни одзив, при високим учестаностима, где се јавља полукруг у дијаграму у комплексној равни, што је типично за деактивирани превлаке [228] (уметци на слици 36). подаци ЕИС за деактивирани превлаку одговарају дистрибуираним RC елементима у знатно ширем фреквентном опсегу него што је то био случај код реактивирани превлаке. Одлике ових полукружних зависности разликују се по позицијама, при чему је на позицији P1 био најјасније изражен уз пратећи јасан максимум фазног помераја на приближно 4 kHz. На позицијама P2 и P3 он се јавља као превој на нижим учестаностима или обухвата знатно шири фреквентни опсег.

Ако се претпостави да је полукруг који се јавља након деактивације повезан са површинским слојем превлаке, који је сиромашнији од унутрашњих слојева превлаке у односу на IrO<sub>2</sub> [230], онда се може даље претпоставити да је тај слој био најдискретнији и најмање компактан (одговарајући полукруг појављује се на највишој фреквенцији) на оној површини која је иницијално била најразуђенија (позиција P1). Разградња превлаке довела је до додатних карактеристика ЕИС, која се јавља у средњефреквентном опсегу фазног помераја, поред већ примећених појава на високим и ниским учестаностима. У зависности од површинске позиције, у средњефреквентном опсегу појавили су се додатни максимуми или је дошло до проширења максимума уочених код реактивирани превлаке. Ово је последица

већег раздвајања временских константи услед разградње током УТС, пошто су преостали слојеви деактивирани превлаке порознији и мање компактни.

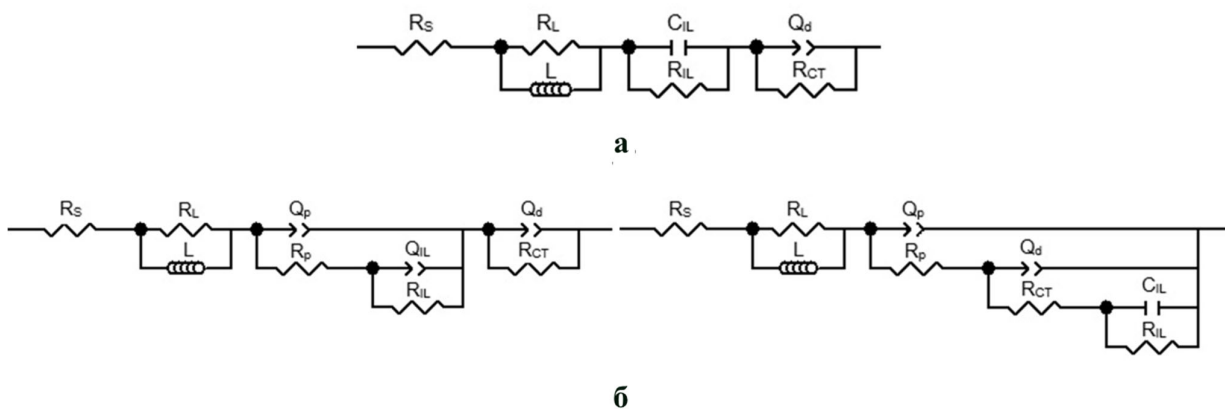
Анализом дијаграма ЕИС при РИК на слици 36б долази се до закључка да су разлике између позиција Р2 и Р3 које су првобитно препознате као најактивнија и најмање активна заправо занемарљиве. Било да се посматрају подаци ПЕИС или ГЕИС, лукови су сличних димензија, при чему је најизраженија разлика у максимално достигнутој импеданцији између активног и деактивираниог стања – око 30%, већа за мање активну позицију Р3.

Разлог за одсуство јасних разлика у активности за РИК из мерења ЕИС на позицијама Р2 и Р3 повезан је са континуираним губитком активности током УТС, што је касније илустровано хронопотенциограмима уметнутим на сликама 36 и 37, као и са чињеницом да ове две позиције (Р2 и Р3) достижу сличну активност на потенцијалу од око 1,45 V (слика 35). Ово постаје значајно када се узме у обзир временска скала мерења: поларизација се изводи квазистационарно, док је за импедансна мерења у стационарном режиму потребно знатно дуже време.

Имајући у виду карактеристичне физичкохемијско-електричне карактеристике препознате у спектрима ЕИС, утврђено је да се еквивалентно електрично коло (ЕЕК) које се најбоље мереним подацима ЕИС може приказати као  $R_s(C1(R1(C2(R3...C_{n-1}(R_nC_n))))))$ . Отпорник  $R_s$  представља отпорност раствора електролита, док отпорник  $R_i$  и кондензатор  $C_i$  представљају отпорност у порама превлаке и капацитивност дискретних слојева превлаке, редом, од њене површине ( $i = 1$ ), па све до најмање доступних унутрашњих слојева за највеће  $i$ . Вредност  $n$  се стога може сматрати мером „дубином продора” улазног сигнала ЕИС у превлаку у зависности од његове учестаности. ЕИС подаци за ЕЕК приказани су као линије на сликама 36 и 37, при чему релативна грешка параметара ЕЕК није прелазила 20%, а вредности  $\chi^2$  и суме квадрата су биле испод 5% и  $10^{-4}$ , редом. За све позиције превлаке пре УТС (реактивирано стање), ЕЕК до  $n = 5$  дао је поуздане резултате фитовања, док су ЕЕК до  $n=6$  (односно 7 за податке ЕИС на позицији 3) били потребни након УТС како би се прецизно одредили параметри ЕЕК, због израженије расподеле временских константи.

Активније регије одражавају се кроз њихову већу ЕХАП и ефикаснији пренос наелектрисања. Чак и у деактивираним стањима превлаке, у којима је нађена већа укупна отпорност, задржавање иницијалне псеудокапацитивне активности сугерише да активна места и даље постоје, вероватно у подслоју са успореним одзивом због лоше проводности површинског слоја деактивираних превлаке.

Електричне одлике површинског слоја разграђеног тестом УТС представљене су  $C_pR_p$  елементима у паралелној вези који су додати у еквивалентно електрично коло за опис импедансног понашања након УТС, слика 38. У неким случајевима, грана  $C_pR_p$  додата паралелно у односу на остале гране кола показала је боље резултате од варијанте са  $C_pR_p$  сегментом у серији са осталим гранама кола. Међутим, није пронађен основ за коментарисање разлике између варијанти било са електричног или физичко-хемијског аспекта.  $C_pR_p$  комбинација је јасно идентификована у домену високих фреквенција и одговора импеданцији површинског слоја у деактивираним стањима. Лукови на ниским фреквенцијама, повезане са  $C_i$  и  $L_i$ , већих су пречника у поређењу са онима у иницијалном стању (слика 37), уз одговарајуће померање врхова фазног помераја ка нешто вишим фреквенцијама (смањење временских константи).

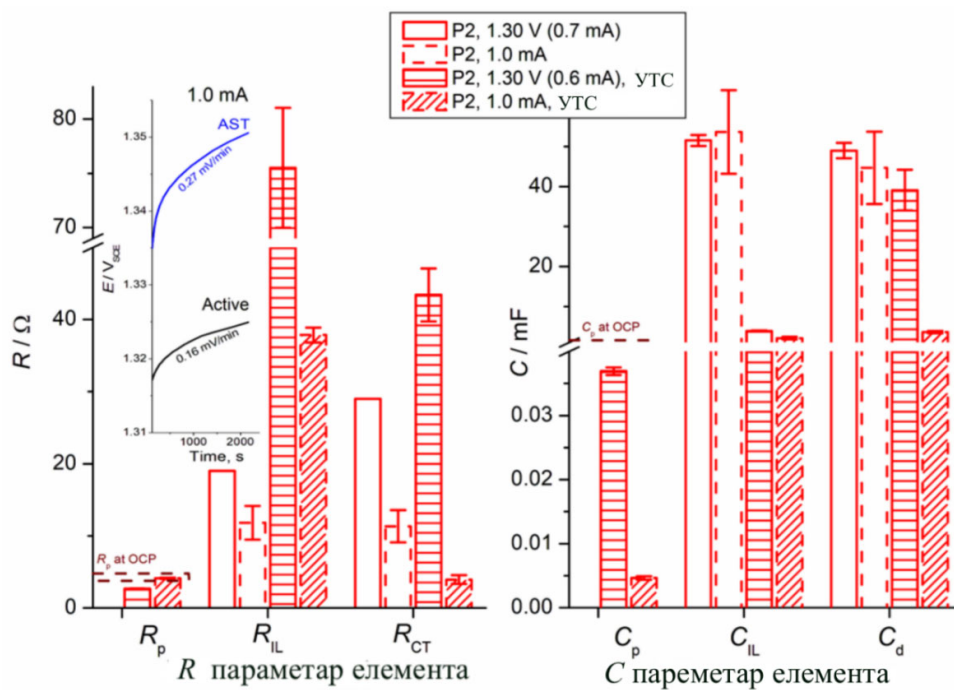


Слика 38: Еквивалентна електрична кола за опис ПЕИС импедансног одговора аноде у активном (а) и деактивираним (б) стању; за ГЕИС је изостављен индуктивни  $R_L$  део

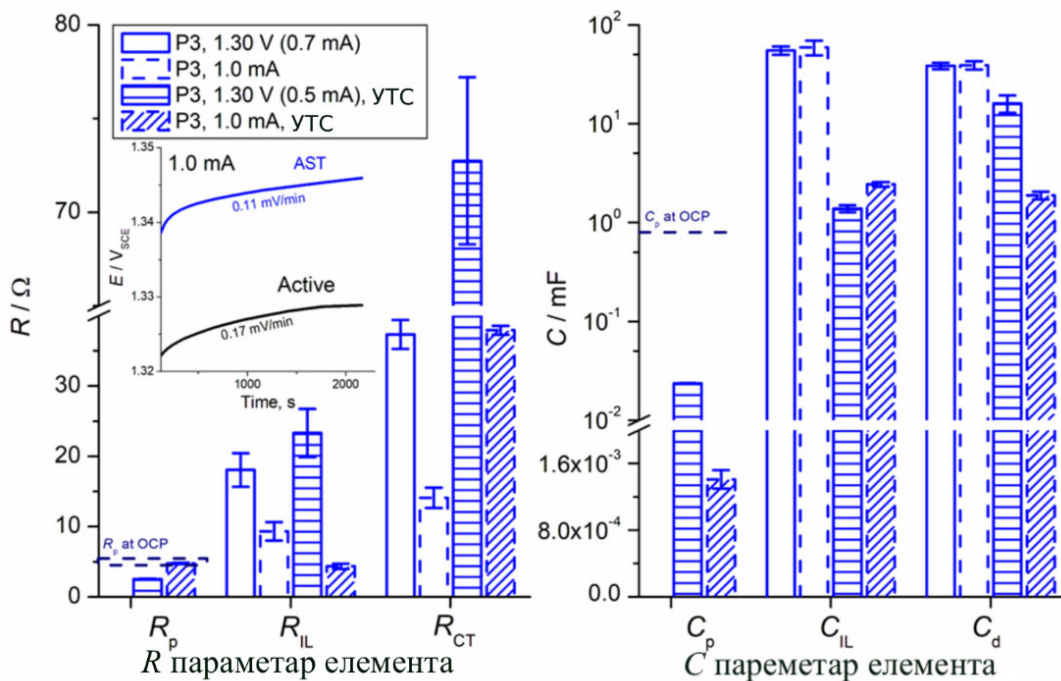
$C_p R_p$  елемент се углавном манифестује у домену високих фреквенција импедансног спектра (као што је приказано на слици 37, уметци на дијаграмима у комплексној равни, за деактивирано стање). Анализа сугерише да овај новонастали или значајно измењени површински слој делује као баријера, отежавајући приступ унутрашњој површини превлаке, која и даље може задржати одређени степен електрохемијске активности за процесе преноса наелектрисања.

Дакле, комбинација  $C_p R_p$  директно квантификује допринос импеданције овог пасивационог или високо отпорног површинског слоја, што представља кључни узрок губитка операционих одлика аноде.

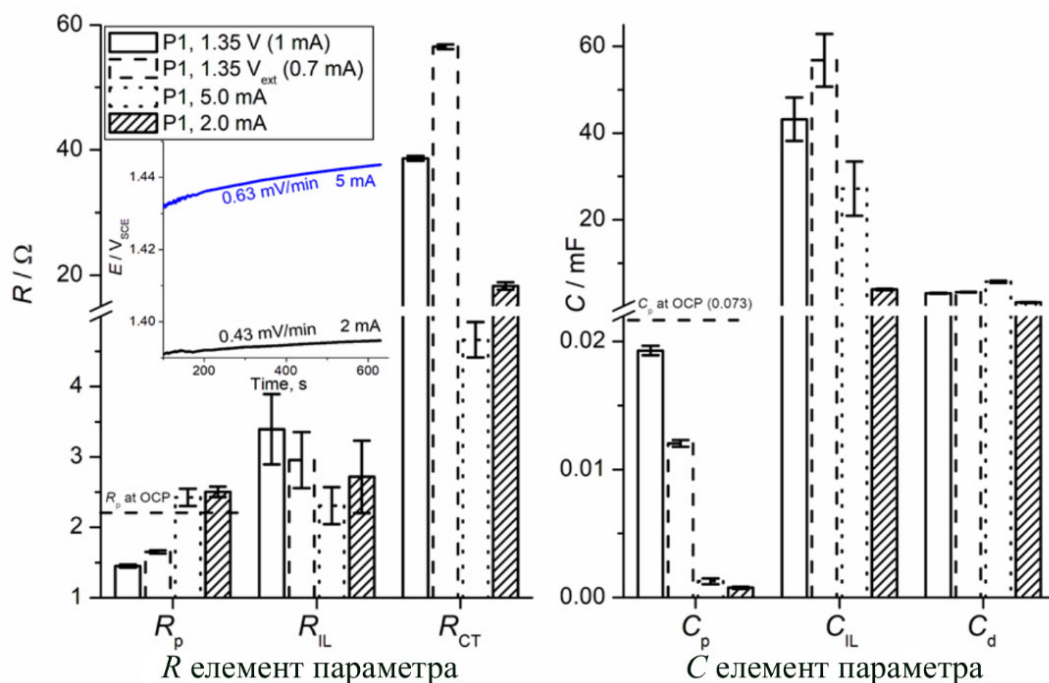
Слике 39-41 приказују вредности параметара кола, са одговарајућим апсолутним грешкама израчунатим из одступања импеданције кола од измерених, за различите позиције 1–3 на површини аноде. На основу слика 39 и 40 упоређују се параметри за P2 и P3. У активном стању (подаци за деактивирано стање означени су са „УТС подаци”), вредност  $R_{CT}$  добијена из ПЕИС је већа од  $R_{IL}$ . Код ГЕИС мерења, због већих струја, вредности  $R_{IL}$  и  $R_{CT}$  су ниже него у ПЕИС режиму. За активнију позицију P2 оне су приближне, а у неким случајевима је чак добијен нешто нижи  $R_{CT}$  него у ПЕИС-у, што је супротно запажањима за P3. Већи  $R_{CT}$  из ПЕИС података за P3 указује на то да је њена иницијална активност за РИК била нижа, што се одражава и у трендовима параметара отпорности, упркос томе што су подаци прикупљени током продужене поларизације када активност опада. Узрок почетних разлика у активности види се и у временским трендовима позитивирања потенцијала приказаним у уметцима слика 39-41. Иако су линеарни делови позитивирања при дужим временима за P2 и P3 у активном стању слично нагиба, почетна вредност потенцијала је негативнија, а његово иницијално опадање (до 500 s) је знатно израженије за P2. То сугерише да током продужене поларизације долази до изједначавања активности између позиција P2 и P3.



Слика 39: Вредности параметара еквивалентног електричног кола добијене при прилагођавању импедансног одговора при реакцији РИК са слика 36а и 37б на позицији Р2 у активном и деактивираним стању аноде („UTC“ подаци); одговарајући  $C_p$  и  $R_p$  подаци на потенцијалу отвореног круга (ПОК) су назначени испрекиданом линијом; Уметак: хронопотенциограми током галваностатских импеданских мерења.



Слика 40: Параметри еквивалентног електричног кола за позицију Р3 у активном и деактивираним стању аноде („UTC“);  $C_p$  и  $R_p$  на ПОК су наведени испрекиданом линијом; Уметак: хронопотенциограми током галваностатских импеданских мерења.



Слика 41: Параметри еквивалентног електричног кола за позицију P1 у деактивираним стању аноде;  $C_p$  и  $R_p$  на ПОК су наведени испрекиданом линијом; Уметак: хронопотенциограми током галваностатских импеданских мерења.

Још једно важно запажање из слика 39 и 40 односи се на вредности капацитивности. Ни  $C_d$  ни  $C_{dl}$  не зависе од површинске позиције активне аноде, као ни од струје или режима импеданских мерења (ПЕИС или ГЕИС). Ово сугерише да  $C_t$ , који зависе од ових параметара, не треба посматрати као елементе кола повезане са структурним својствима превлаке, него претежно са процесима у превлаци који се одигравају током РИК. Допринос ових елемената процеса преноса наелектрисања кроз капацитивне одлике превлаке током РИК, може се установити поређењем са подацима добијеним на отвореном колу. На ПОК, укупна капацитивност добијена анализом расподеле кроз порозни слој има сличне вредности као збир  $C_d$  и  $C_{IL}$  при РИК. Из овога следи да диференцијална капацитивност превлаке не зависи од потенцијала, односно од тога да ли се на превлаци одиграва неки фарадајски процес или не. Уколико би се сматрало да укупна порозна површина аноде учествује у преносу наелектрисања, онда следи да се и отпорности повезане са преносом наелектрисања,  $R_{ct}$  и  $R_{IL}$ , односе на исту површину електроде. Ово оставља простор за претпоставку да се ове две отпорности односе на паралелне процесе током РИК, односно да  $R_{IL}$  описује кинетику растварања иридијума, док је кинетика РИК квантификована кроз вредност  $R_{ct}$ . На основу овога може се закључити да је вредност  $R_{ct}$  на позицији P2 најнижа због највеће активности за РИК, док је вредност  $R_{IL}$  највећа услед најспоријег растварања Ir.

Јасно се уочава на сликама 39 и 40 општи тренд повећања отпорности за пренос наелектрисања и смањења одговарајуће капацитивности услед деградације позиција P2 и P3, што је илустровано „УТС” подацима. Повећање отпорности је очигледније из ПЕИС података, регистрованих при мањим просечним струјама, него из ГЕИС са већим стационарним струјама. Смањење капацитивности показује супротан тренд:  $C_{dl}$  се више смањује према ГЕИС подацима. Међутим,  $C_{IL}$  има сличну вредност у оба режима, ПЕИС и ГЕИС. Сличне вредности  $C_{IL}$  при ПЕИС и ГЕИС се региструју и у активном стању, што показује да не долази до битније промене у површини превлаке на којој се одиграва пренос наелектрисања при растварању Ir. С друге стране,  $C_{dl}$  деградираних превлаке из ПЕИС је близу вредности добијеној у активном стању аноде. Ово сугерише да је површина аноде

доступна за РИК слична у њеном активном и деактивираним стању, али то важи само за галвностатски режим.

У деактивираним стању, заостала активност за РИК на основу поларизационих мерења (слика 37) је слична изворној активности, али при већим капацитивностима, тј. РИК се одиграва на деловима површине превлаке на којој је очуван изворни садржај  $I_r$ . Одговарајуће вредности  $R_{ст}$  су, међутим, веће у деактивираним стању, што указује на то да реагенти до активне површине за РИК теже приступају него у активном стању. Ово може да се догоди уколико постоји слабо активан/лоше проводан површински слој превлаке кроз чије поре се приступа унутрашњој површини превлаке. Импедансни одговор оваквог слоја представљен је комбинацијом  $C_p R_p$  у еквивалентном колу.

Повећање  $R_{ст}$  при деградацији је израженије за иницијално мање активну позицију Р3, како при ПЕИС тако и при мерењима ГЕИС. Са друге стране, добијено је да  $R_{ст}$  за активнију позицију Р2 може бити чак и мања у односу на активно стање према мерењима ГЕИС. Ово указује на то да је унутрашња површина превлаке активнија на Р2 него на позицији Р3, што објашњава њену иницијално већу активност – унутрашња површина на Р2 више доприноси активности превлаке. Последично,  $R_{IL}$  је много већа на позицији Р2, тј. растварање  $I_r$  је спорије него на позицији Р3.  $R_{IL}$  из ГЕИС за Р3 је мања него за Р2, па чак и мања у односу на њено активно стање.

Регистроване импедансне разлике између активног и деактивираним стања између Р2 и Р3 не указују на разлике у механизму губитка активности аноде, али су корисне за разјашњење наизглед малих разлика између њихових РИК активности за РИК. Параметри кола повезани са деактивираним стањем,  $R_p$  и  $C_p$ , су прилично слични за Р2 и Р3, и показују зависност од режима мерења.  $R_p$  је виша у ГЕИС режиму и поклапа се са вредностима забележеним при ПОК. Важан налаз је да параметри дефинисаног слоја превлаке који је изгубио активност очигледно зависе од оперативних услова струје/потенцијала при којима су добијени, што не би требало да буде случај ако би слој био претежно са одликама изолатора.

Како би се проверило понашање кључних импеданских параметара са слика 40 и 41 у деактивираним стању, деактивирана позиција Р1 је испитана помоћу ПЕИС и ГЕИС под различитим условима, а резултати су приказани на слици 42.

Пошто је пораст потенцијала у галвностатском режиму (при ПЕИС) знатно стрмији (уметак на слици 41) него за позиције Р2 и Р3, промене параметара су такође проверене након продужене потенциостатске поларизације на 1,35 V. Просечна струја је нижа (0,7 mA у поређењу са почетном вредношћу од 1,0 mA), а  $R_{ст}$  је повећана, што указује на то да се губитак активности суштински односи на каталитички губитак активности за РИК. У знатно мањој мери,  $R_p$  је такође повећан, што се чини као правило –  $R_p$  расте са продуженом и интензивираним поларизацијом ( $R_p$  расте са повећањем струје са 1 на 5 mA). С друге стране,  $C_p$  значајно опада за ред величине. Изгледа да су параметри деактивираним површинског слоја превлаке осетљиви на производе процеса преноса наелектрисања који се одвијају унутар превлаке, иако се не очекује да он доприноси каталитичкој активности због исцрпљене активне  $I_r$  компоненте.

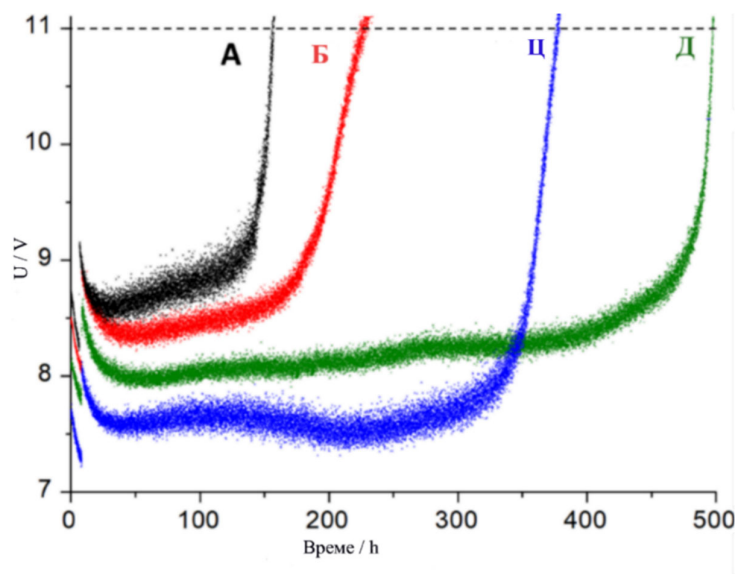
Слично томе,  $C_{IL}$  такође опада са повећањем поларизационог струјног оптерећења, док  $R_{IL}$  опада само незнатно, што указује на то да је  $C_{IL}$  под утицајем јона насталих у процесима преноса наелектрисања, док се  $R_{IL}$  не смањује значајно због ниског садржаја  $I_r$ . Са смањењем  $R_{ст}$  услед брже РИК при поларизацији,  $C_{st}$  остаје непромењен и изгледа да је неосетљив на производе тих процеса. Могуће је да је постигнуто потпуно покривање слабо активне

површине адсорбованим интермедијарима у РИК, што може да објасни регистровани Тафелов нагиб од 120 mV, који предвиђа спору десорпцију као спори ступањ РИК.

## 5.8 Убрзани тестови стабилности (УТС) IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електрода

### 5.8.1. Електроде А, Б, Ц и Д

Резултати УТС изведених на четири IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> електроде у 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при константној густини струје од 2 A·cm<sup>-2</sup> приказани су на слици 42. Губитак стабилности дефинисан је као време након којег је напон на ћелији, *U*, премашио 11 V, што одговара повећању од приближно 2-3 V у односу на радни напон активне аноде.



Слика 42. Тестови убрзане стабилности за електроде А-Д

Добијени подаци указују на то да и поступак испирања након нагризања и хемијски састав раствора прекурсора имају значајан утицај на електрохемијску стабилност и радни век електрода. Међу тестираним узорцима, електрода Д, која је након нагризања у 10% оксалној киселини испрана етанолом и произведена коришћењем прекурсора IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> растворених у мешавини *n*-butanola и 20% HCl (37%), показала је највећу стабилност, одржавајући функционалност приближно 498 сати под УТС.

Насупрот томе, електрода Ц, припремљена са идентичном формулацијом прекурсора, али испрана дејонизованом водом уместо етанолом, показала је радни век од приближно 375 сати. Овај резултат, иако нешто нижи од оног за электроду Д, ипак потврђује благотворан утицај HCl на формирање превлаке и каталитичку стабилност.

Електрода Б, која је испрана етанолом након нагризања и произведена коришћењем прекурсора растворених искључиво у *n*-бутанолу (без HCl), постигла је радни век од приближно 226 сати. Радни век ове електроде је дужи од радног века електроде А (152 сата), која је испрана дејонизованом водом. Ови упоредни резултати даље потврђују кључну улогу медијума за испирање у одређивању дуготрајности аноде, при чему испирање етанолом значајно побољшава стабилност електроде.

Свеукупно, налази потврђују да је хемија у раствору (додавање HCl у *n*-бутанол) и протокол испирања након нагризања (етанол) од суштинског значаја за максимизацију издржљивости и електрохемијских одлика анода на бази IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> под оштрим радним условима.

### 5.8.2 Убрзани тест стабилности електроде Д у растворима сумпорне киселине концентрације 10–30 %

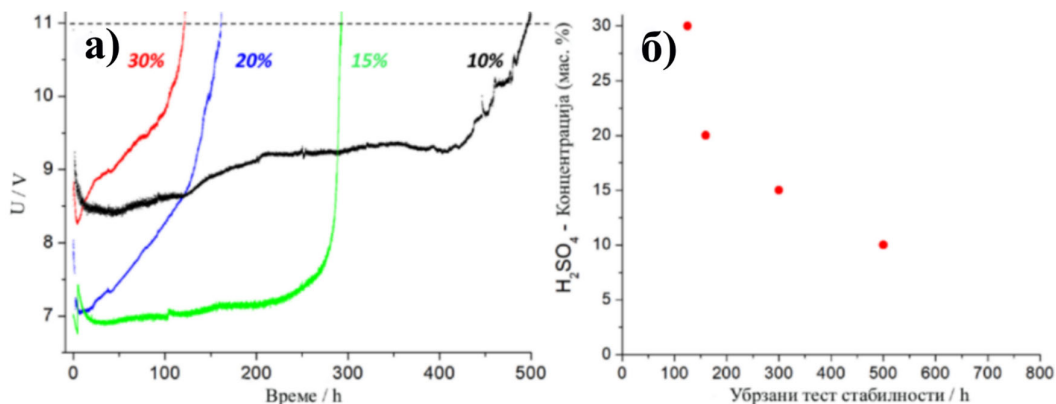
Резултати УТС електроде Д, у раствору H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> различитих концентрација – 10, 15, 20 и 30%, при константној анодној густини струје од 2 А cm<sup>-2</sup>, приказани су на слици 43.

Резултати УТС показали су изражену зависност трајања електроде од концентрације киселине у електролиту. Примећен је значајан пад оперативне стабилности са повећањем концентрације киселине: електрода у 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> радила је 298 сати, у 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 161 сат, док је електрода у 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имала најкраћи радни век од само 122 сата. Ови резултати представљају смањење радног века за факторе 1,7, 3,1 и 4,1, редом, у поређењу са радним веком у 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Оваква зависност између концентрације H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и радног века електроде сугерише да повишене концентрације киселине убрзавају процес разградње, вероватно због интензивније оксидативне растворљивости IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превлаке и агресивније корозије на граници превлака–подлога.

Важно је напоменути да корелација између концентрације H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и радног века електроде показује приближно линеаран тренд у опсегу од 10–20%, што имплицира постојање јединственог механизма деградације унутар овог распона концентрација. Међутим, у 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> примећује се знатно бржи пад стабилности електроде, што указује на прелазак у агресивнији режим деградације, вероватно доминиран брзим растварањем IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> превлаке и појава додатних путева разградње (слика 39б).

Сходно томе, иако више концентрације киселине негативно утичу на дугорочну стабилност електроде, оне такође представљају ефикасан начин за убрзавање механизма разградње у протоколима УТС. Ово омогућава брзу евалуацију материјала и превлака електрода под екстремним радним условима и подржава употребу концентроване сумпорне киселине као алата за тестирање отпорности на радне услове електрохемијских система.



Слика 43. Тест убрзане стабилности електрода IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> произведених путем синтезне руте Д, спроведено у галваностатским условима при константној густини струје од 2 А cm<sup>-2</sup> у H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са концентрацијама од 10, 15, 20 и 30 %. Време квара дефинисано је као тачка у којој је напон ћелије достигао 11 V.

## 6. Закључак

Применом физичко-хемијских метода, посебно детаљном анализом електрохемијских одлика у активном и реактивираним стању  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  електрода, али и након њихове разградње током анодне полуреакције електролизе воде из киселих раствора, поуздано је корелисана морфологија, структура и састав по дебљини оксидне превлаке са разликама у начину припреме титанијумске подлоге и поступку наношења полазних једињења превлаке.

Анализа утицаја поступка припреме подлоге од комерцијалног титанијума и наношења оксидне превлаке на одлике испитиваних  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  електрода показује да електрода означена као Д, израђена коришћењем  $\text{HCl}$ -модификоване смеше прекурсора за наношење и титанијумске подлоге испране етанолом, показује најповољнији баланс између електрокаталитичке активности и дугорочне стабилности. Супериорна ефективна електрохемијски активна површина (ЕХАП), двослојна структура превлаке са  $\text{Ir}$ -богатијим спољним слојем и међуфаза подлога/превлага са већим садржајима  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  доприносе побољшаној активности електроде Д за реакцију издвајања кисеоника (РИК) и дуготрајној електрохемијској стабилности у процесу електролизе воде из киселих раствора. Увођење  $\text{HCl}$  у прекурсорску смешу значајно утиче на нуклеациону кинетику оксида и последично на морфологију и хемијску структуру  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  превлага, као и формирањем ситнијих  $\text{IrO}_2$  кристалита. Овај утицај  $\text{HCl}$  додатно поспешује миграцију  $\text{Ta}$  ка међуфази подлога/превлага, стварајући  $\text{Ti}$ - и  $\text{Ta}$ -обогаћену међуфазну зону, док спољашња површина постаје богатија у односу на  $\text{Ir}$ . Овај међуслој је из тих разлога дебљи у односу на превлаке код других испитиваних електрода. Испирање етанолом доводи до спонтаног стварања тањег  $\text{TiO}_2$  слоја, што доприноси продужењу радног века електроде током убрзаног теста стабилности (УТС) – електроде испране етанолом надмашују оне испране водом у погледу стабилности и ЕХАП.

Даља анализа односила се на испитивање утицаја варијације концентрације  $\text{H}_2\text{SO}_4$  као електролита на повољне електрохемијске одлике електроде Д са циљем максимизације њене активности и стабилности. Оптимални радни опсег концентрација од 15–22,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  омогућава максималну каталитичку активност својствену превлаци уз најдужи електролитички радни век аноде иреверзибилног деградирања електрода. Концентрације испод 7,5 % доводе до брже разградње превлаке, док концентрације изнад 22,5 % знатно убрзавају процес растварања  $\text{Ir}$  и последично структурни колапс превлаке са знатним повећањем њене отпорности у процесу електролизе. Ови резултати наглашавају критичну улогу електролита у дугорочном задржавању повољних одлика  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  анода, при чему се јасно види да оптимални електролит подржава активност и стабилност претежно површинских слојева, који су и главни носиоци електрокаталитичке активности за РИК.

Детаљна електрохемијска карактеризација реактивације рециклираних подлога као индустријског отпада, омогућила је поуздано систематско повезивање уједначености одлика по површини превлаке са одступањима у њеном саставу и структури. Електрохемијске одлике су карактеристично испитиване преко расподеле одлика по површини, и кроз дебљину превлаке. Овакав приступ заснован је на дискретизацији слојева превлаке на основу расподеле временских константи из динамичког електрохемијског одзива превлаке. Јасно је показано да више од половине укупне електрохемијске активности превлаке потиче са површинских слојева, који су такође најосетљивији на губитак активности током електролизе, што је и закључак проистекао из испитивања утицаја припреме подлоге и начина наношења превлаке другим физичко-хемијским методама. У дистрибуираном одзиву унутрашњих слојева превлаке уочене су минималне промене, што потврђује да регистрована површинска неравномерност превлаке, изазвана термичким третманом током формирања појединачних слојева превлаке, директно утиче на расподелу активности.

Корелација података добијених различитим електрохемијским методама показује да су порознији и испуцалији површински слојеви, који се јављају код дебљих превлака, електрохемијски ефикаснији, јер омогућавају равномерније функционисање анода по дебљини превлаке током електролизе. Другим речима, дебља, порознија превлака са површином обогашеном активном компонентом IrO<sub>2</sub> омогућава дужи радни век и боље искоришћење материјала преваке у електролизи. Ова запажања имају значај као смернице за оптимизацију расподеле активног слоја током (ре)активације анода електрокаталитичком превлаком, сугеришући да горњи слојеви треба да буду богатији IrO<sub>2</sub> компонентом, док доњи слојеви, који не морају имати знатне садржаје активне компоненте, пружају механичку и хемијску стабилност.

Детаљна анализа елктрохемијском импедансном спектроскопијом, спроведена под потенциостатским и галваностатским условима, омогућила је такође раздвајање кинетичког доприноса РИК и споредне реакције електрохемијског растварања Ir одзиву, које су одговорне за губитак активности аноде и скраћење њиховог радног века. Различити капацитивни параметри и параметри отпорности повезани са овим процесима показали су зависност од услова анодне поларизације, на основу које су објашњене промене у активности за РИК, а које доводе до разградње превлаке. Овакав приступ анализи дискретизацији одлика појединачних слојева превлаке потврдио је да је површински слој најкритичнији за оперативне карактеристике аноде, док унутрашњи слој, иако мање активан, задржава свој структурни операциони интегритет.

Комбинована анализа активности преко различитих електрохемијских параметара омогућава квантитативно предвиђање оперативних карактеристика IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti анода, у складу са саставом и структуром активне оксидне превлаке. Прецизно подешавање структуре, порозности и расподеле IrO<sub>2</sub> компоненте омогућава оптимизацију електрода за максималну активност за РИК и дуготрајност, што је посебно важно у индустријској електролизи воде и последично електролитичког добијања метала и металних превлака. Оваква интегрисана методологија пружа јасне смернице за дизајн електрода са продуженим радним веком и побољшаном униформношћу материјала у зависности од процеса у којем се примењује, што представља значајан допринос у развоју анода базираних на оксиду Ir са одговарајућим одликама.

Обједињени резултати из ове студије показују да је високооперативна IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti електрода производ међузависности: пажљиво модификованог прекурсора, третмана подлоге, оптимизоване дебљине и порозности превлаке, као и прецизног подешавања састава електролитичког раствора. Површински слојеви диктирају одлике аноде при РИК и одређују њен радни век, док унутрашњи слојеви оксидне превлаке обезбеђују њену механичку и хемијску стабилност. Интеграција различитих електрохемијских техника омогућава предвиђање и оптимизацију електрохемијских одлика превлаке, пружајући детаљан увид у механизме деградације и смернице за дизајн одговарајућих превлака за примену у индустријској електролизи.

## 7.0 Литература

- [1] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1).
- [2] G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO<sub>2</sub> and synthetic diamond anodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 228–230. <https://doi.org/10.1149/1.1390792>.
- [3] R.A. Herrada, A. Medel, F. Manríquez, I. Sirés, E. Bustos, Preparation of IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>|Ti electrodes by immersion, painting and electrophoretic deposition for the electrochemical removal of hydrocarbons from water, *J. Hazard. Mater.* 319 (2016) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.076>.
- [4] C.R. Costa, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, P. Olivi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA<sup>®</sup> electrodes, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 616–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.005>.
- [5] S. Kulandaisamy, J.P. Rethinaraj, S.C. Chockalingam, S. Visvanathan, K.V. Venkateswaran, P. Ramachandran, V. Nandakumar, Performance of catalytically activated anodes in the electrowinning of metals, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 579–583. <https://doi.org/10.1023/A:1018454830073>.
- [6] W. Zhang, E. Ghali, G. Houlachi, Review of oxide coated catalytic titanium anodes performance for metal electrowinning, *Hydrometallurgy*, 169 (2017) 456–467. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.014>.
- [7] S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2377–2385. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00338-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00338-8).
- [8] L. Moriau, M. Smiljanić, A. Lončar, N. Hodnik, Supported Iridium-based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts - Recent Developments, *ChemCatChem*, 14 (2022). <https://doi.org/10.1002/cctc.202200586>.
- [9] C.P. De Pauli, S. Trasatti, Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalysts, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 161–168. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03950-L](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03950-L).
- [10] S.M. Hoseinie, F. Ashrafizadeh, M.H. Maddahi, A comparative investigation of the corrosion behavior of RuO<sub>2</sub>–IrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> coated titanium anodes in chloride solutions, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) E50. <https://doi.org/10.1149/1.3294569>.
- [11] N.M. Alanazi, A.I. Al-Abdulhadi, T.Y. Al-Zharani, T.A. Al-Khaldi, R.A. Alghamdi, A.H. Al-Shaikh Ali, S. Shen, Electrochemical properties of IrO<sub>2</sub>–Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated Ti anode in acid media, *Surf. Coat. Technol.* 374 (2019) 815–821. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.059>.
- [12] S. Fierro, A. Kapalka, C. Comninellis, Electrochemical comparison between IrO<sub>2</sub> prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO<sub>2</sub> prepared by thermal decomposition of H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> solution, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 172–174. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.018>.
- [13] C.H. Comninellis, G.P. Vercesi, Characterization of DSA| oxygen evolving electrodes: choice of a coating, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335–345.
- [14] G.P. Vercesi, J. Rolewicz, C. Comninellis, J. Hinden, Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: choice of base metal, *Thermochim. Acta* 176 (1991) 31–47. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80257-J](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80257-J).

- [15] B. Adams, M. Tian, A. Chen, Design and electrochemical study of SnO<sub>2</sub>-based mixed oxide electrodes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1491–1498. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.034>.
- [16] A.R. Zeradjanin, The era of stable electrocatalysis, *Nat. Catal.*, 6 (2023) 458–459. <https://doi.org/10.1038/s41929-023-00973-w>.
- [17] L.A. Da Silva, V.A. Alves, M.A.P. Da Silva, S. Trasatti, J.F.C. Boodts, Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir–Ti–Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1279–1281. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00448-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00448-3).
- [18] R.K.B. Karlsson, A. Cornell, Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2982–3028. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00389>.
- [19] H.B. Beer, The invention and industrial development of metal anodes, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 303C–304C. <https://doi.org/10.1149/1.2130021>.
- [20] S. Choi, W. Il Choi, J.S. Lee, C.H. Lee, M. Balamurugan, A.D. Schwarz, Z.S. Choi, H. Randriamahazaka, K.T. Nam, A reflection on sustainable anode materials for electrochemical chloride oxidation, *Adv. Mater.* 35 (2023). <https://doi.org/10.1002/adma.202300429>.
- [21] J.G. Vos, A. Venugopal, W.A. Smith, M.T.M. Koper, Competition and selectivity during parallel evolution of bromine, chlorine, and oxygen on IrO<sub>x</sub> electrodes, *J. Catal.* 389 (2020) 99–110. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.05.024>.
- [22] Z. Deng, S. Xu, C. Liu, X. Zhang, M. Li, Z. Zhao, Stability of dimensionally stable anodes for chlorine evolution reaction, *Nano Res.* 17 (2024) 949–959. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5965-7>.
- [23] M.C. Medeiros, S.S.L. Castro, E.V. dos Santos, M.A. Rodrigo, C.A. Martínez-Huitle, A proof of concept for the electro-refinery: selective electroproduction of acetic acid from t-CNSL waste using DSA electrodes, *Electrochem. Commun.* 141 (2022) 107356. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107356>.
- [24] F. Qiu, L. Wang, Y. Fan, Y. Pan, H. Song, Z. Ye, S. Zhang, Review on structural adjustment strategies of titanium-based metal oxide dimensionally stable anodes in electrochemical advanced oxidation technology, *Adv. Eng. Mater.* 26 (2024). <https://doi.org/10.1002/adem.202400122>.
- [25] H. Wang, J. Wang, G. Bo, S. Wu, L. Luo, Degradation of pollutants in polluted river water using Ti/IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated electrodes and evaluation of electrode characteristics, *J. Clean. Prod.* 273 (2020) 123019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123019>.
- [26] Q. Wang, Z. Cao, Q. Liu, J. Zhang, Y. Hu, J. Zhang, W. Xu, Q. Kong, X. Yuan, Q.F. Chen, Enhancement of COD removal in constructed wetlands treating saline wastewater: intertidal wetland sediment as a novel inoculum, *J. Environ. Manage.* 249 (2019) 109398. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109398>.
- [27] P. Isosaari, V. Srivastava, M. Sillanpää, Ionic liquid-based water treatment technologies for organic pollutants: current status and future prospects, *Sci. Total Environ.* 690 (2019) 604–619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.421>.
- [28] H. Akrouf, L. Bousselmi, Water treatment for color and COD removal by electrochemical oxidation on boron-doped diamond anodes, *Arab. J. Geosci.* 6 (2013) 5033–5041. <https://doi.org/10.1007/s12517-012-0706-3>.
- [29] C. Ingrao, S. Failla, C. Arcidiacono, A comprehensive review of environmental and operational issues of constructed wetland systems, *Curr. Opin. Environ. Sci. Health* 13 (2020) 35–45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.10.007>.

- [30] N.P. Shapkin, E.K. Papynov, I.G. Halchenko, N.N. Zhamaskaya, S.A. Katkova, O.A. Apanasenko, Improvement of the electrochemical method for sewage treatment, *J. Water Resour. Prot.* 2 (2010) 739–741. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2010.28085>.
- [31] P. Chelme-Ayala, M.G. El-Din, D.W. Smith, C.D. Adams, Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide, *Water Res.* 45 (2011) 2517–2526. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.007>.
- [32] M.E. Makgae, M.J. Klink, A.M. Crouch, Performance of sol–gel titanium mixed metal oxide electrodes for electrocatalytic oxidation of phenol, *Appl. Catal. B* 84 (2008) 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.021>.
- [33] R. Tolba, M. Tian, J. Wen, Z.H. Jiang, A. Chen, Electrochemical oxidation of lignin at IrO<sub>2</sub>-based oxide electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 649 (2010) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.12.013>.
- [34] G.P. Vercesi, J.-Y. Salamin, C.H. Comninellis, Morphological and microstructural study of Ti/IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes: effect of preparation temperature, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 991–998. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(91\)85306-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(91)85306-R).
- [35] L.K. Xu, J.D. Scantlebury, Microstructure and electrochemical properties of IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium anodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) B254. <https://doi.org/10.1149/1.1569479>.
- [36] R. Alibek, M. Atapour, A. Aghajani, R. Ashari, Microstructure and electrochemical properties of IrO<sub>2</sub>–RhO<sub>x</sub>–ZrO<sub>2</sub> coated titanium anodes, *Electrochim. Acta* 329 (2020) 135158. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135158>.
- [37] R. Otagawa, M. Morimitsu, M. Matsunaga, Effects of microstructure of IrO<sub>2</sub>-based anodes on electrocatalytic properties, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1509–1513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00274-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00274-6).
- [38] J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Thermolytic formation and microstructure of IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide anodes from chloride precursors, *Thermochim. Acta* 403 (2003) 257–266. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00061-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00061-3).
- [39] J. Bošnjaković, V. Panić, M. Stevanović, S. Stopić, J. Stevanović, B. Grgur, G. Šekularac, Revealing the surface and in-depth operational performances of oxygen-evolving anode coatings: a guideline for the synthesis of inert durable anodes in metal electrowinning from acid solutions, *Metals* 14 (2024) 12339. <https://doi.org/10.3390/met14121339>.
- [40] K. Kawaguchi, M. Morimitsu, Effects of oxide composition on structure, surface morphology, and oxygen evolution behavior of IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes prepared at high temperature, *Electrochemistry* 83 (2015) 256–261. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.83.256>.
- [41] G.N. Martelli, R. Ornelas, G. Fanta, N. Permelec, Deactivation mechanisms of oxygen-evolving anodes at high current densities, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1551–1558. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85134-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85134-4).
- [42] R. Stuhr, P. Bayer, A.J. von Wangelin, The diverse modes of oxygen reactivity in life and chemistry, *ChemSusChem* 15 (2022) e202201323. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201323>.
- [43] R.G. Neville, A bicentennial tribute to Joseph Priestley: discovery of oxygen (1774), *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 428–431. <https://doi.org/10.1021/ed051p428>.
- [44] J.T. Hancock, A brief history of oxygen: 250 years on, *Oxygen* 2 (2022) 31–39. <https://doi.org/10.3390/oxygen2010004>.
- [45] J.R. Partington, D. McKie, Historical studies on the phlogiston theory: I. The levity of phlogiston, *Ann. Sci.* 2 (1937) 361–404. <https://doi.org/10.1080/00033793700200691>.
- [46] D. Allchin, Rekindling phlogiston: from classroom case study to interdisciplinary relationships, *Sci. Educ.* 6 (1997) 473–509. <https://doi.org/10.1023/A:1008640314559>.

- [47] L. Vegas, I.D. RI, J.A. Schufle, Scheele's priority for the discovery of oxygen, *J. Chem. Educ.* 52 (1975) 442. <https://doi.org/10.1021/ed052p442>.
- [48] L.R. Kump, The rise of atmospheric oxygen, *Nature* 451 (2008) 277–278. <https://doi.org/10.1038/nature06587>.
- [49] J. Farquhar, H.M. Bao, M.T. Johnston, Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle, *Science* 289 (2000) 756–759. <https://doi.org/10.1126/science.289.5480.756>.
- [50] J.C.G. Walker, The early history of oxygen and ozone in the atmosphere, *Pure Appl. Geophys.* 117 (1978) 498–512. <https://doi.org/10.1007/BF00876630>.
- [51] R.A. Berner, D.J. Beerling, R. Dudley, J.M. Robinson, R.A. Wildman, Phanerozoic atmospheric oxygen, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 31 (2003) 105–134. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.31.100901.141329>.
- [52] B.J.W. Mills, C.M. Belcher, T.M. Lenton, R.J. Newton, A modeling case for high atmospheric oxygen concentrations during the Mesozoic and Cenozoic, *Geology* 44 (2016) 1023–1026. <https://doi.org/10.1130/G38231.1>.
- [53] W. Junge, Oxygenic photosynthesis: history, status and perspective, *Q. Rev. Biophys.* 52 (2019) e1. <https://doi.org/10.1017/S0033583518000112>.
- [54] J. Huang, J. Huang, X. Liu, C. Li, L. Ding, H. Yu, The global oxygen budget and its future projection, *Sci. Bull.* 63 (2018) 1180–1186. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.07.023>.
- [55] G. Shaffer, S.M. Olsen, J.O.P. Pedersen, Long-term ocean oxygen depletion in response to carbon dioxide emissions from fossil fuels, *Nat. Geosci.* 2 (2009) 105–109. <https://doi.org/10.1038/ngeo420>.
- [56] H. Aljaghoub, S. Alasad, A. Alashkar, M. AlMallahi, R. Hasan, K. Obaideen, A.H. Alami, Comparative analysis of various oxygen production techniques using multi-criteria decision-making methods, *Int. J. Thermofluids* 17 (2023) 100261. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2022.100261>.
- [57] R.L. McKenzie, P.J. Aucamp, A.F. Bais, L.O. Björn, M. Ilyas, S. Madronich, *Ozone depletion and climate change: impacts on UV radiation*, Springer, Dordrecht, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0pp90040k>.
- [58] P.R. Ogilby, Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3181–3209. <https://doi.org/10.1039/b926014p>.
- [59] A. Greer, Christopher Foote's discovery of the role of singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ) in photosensitized oxidation reactions, *Acc. Chem. Res.* 39 (2006) 797–804. <https://doi.org/10.1021/ar050191g>.
- [60] L. Pauling, The discovery of the superoxide radical, *Trends Biochem. Sci.* 4 (1979) 203–204. [https://doi.org/10.1016/0968-0004\(79\)90203-2](https://doi.org/10.1016/0968-0004(79)90203-2).
- [61] R.E. Lynch, I. Fridovich, Effects of superoxide on the erythrocyte membrane, *J. Biol. Chem.* 253 (1978) 1838–1845. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)62328-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)62328-8).
- [62] W.H. Bannister, From haemocuprein to copper-zinc superoxide dismutase: a history on the fiftieth anniversary of the discovery of haemocuprein and the discovery of superoxide dismutase, *Free Radic. Res. Commun.* 5 (1988) 35–42. <https://doi.org/10.3109/10715768809068556>.
- [63] D.M. Proctor, K.A. Fehling, E.C. Shay, J.L. Wittenborn, J.J. Green, C. Avent, R.D. Bigham, M. Connolly, B. Lee, T.O. Shepker, M.A. Zak, Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc furnace steel industry slags, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1576–1582. <https://doi.org/10.1021/es9906002>.
- [64] Y. Man, W. Shen, X. Chen, Z. Long, J.P. Corriou, Dissolved oxygen control strategies for industrial sequencing batch reactors in the papermaking wastewater treatment process,

- Environ. Sci.: Water Res. Technol. 4 (2018) 654–662. <https://doi.org/10.1039/C8EW00035B>.
- [65] I. Pasztor, P. Thurty, J. Pulai, Chemical oxygen demand fractions of municipal wastewater for modeling of wastewater treatment, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6 (2009) 51–60. <https://doi.org/10.1007/BF03326059>.
- [66] Y. Dou, R. Lian, G. Chen, Y. Wei, Z. Peng, Identification of a better charge redox mediator for lithium–oxygen batteries, *Energy Storage Mater.* 25 (2020) 795–800. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.031>.
- [67] W.J. Kwak, N. Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L.R. Johnson, P.G. Bruce, L.F. Nazar, Y.K. Sun, A.A. Frimer, M. Noked, S.A. Freunberger, D. Aurbach, Lithium–oxygen batteries and related systems: potential, *Chem. Rev.* 120 (2020) 6626–6683. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00609>.
- [68] M. Holloway-Phillips, Photosynthetic Oxygen Production: New Method Brings to Light Forgotten Flux, *Plant Physiol.*, 177 (2018) 7–9. <https://doi.org/10.1104/PP.18.00344>.
- [69] R.L. Chapman, Algae: The world’s most important “plants” – an introduction, *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang.*, 18 (2013) 5–12. <https://doi.org/10.1007/s11027-010-9255-9>.
- [70] G. Markou, D. Georgakakis, Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review, *Appl. Energy*, 88 (2011) 3389–3401. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.042>.
- [71] B. Wang, C.Q. Lan, M. Horsman, Closed photobioreactors for production of microalgal biomasses, *Biotechnol. Adv.*, 30 (2012) 904–912. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.019>.
- [72] P. Rao, M. Muller, Industrial Oxygen: Its Generation and Use, *Proc. 2007 ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry*, (2007) 124–135.
- [73] E. Asghari, M.I. Abdullah, F. Foroughi, J.J. Lamb, B.G. Pollet, Advances, opportunities, and challenges of hydrogen and oxygen production from seawater electrolysis: An electrocatalysis perspective, *Curr. Opin. Electrochem.*, 31 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100879>.
- [74] S.A. Grigoriev, V.N. Fateev, D.G. Bessarabov, P. Millet, Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, 45 (2020) 26036–26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>.
- [75] K.R. Ward, G.S. Huvard, M. McHugh, R.R. Mallepally, R. Imbruce, Chemical oxygen generation, *Respir. Care*, 58 (2013) 184–194. <https://doi.org/10.4187/respcare.01983>.
- [76] M. Dincă, Y. Surendranath, D.G. Nocera, Nickel-borate oxygen-evolving catalyst that functions under benign conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 107 (2010) 10337–10341. <https://doi.org/10.1073/pnas.1001859107>.
- [77] P. Poizot, F. Dolhem, Clean energy new deal for a sustainable world: From non-CO<sub>2</sub> generating energy sources to greener electrochemical storage devices, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 2003–2019. <https://doi.org/10.1039/c0ee00731e>.
- [78] R.J. Detz, J.N.H. Reek, B.C.C. van der Zwaan, The future of solar fuels: When could they become competitive? *Energy Environ. Sci.*, 11 (2018) 1653–1669. <https://doi.org/10.1039/c8ee00111a>.
- [79] M. Chatenet, B.G. Pollet, D.R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R.D. Braatz, M.Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn, H. Schäfer, Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments, *Chem. Soc. Rev.*, 51 (2022) 4583–4762. <https://doi.org/10.1039/d0cs01079k>.
- [80] International Energy Agency (IEA), The Future of Hydrogen: Seizing today’s opportunities, Report prepared for the G20, Japan, 2019. <https://doi.org/10.1787/1e0514c4-en>.

- [81] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 253–278. <https://doi.org/10.1039/b800489g>.
- [82] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar water splitting cells, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 6446–6473. <https://doi.org/10.1021/cr1002326>.
- [83] A.J. Bard, A. Fox, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.*, 28 (1995) 141–145. <https://doi.org/10.1021/ar00051a007>.
- [84] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 36 (2010) 307–326. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [85] A. Buttler, H. Spliethoff, Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82 (2018) 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>.
- [86] I.M. Perović, Uticaj primene jonskih aktivatora na bazi d-metala Zn, Co, Cu, Ni, Mo i laserskog zračenja na energetske efikasnost procesa dobijanja vodonika alkalnom elektrolizom, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2018.
- [87] M.A. Khan, H. Zhao, W. Zou, Z. Chen, W. Cao, J. Fang, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, Recent progresses in electrocatalysts for water electrolysis, *Electrochem. Energy Rev.*, 1 (2018) 483–530. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0014-z>.
- [88] P. Millet, S. Grigoriev, Water electrolysis technologies, in: *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, Elsevier B.V., 2013, pp. 19–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00002-7>.
- [89] D.E. Hall, New technology of electrodeposition of metals, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 740–746. <https://doi.org/10.1149/1.2127498>.
- [90] D.E. Hall, Porous nickel-coated steel anodes for alkaline water electrolysis: Corrosion resistance, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 310–315. <https://doi.org/10.1149/1.2123817>.
- [91] J. Brauns, J. Schönebeck, M.R. Kraglund, D. Aili, J. Hnát, J. Žitka, W. Mues, J.O. Jensen, K. Bouzek, T. Turek, Evaluation of diaphragms and membranes as separators for alkaline water electrolysis, *J. Electrochem. Soc.*, 168 (2021) 014510. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abda57>.
- [92] P. Haug, M. Koj, T. Turek, Influence of process conditions on gas purity in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42 (2017) 9406–9418. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.111>.
- [93] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *J. Power Sources*, 203 (2012) 4–16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>.
- [94] Y. Bo, Z. Wenqiang, X. Jingming, C. Jing, Status and research of highly efficient hydrogen production through high temperature steam electrolysis at INET, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 2829–2835. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.037>.
- [95] A. Pandiyan, A. Uthayakumar, R. Subrayan, S.W. Cha, S.B.K. Moorthy, Review of solid oxide electrolysis cells: A clean energy strategy for hydrogen generation, *Nanomater. Energy*, 8 (2019). <https://doi.org/10.1680/jnaen.18.00009>.
- [96] T. Reier, H.N. Nong, D. Teschner, R. Schlögl, P. Strasser, Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments – reaction mechanisms and catalysts, *Adv. Energy Mater.*, 7 (2017) 1601275. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601275>.
- [97] S. Trasatti, Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 178 (1984) 99–145. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5).

- [98] S. Ardizzone, S. Trasatti, Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 64 (1996) 173–251. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(95\)00286-3](https://doi.org/10.1016/0001-8686(95)00286-3).
- [99] R.G. Compton (Ed.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [100] A.S. Jamadar, J.B. Yadav, Metal oxide-based electrocatalytic materials, in: S. Patra, S.K. Shukla, M. Sillanpää (Eds.), Springer, 2024, pp. 221–245. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-65902-7>.
- [101] J. Garche, C.K. Dyer, P.T. Moseley, D.A.J. Rand, B. Scrosati (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [102] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- [103] Y. Song, P. Roy, I. Paramasivam, P. Schmuki, Voltage-induced payload release and wettability control on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Angew. Chem.*, 122 (2010) 361–364. <https://doi.org/10.1002/ange.200905111>.
- [104] K. Kolbrecka, J. Przymusiński, Sub-stoichiometric titanium oxides as ceramic electrodes for oxygen evolution – structural aspects of the voltammetric behaviour of Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1591–1595. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85140-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85140-9).
- [105] F.C. Walsh, R.G.A. Wills, The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex<sup>®</sup> electrodes, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6342–6351. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.011>.
- [106] C. Kim, S. Kim, J. Choi, J. Lee, J.S. Kang, Y.E. Sung, J. Lee, W. Choi, J. Yoon, Blue TiO<sub>2</sub> nanotube array as an oxidant generating novel anode material fabricated by simple cathodic polarization, *Electrochim. Acta*, 141 (2014) 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.062>.
- [107] L. Cai, I.S. Cho, M. Logar, A. Mehta, J. He, C.H. Lee, P.M. Rao, Y. Feng, J. Wilcox, F.B. Prinz, X. Zheng, Sol-flame synthesis of cobalt-doped TiO<sub>2</sub> nanowires with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 12299–12306. <https://doi.org/10.1039/c4cp01748j>.
- [108] M. Yasutake, D. Kawachino, Z. Noda, J. Matsuda, S.M. Lyth, K. Ito, A. Hayashi, K. Sasaki, Catalyst-integrated gas diffusion electrodes for polymer electrolyte membrane water electrolysis: porous titanium sheets with nanostructured TiO<sub>2</sub> surfaces decorated with Ir electrocatalysts, *J. Electrochem. Soc.*, 167 (2020) 124523. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abb37d>.
- [109] N. Rajasekaran, L. Pogány, Á. Révész, B.G. Tóth, S. Mohan, L. Péter, I. Bakonyi, Structure and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co/Cu Multilayers Prepared by Two-Pulse (G/P) and Three-Pulse (G/P/G) Plating, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) D339–D348. <https://doi.org/10.1149/2.066406jes>.
- [110] V.A. Alves, L.A. Da Silva, J.F.C. Boodts, Surface characterisation of IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 1525–1534. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00276-X).
- [111] T. Wu, T. Yang, J. Zhang, X. Zheng, K. Liu, C. Wang, M. Chen, CoB and BN composites enabling integrated adsorption/catalysis to polysulfides for inhibiting shuttle-effect in Li–S batteries, *J. Energy Chem.*, 59 (2021) 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.015>.
- [112] S. Gottesfeld, J.D.E. McIntyre, G. Beni, J.L. Shay, Electrochromism in anodic iridium oxide films, *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 208–210. <https://doi.org/10.1063/1.90277>.

- [113] S. Hackwood, L.M. Schiavone, W.C. Dautremont-Smith, G. Beni, Anodic evolution of oxygen on sputtered iridium oxide films, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2569. <https://doi.org/10.1149/1.2127293>.
- [114] Y. Liu, C. Wang, Y. Lei, F. Liu, B. Tian, J. Wang, Investigation of high-performance IrO<sub>2</sub> electrocatalysts prepared by Adams method, *Int. J. Hydrogen Energy*, 43 (2018) 19460–19467. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.196>.
- [115] D. Michell, D.A.J. Rand, R. Woods, A study of ruthenium electrodes by cyclic voltammetry and X-ray emission spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 89 (1978) 11. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(78\)80027-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80027-8).
- [116] B. Han, K.A. Stoerzinger, V. Tileli, A.D. Gamalski, E.A. Stach, Y. Shao-Horn, Nanoscale structural oscillations in perovskite oxides induced by oxygen evolution, U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences (SC-22), n.d.
- [117] C. Niether, S. Faure, A. Bordet, J. Deseure, M. Chatenet, J. Carrey, B. Chaudret, A. Rouet, Improved water electrolysis using magnetic heating of FeC–Ni core–shell nanoparticles, *Nat. Energy*, 3 (2018) 476–483. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0132-1>.
- [118] Y. Zhu, G. Chen, Y. Zhong, Y. Chen, N. Ma, W. Zhou, Z. Shao, A surface-modified antiperovskite as an electrocatalyst for water oxidation, *Nat. Commun.*, 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04682-y>.
- [119] V. Gatard, D. De Masi, R. Chattot, I.M. Marin, J.M.A. Revert, P.F. Fazzini, T. Encinas, V. Martin, S. Faure, J. Deseure, J. Carrey, B. Chaudret, M. Chatenet, FeNi<sub>3</sub> and Ni-based nanoparticles as electrocatalysts for magnetically enhanced alkaline water electrolysis, *Electrocatalysis*, 11 (2021) 567–577. <https://doi.org/10.1007/s12678-020-00616-9>.
- [120] G.S. Feng, Conflicting roles of molecules in hepatocarcinogenesis: paradigm or paradox, *Cancer Cell*, 21 (2012) 150–154. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.01.001>.
- [121] E. Pizzutilo, S. Geiger, J.-P. Grote, A. Mingers, K.J.J. Mayrhofer, M. Arenz, S. Cherevko, On the need of improved accelerated degradation protocols (ADPs): examination of platinum dissolution and carbon corrosion in half-cell tests, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) F1510–F1514. <https://doi.org/10.1149/2.0731614jes>.
- [122] C. Daiane Ferreira Da Silva, F. Claudel, V. Martin, R. Chattot, S. Abbou, K. Kumar, I. Jiménez-Morales, S. Cavaliere, D. Jones, J. Rozière, L. Solà-Hernandez, C. Beauger, M. Faustini, J. Peron, B. Gilles, T. Encinas, L. Piccolo, F.H. Barros De Lima, L. Dubau, F. Maillard, Oxygen evolution reaction activity and stability benchmarks for supported and unsupported IrO<sub>x</sub> electrocatalysts, *ACS Catal.*, 11 (2021) 4107–4116. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04613>.
- [123] J. Kurtz, S. Sprik, G. Saur, S. Onorato, Fuel cell electric vehicle durability and fuel cell performance, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, 2019. <https://doi.org/10.2172/1501675>.
- [124] B.G. Pollet, S.S. Kocha, I. Staffell, Current status of automotive fuel cells for sustainable transport, *Curr. Opin. Electrochem.*, 16 (2019) 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.021>.
- [125] Joint Research Centre (European Commission), EU harmonised test procedure: electrochemical impedance spectroscopy for water electrolysis cells, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018/2019. <https://doi.org/10.2760/8984>.
- [126] G. Tsotridis, A. Pilenga, EU harmonised terminology for low temperature water electrolysis for energy storage applications, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018/2019. <https://doi.org/10.2760/138987>.
- [127] H. Schäfer, D.M. Chevrier, K. Kuepper, P. Zhang, J. Wollschlaeger, D. Daum, M. Steinhart, C. Heß, U. Krupp, K. Müller-Buschbaum, J. Stangl, M. Schmidt, X20CoCrWMo10-

- 9//Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a metal–ceramic composite with unique efficiency values for water-splitting in the neutral regime, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 2609–2622. <https://doi.org/10.1039/c6ee01304j>.
- [128] H. Schäfer, D.M. Chevrier, K. Kuepper, P. Zhang, J. Wollschlaeger, D. Daum, M. Steinhart, C. Heß, U. Krupp, K. Müller-Buschbaum, J. Stangl, M. Schmidt, X<sub>20</sub>CoCrWMo<sub>10</sub>-9//Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a metal–ceramic composite with unique efficiency values for water-splitting in the neutral regime, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2016) 2609–2622. <https://doi.org/10.1039/c7nr06527b>. [129] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, Splitting water with cobalt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 7238–7266. <https://doi.org/10.1002/anie.201007987>.
- [130] M. Bernt, A. Hartig-Weiß, M.F. Tovini, H.A. El-Sayed, C. Schramm, J. Schröter, C. Gebauer, H.A. Gasteiger, Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers, *Chem. Ing. Tech.*, 92 (2020) 31–39. <https://doi.org/10.1002/cite.201900101>.
- [131] C. Wei, R.R. Rao, J. Peng, B. Huang, I.E.L. Stephens, M. Risch, Z.J. Xu, Y. Shao-Horn, Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells, *Adv. Mater.*, 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201806296>.
- [132] Y. Lee, J. Suntivich, K.J. May, E.E. Perry, Y. Shao-Horn, Synthesis and activities of rutile IrO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub> nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 (2012) 399–404. <https://doi.org/10.1021/jz2016507>.
- [133] B.M. Tackett, W. Sheng, J.G. Chen, Opportunities and challenges in utilizing metal-modified transition metal carbides as low-cost electrocatalysts, *Joule*, 1 (2017) 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.002>.
- [134] E. Fabbri, M. Nachtegaal, T. Binninger, X. Cheng, B.J. Kim, J. Durst, F. Bozza, T. Graule, R. Schäublin, L. Wiles, M. Pertoso, N. Danilovic, K.E. Ayers, T.J. Schmidt, Dynamic surface self-reconstruction is the key of highly active perovskite nano-electrocatalysts for water splitting, *Nat. Mater.*, 16 (2017) 925–931. <https://doi.org/10.1038/nmat4938>.
- [135] B. Han, K.A. Stoerzinger, V. Tileli, A.D. Gamalski, E.A. Stach, Y. Shao-Horn, Nanoscale structural oscillations in perovskite oxides induced by oxygen evolution, *Nat. Mater.*, 16 (2017) 121–126. <https://doi.org/10.1038/nmat4764>.
- [136] J.A. Rard, Chemistry and thermodynamics of ruthenium and some of its inorganic compounds and aqueous species, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 1–39. <https://doi.org/10.1021/cr00065a001>.
- [137] S.R. Butler, J.L. Gillson, Crystal growth, electrical resistivity and lattice parameters of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>, *Mater. Res. Bull.*, 6 (1971) 81–89. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90092-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90092-4).
- [138] E.E. Bell, A.S.D.M. Tagami, High-temperature chemistry of the ruthenium–oxygen system, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 2432–2436. <https://doi.org/10.1021/j100805a042>.
- [139] P.F. Campbell, M.H. Ortner, C.J. Anderson, Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis of fission product oxides and nitrates to 1500 °C, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 58–61. <https://doi.org/10.1021/ac60169a016>.
- [140] G. Lodi, C. De Asmundis, P.F. Rossi, Preparation of RuO<sub>2</sub> films on microspheres of various materials, *Mater. Chem.*, 2 (1977) 103–108. [https://doi.org/10.1016/0390-6035\(77\)90028-1](https://doi.org/10.1016/0390-6035(77)90028-1).
- [141] D. Stolten, V. Scherer (Eds.), *Transition to renewable energy systems*, Wiley, 2013.
- [142] H.A. Bandal, A.R. Jadhav, H. Kim, Facile synthesis of bicontinuous Ni<sub>3</sub>Fe alloy for efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction, *J. Alloys Compd.*, 726 (2017) 875–884. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.290>.

- [143] R.A.L. Vanden Berghe, F. Cardon, W.P. Gomes, On the electrochemical reactivity of the redox couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  at the single crystal zinc oxide electrode, *Surf. Sci.*, 39 (1973) 368–384. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90008-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90008-3).
- [144] J. Zhu, E. Jiang, X. Wang, Z. Pan, X. Xu, S. Ma, P.K. Shen, L. Pan, M. Eguchi, A.K. Nanjundan, J. Shapter, Y. Yamauchi, Gram-scale production of  $\text{Cu}_3\text{P}-\text{Cu}_2\text{O}$  Janus nanoparticles into nitrogen- and phosphorus-doped porous carbon framework as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *Chem. Eng. J.*, 427 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130946>.
- [145] E. Jiang, J. Li, X. Li, A. Ali, G. Wang, S. Ma, P.K. Shen, J. Zhu,  $\text{MoP}-\text{Mo}_2\text{C}$  quantum dot heterostructures uniformly hosted on a heteroatom-doped 3D porous carbon sheet network as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *Chem. Eng. J.*, 431 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133719>.
- [146] Q. Pan, L. Wang, Recent perspectives on the structure and oxygen evolution activity for non-noble metal-based catalysts, *J. Power Sources*, 485 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229335>.
- [147] M. Tahir, L. Pan, F. Idrees, X. Zhang, L. Wang, J.J. Zou, Z.L. Wang, Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review, *Nano Energy*, 37 (2017) 136–157. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.022>.
- [148] J. Polonský, P. Mazúr, M. Paidar, E. Christensen, K. Bouzek, Performance of a PEM water electrolyser using a TaC-supported iridium oxide electrocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3072–3078. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.085>.
- [149] 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\(02\)00145-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00145-0).
- [150] Y. Li, Y. Sun, Y. Qin, W. Zhang, L. Wang, M. Luo, H. Yang, S. Guo, Recent advances on water-splitting electrocatalysis mediated by noble-metal-based nanostructured materials, *Adv. Energy Mater.*, 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>.
- [151] A. Ursúa, L.M. Gandía, P. Sanchis, Hydrogen production from water electrolysis: Current status and future trends, *Proc. IEEE*, 100 (2012) 410–426. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>.
- [152] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4901–4934. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- [153] H.S. Oh, H.N. Nong, T. Reier, M. Gliech, P. Strasser, Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers, *Chem. Sci.*, 6 (2015) 3321–3328. <https://doi.org/10.1039/c5sc00518c>.
- [154] B. You, Y. Sun, Innovative strategies for electrocatalytic water splitting, *Acc. Chem. Res.*, 51 (2018) 1571–1580. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>.
- [155] N. Danilovic, R. Subbaraman, K.-C. Chang, H. Chang, Y. Kang, J.D. Snyder, A.P. Paulikas, D. Strmcnik, Y.-T. Kim, D.J. Myers, V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic, Activity–stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments, *J. Phys. Chem. Lett.*, 5 (2014) 2474–2478. <https://doi.org/10.1021/jz500942f>.
- [156] R. Pittkowsky, P. Krtil, J. Rossmeisl, Rationality in the new oxygen evolution catalyst development, *Curr. Opin. Electrochem.*, 12 (2018) 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.11.014>.
- [157] M. Mehdipour, S.H. Tabaian, S. Firoozi, Effect of  $\text{IrO}_2$  crystallinity on electrocatalytic behavior of  $\text{IrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{MWCNT}$  composite as anodes in chlor-alkali membrane cell, *Ceram. Int.*, 45 (2019) 19971–19980. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.255>.

- [158] F. Amano, Y. Furusho, S. Yamazoe, M. Yamamoto, Structure–stability relationship of amorphous IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrocatalysts on Ti felt for oxygen evolution in sulfuric acid, *J. Phys. Chem. C*, 126 (2022) 1817–1827. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09775>.
- [159] G. Li, H. Yu, X. Wang, S. Sun, Y. Li, Z. Shao, B. Yi, Highly effective Ir<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> electrocatalysts for oxygen evolution reaction in the solid polymer electrolyte water electrolyser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 2858–2866. <https://doi.org/10.1039/c2cp44496h>.
- [160] E. Oakton, D. Lebedev, M. Povia, D.F. Abbott, E. Fabbri, A. Fedorov, M. Nachttegaal, C. Copéret, T.J. Schmidt, IrO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>: A high-surface-area, active, and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction, *ACS Catal.*, 7 (2017) 2346–2352. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03246>.
- [161] Y. Pi, Q. Shao, P. Wang, J. Guo, X. Huang, General formation of monodisperse IrM (M = Ni, Co, Fe) bimetallic nanoclusters as bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting, *Adv. Funct. Mater.*, 27 (2017). <https://doi.org/10.1002/adfm.201700886>.
- [162] X. Wang, G. Huang, Z. Pan, S. Kang, S. Ma, P.K. Shen, J. Zhu, One-pot synthesis of Mn<sub>2</sub>P–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous nanoparticles in a P, N-doped three-dimensional porous carbon framework as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting, *Chem. Eng. J.*, 428 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131190>.
- [163] V.K. Puthiyapura, S. Pasupathi, S. Basu, X. Wu, H. Su, N. Varagunapandiyani, B. Pollet, K. Scott, Ru<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalyst for the oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 8605–8616. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.100>.
- [164] V. Pfeifer, T.E. Jones, J.J. Velasco Vélez, C. Massué, R. Arrigo, D. Teschner, F. Girgsdies, M. Scherzer, M.T. Greiner, J. Allan, M. Hashagen, G. Weinberg, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, The electronic structure of iridium and its oxides, *Surf. Interface Anal.*, 48 (2016) 261–273. <https://doi.org/10.1002/sia.5895>.
- [165] G. Meng, W. Sun, A.A. Mon, X. Wu, L. Xia, A. Han, Y. Wang, Z. Zhuang, J. Liu, D. Wang, Y. Li, Strain regulation to optimize the acidic water oxidation performance of atomic-layer IrO<sub>x</sub>, *Adv. Mater.*, 31 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201903616>.
- [166] H. Over, Fundamental studies of planar single-crystalline oxide model electrodes (RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>) for acidic water splitting, *ACS Catal.*, 11 (2021) 8848–8871. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01973>.
- [167] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, N. Kulyk, J.P. Grote, A. Savan, B.R. Shrestha, S. Merzlikin, B. Breitbach, A. Ludwig, K.J.J. Mayrhofer, Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability, *Catal. Today*, 262 (2016) 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.014>.
- [168] Q. Zhou, D. Liu, G. Yuan, Y. Tang, K. Cui, S. Jang, Y. Xia, W. Xiong, Efficient degradation of phenolic wastewaters by a novel Ti/PbO<sub>2</sub>–Cr–PEDOT electrode with enhanced electrocatalytic activity and chemical stability, *Sep. Purif. Technol.*, 281 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119735>.
- [169] S. Yu, Z. Xie, K. Li, L. Ding, W. Wang, G. Yang, F.-Y. Zhang, Morphology engineering of iridium electrodes via modifying titanium substrates with controllable pillar structures for highly efficient oxygen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 405 (2022) 139797. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139797>.
- [170] W. Wang, K. Wang, W. Hao, T. Zhang, Y. Liu, L. Yu, W. Li, Preparation of Ti-based Yb-doped SnO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> electrode and electrochemical oxidation treatment of coking wastewater, *J. Rare Earths*, 40 (2022) 763–771. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.001>.

- [171] A. Chagnes, B. Pospiech, A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium ion batteries, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88(7) (2013) 1191–1199. <https://doi.org/10.1002/jctb.4053>.
- [172] B.S. Li, A. Lin, F.X. Gan, Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes for oxygen evolution, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16(5) (2006) 1193–1199. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60400-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60400-7).
- [173] R.A. Herrada, S.E. Rodil, S. Sepúlveda-Guzmán, J. Manríquez, K.S. Exner, E. Bustos, Characterization of Ti electrodes electrophoretically coated with IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films with different Ir:Ta molar ratios, *J. Alloys Compd.*, 862 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158015>.
- [174] Z. Yan, G. Li, J. Wang, Z. Zhang, Z. Feng, M. Tang, R. Zhang, Electro-catalytic study of IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated anodes with pretreated titanium substrates, *J. Alloys Compd.*, 680 (2016) 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.090>.
- [175] W. Xu, G.M. Haarberg, F. Seland, S. Sunde, A.P. Ratvik, S. Holmin, J. Gustavsson, A. Afvander, E. Zimmerman, T. Torjusåkre, The durability of the thermally decomposed IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium anode in a sulfate solution, *Corros. Sci.*, 150 (2019) 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.corosci.2019.01.018>.
- [176] Z. Han, P. Zhu, L. Xu, C.S. Kannan, S. Guo, J. Liu, S. Koppala, S. Ju, Electrochemical properties of the IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated anodes with Al/Ti and Cu/Ti layered composite substrates, *J. Alloys Compd.*, 769 (2018) 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.330>.
- [177] C.A. Huang, S.W. Yang, C.Z. Chen, F.Y. Hsu, Electrochemical behavior of IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes prepared with different surface pretreatments of Ti substrate, *Surf. Coat. Technol.*, 320 (2017) 270–278. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.005>.
- [178] L.K. Xu, J.D. Scantlebury, A study on the deactivation of an IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium anode, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2729–2740. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00108-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00108-2).
- [179] J.M. Hu, H.M. Meng, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Degradation mechanism of long service life Ti/IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide anodes in sulphuric acid, *Corros. Sci.*, 44 (2002) 1655–1668. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00165-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00165-2).
- [180] A. Chen, S. Nigro, Influence of a nanoscale gold thin layer on Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 13341–13348. <https://doi.org/10.1021/jp036138w>.
- [181] C. Tang, Z. Liu, D. Cui, L. Yu, J. Xue, X. Yin, Enhancing the stability and electrocatalytic activity of Ti-based PbO<sub>2</sub> anodes by introduction of an arc-sprayed TiN interlayer, *Electrochim. Acta*, 399 (2021) 139398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139398>.
- [182] X. Li, J. Yan, K. Zhu, Effects of IrO<sub>2</sub> interlayer on the electrochemical performance of Ti/Sb–SnO<sub>2</sub> electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 878 (2020) 114471. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114471>.
- [183] X. Li, H. Xu, W. Yan, Electrochemical oxidation of aniline by a novel Ti/TiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>/Sb–SnO<sub>2</sub> electrode, *Chin. J. Catal.*, 37 (2016) 1860–1870. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62555-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62555-X).
- [184] H.B. Xu, Y.H. Lu, C.H. Li, J.Z. Hu, A novel IrO<sub>2</sub> electrode with iridium–titanium oxide interlayers from a mixture of TiN nanoparticles and H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> solution, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 719–727. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-0049-2>.
- [185] G.P. Vercesi, J. Rolewicz, C. Comminellis, J. Hinden, Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: Choice of base metal, *Thermochim. Acta*, 176 (1991) 31–47. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)80257-J](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)80257-J).

- [186] B. Piercy, C. Allen, A.F. Gullá, Ta and Ti anti-passivation interlayers for oxygen-evolving anodes produced by cold gas spray, *J. Therm. Spray Technol.*, 24 (2015) 702–710. <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0219-1>.
- [187] F. Meng, Z. Li, X. Liu, Synthesis of tantalum thin films on titanium by plasma immersion ion implantation and deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 229 (2013) 205–209. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.0>.
- [188] Y. Liu, X.F. Li, J.X. Ma, G. Tang, D. Yu, IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode for oxygen evolution with TaO<sub>x</sub> interlayer prepared by thermal decomposition in inert atmosphere, *J. Electrochem. Soc.*, (2022). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac65bd>.
- [189] F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, G. Manoli, O. Leclerc, Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 245–250. <https://doi.org/10.1023/A:1003251329958>.
- [190] J. Ahmed, Y. Mao, Ultrafine iridium oxide nanorods synthesized by molten salt method toward electrocatalytic oxygen and hydrogen evolution reactions, *Electrochim. Acta*, 212 (2016) 686–693. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.122>.
- [191] L. Guo, H. Arafune, N. Teramae, Synthesis of mesoporous metal oxide by the thermal decomposition of oxalate precursor, *Langmuir*, 29 (2013) 4404–4412. <https://doi.org/10.1021/la400323f>.
- [192] C. Comninellis, G.P. Vercesi, Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335–345.
- [193] C. Yu, L. Zhang, J. Shi, J. Zhao, J. Gao, D. Yan, A simple template-free strategy to synthesize nanoporous manganese and nickel oxides with narrow pore size distribution and their electrochemical properties, *Adv. Funct. Mater.*, 18 (2008) 1544–1554. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701052>.
- [194] M. Mhadhbi, C. Temiz (Eds.), *Electron Microscopy*, IntechOpen, London, UK, 2022. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97922>.
- [195] K.D. Vernon-Parry, Scanning electron microscopy: an introduction, *III-Vs Rev.*, 13 (2000) 40–44. [https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- [196] K. Siegbahn, K. Edvarson, X-ray spectroscopy in the precision range of 1:10<sup>5</sup>, *Nucl. Phys.*, 1 (1958) 13–25. [https://doi.org/10.1016/S0029-5582\(56\)80022-9](https://doi.org/10.1016/S0029-5582(56)80022-9).
- [197] F.A. Stevie, C.L. Donley, Introduction to X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 38 (2020). <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [198] P.S. Quinn, A. Benzonelli, XRD and materials analysis, in: *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, Wiley, 2018, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0619>.
- [199] A.J. Bard, C.G. Zoski, Voltammetry retrospective, *Anal. Chem.*, 72 (2000) 346–352. <https://doi.org/10.1021/ac002791t>.
- [200] J. Wu, X.Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I. Electrochemical techniques, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735–1746. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.013>.
- [201] R. O’Hayre, S.W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [202] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [203] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Eisenhart, J.L. Dempsey, A practical beginner’s guide to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, 95 (2018) 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

- [204] M. Sluyters-Rehbach, Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation – Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions, *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994) 1831–1891. <https://doi.org/10.1351/pac199466091831>.
- [205] H. Herrera Hernández, A.M. Ruiz Reynoso, J.C. Trinidad González, C.O. González Morán, J.G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruiz, J. Morales Hernández, R. Orozco Cruz, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels, in: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, IntechOpen, London, UK, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- [206] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: old problems and new developments, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1483–1492. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)80002-6](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)80002-6).
- [207] D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: small-signal conditions, *J. Electroanal. Chem.*, 82 (1977) 271–301. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80262-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80262-3).
- [208] M. Chen, G.A. Rincón-Mora, Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and I–V performance, *IEEE Trans. Energy Convers.*, 21 (2006) 504–511. <https://doi.org/10.1109/TEC.2006.874229>.
- [209] P. Vyroubal, T. Kazda, Equivalent circuit model parameters extraction for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Energy Storage*, 15 (2018) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.10.019>.
- [210] V. Panić, *Elektrokatalitičke i kapacitivne karakteristike elektroda na bazi rutenijum-oksida*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2005.
- [211] M. Ciureanu, S.D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy, *Catal. Today*, 79 (2003) 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00233-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00233-5).
- [212] W.H. Zhu, R.U. Payne, B.J. Tatarchuk, PEM stack test and analysis in a power system at operational load via AC impedance, *J. Power Sources*, 168 (2007) 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.071>.
- [213] P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998) 149–149. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00490-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00490-7).
- [214] G. Láng, K.E. Heusler, Remarks on the energetics of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *J. Electroanal. Chem.*, 457 (1998) 257–260. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(98\)00301-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00301-5).
- [215] C.H. Hsu, F. Mansfeld, Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance, *Corros. Sci.*, 57 (2001) 747–748. <https://doi.org/10.5006/1.3280607>.
- [216] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 475 (1999) 107–123. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00335-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00335-6).
- [217] M. Guo, L. Xu, Y. Xin, L. Xue, T. Duan, R. Zhao, P. Liu, S. Zhou, L. Li, A FIB-TEM study on evolution of passive film during deactivation processes of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode, *Electrochim. Acta*, 512 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145528>.
- [218] Y. Liu, L. Xu, J. Xuan, Y. Xin, Y. Li, T. Duan, F. Liu, A comparative study on Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes prepared by microwave plasma-assisted sintering and conventional thermal decomposition methods, *J. Mater. Res. Technol.*, 23 (2023) 1447–1457. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.099>.
- [219] L. Ouattara, S. Fierro, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, Electrochemical comparison of IrO<sub>2</sub> prepared by anodic oxidation of pure iridium and IrO<sub>2</sub> prepared by thermal

- decomposition of  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  precursor solution, *J. Appl. Electrochem.*, 39 (2009) 1361–1367. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9809-2>.
- [220] L. Xu, Y. Xin, J. Wang, A comparative study on  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  coated titanium electrodes prepared with different methods, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1820–1825. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.004>.
- [221] W. Xu, G.M. Haarberg, S. Sunde, F. Seland, A.P. Ratvik, E. Zimmerman, T. Shimamune, J. Gustavsson, T. Åkre, Calcination temperature dependent catalytic activity and stability of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  anodes for oxygen evolution reaction in aqueous sulfate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) F895–F900. <https://doi.org/10.1149/2.0061710jes>.
- [222] R.F. Savinell, R.L. Zeller III, J.A. Adams, Electrochemically active surface area voltammetric charge correlations for ruthenium and iridium dioxide electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 3220–3225. <https://doi.org/10.1149/1.2086900>.
- [223] L.D. Burke, O.J. Murphy, Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface area of  $\text{RuO}_2$  electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 96 (1979) 19–27. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80299-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80299-5).
- [224] D.M. Morales, M. Risch, Seven steps to reliable cyclic voltammetry measurements for the determination of double layer capacitance, *J. Phys. Energy*, 3 (2021). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abee33>.
- [225] O. Gharbi, M.T.T. Tran, B. Tribollet, M. Turmine, V. Vivier, Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements, *Electrochim. Acta*, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136109>.
- [226] J. Tong, Y. Liu, Q. Peng, W. Hu, Q. Wu, An efficient  $\text{Sb-SnO}_2$ -supported  $\text{IrO}_2$  electrocatalyst for the oxygen evolution reaction in acidic medium, *J. Mater. Sci.*, 52 (2017) 13427–13443. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1447-1>.
- [227] E. Gileadi, Simultaneous two-electron transfer in electrode kinetics, *J. Electroanal. Chem.*, 532 (2002) 181–189. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)00766-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00766-0).
- [228] G. Jovic, Determination of the correct value of  $C_{dl}$  from the impedance result fitted by the commercially available software, Gamry Instruments, Warminster, PA, Technical Note, 2003.
- [229] M. Haripriya, T. Manimekala, G. Dharmalingam, M. Minakshi, R. Sivasubramanian, Asymmetric supercapacitors based on  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  nanohexagons and orange peel derived activated carbon electrodes, *Chem. Asian J.*, 19 (2024). <https://doi.org/10.1002/asia.202400202>.
- [230] F. Moradi, C. Dehghanian, Addition of  $\text{IrO}_2$  to  $\text{RuO}_2\text{+TiO}_2$  coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 24 (2014) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.03.008>.
- [231] A. Logar, D.K. Kozlica, O. Vodeb, M. Gaberšček, N. Hodnik, D. Strmčnik, Bubble Trouble: Quantifying the Effects of Bubbles on the Electrochemical Interface, *ACS Catal.*, 15 (2025) 6380–6385. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5c00144>.
- [232] J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Oxygen evolution reaction on  $\text{IrO}_2$ -based DSA<sup>®</sup> type electrodes: Kinetics analysis of Tafel lines and EIS, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29 (2004) 791–797. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.09.007>.
- [233] A. Papaderakis, D. Tsiplakides, S. Balomenou, S. Sotiropoulos, Electrochemical impedance studies of  $\text{IrO}_2$  catalysts for oxygen evolution, *J. Electroanal. Chem.*, 757 (2015) 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.09.033>.
- [234] T.A.F. Lassali, J.F.C. Boodts, L.O.S. Bulhões, Faradaic impedance investigation of the deactivation mechanism of Ir-based ceramic oxides containing  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$ , *J. Electroanal. Chem.*, 483 (2000) 182–192.

- [235] B. Liu, B. Ma, Y. Chen, C. Wang, Corrosion mechanism of Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> anode for oxygen evolution in sulfuric acid solution, *Corros. Sci.*, 170 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108662>.
- [236] S.F. Mirseyed, K. Jafarzadeh, A. Rostamian, A. Semnani, H.M. Abbasi, M. Ostadhassan, A novel approach to the role of iridium and titanium oxide in deactivation mechanisms of a Ti/(36 RuO<sub>2-x</sub> IrO<sub>2-(64-x)</sub> TiO<sub>2</sub>) coating in sodium chloride solution, *Corros. Sci.*, 206 (2022) 110481. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110481>.
- [237] B. Liu, S. Wang, C. Wang, Y. Chen, B. Ma, J. Zhang, Surface morphology and electrochemical properties of RuO<sub>2</sub>-doped Ti/IrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> anodes for oxygen evolution reaction, *J. Alloys Compd.*, 778 (2019) 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.191>.
- [238] S.M. Gateman, O. Gharbi, H. Gomes de Melo, K. Ngo, M. Turmine, V. Vivier, On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry, *Curr. Opin. Electrochem.*, 36 (2022) 101133. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101133>.

## Биографија

Јована М. Бошњаковић, рођена је 11.01.1992. године у Чачку, где је завршила основну школу „Свети Сава” и Гимназију. Основне академске студије уписала је школске 2011/2012. године на Технолошко-металуршком факултету у Београду, студијски програм Инжењерство материјала, изборно подручје Композитни материјали. У септембру 2015. године, дипломирала је одбранивши завршни рад под називом, Физичко-механичка својства поли (метил метакрилата) допираног честицама итријум-алуминијум-гранита (YAG)” под менторством проф. др Весне Радојевић. На истом факултету школске 2015/2016. године уписала је мастер студије, студијски програм Инжењерство материјала. Мастер студије завршила је у септембру 2016. године одбранивши рад на тему, Физичко-механичка својства филма поли(метил метакрилат)-цинк-сулфид квантне тачке” под менторством проф. др Весне Радојевић. Средња оцена током основних и мастер студија била је 9,04. Докторске студије уписала је школске 2018/2019. године на Технолошко-металуршком факултету у Београду, студијски програм Инжењерство заштите животне средине. У оквиру докторских студија положила је све испите предвиђене студијским планом и програмом са просечном оценом 9,67 и одбранила завршни испит са оценом 10.

Од јануара 2019. била је запослена у Лола Институту, Кнеза Вишеслава 70а, а од јуна 2023. године, као истраживач-сарадник у Институту за хемију, технологију и металургију, Институту од националног значаја за Републику Србију у Центру за електрохемију.

До 2020. године била је ангажована на пројекту Т34011-Развој опреме и процеса добијања полимерних композитних материјала са унапред дефинисаним функционалним својствима који је финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

У периоду од 2024-2025. године учествовала је на Нато пројекту, чији су носиоци Факултет кемијског инжењерства и технологије, Свеучилиште у Загребу, Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду и Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweeden, под називом „ High Energy Calcium-Oxygen Batteries – CaO-Bat.” Такође, у периоду од маја, 2023. до маја, 2025. године била је члан тима на пројекту „Development of green technology to mitigate power transformer failures induced by elemental sulphur and change current hazardous practice in oil regeneration;“ у оквиру Зеленог програма сарадње науке и привреде, финансираног од стране Фонда за науку Републике Србије, чији је носилац Електротехнички институт Никола Тесла, Универзитета у Београду.

Аутор и коаутор четири рада у категорији М20, пет саопштења на међународним скуповима. Члан је Српског хемијског друштва и Међународног друштва за електрохемију.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јована Бошњаковић  
Број индекса 4030/18

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијско профилисање структуре порозне тантал(V)/иридијум(IV) – оксидне превлаке на електроди за издвајање кисеоника са побољшаним карактеристикама

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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

Име и презиме аутора Јована Бошњаковић

Број индекса 4030/18

Студијски програм Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада “Електрохемијско профилисање структуре порозне тантал(V)/иридијум(IV) – оксидне превлаке на електроди за издвајање кисеоника са побољшаним карактеристикама”

Ментор др Бранимир Гргур и др Гаврило Шекуларец

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

“Електрохемијско профилисање структуре порозне тантал(V)/иридијум(IV) – оксидне превлаке на електроди за издвајање кисеоника са побољшаним карактеристикама”

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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

## ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Електрохемијско профилисање структуре порозне тантал(V)/иридијум(IV) – оксидне превлаке на електроди за издвајање кисеоника са побољшаним карактеристикама”, аутора Јована М. Бошњаковић, мастер инж. технологије, констатујем да утврђено подударане текста износи 3%. Овај мали степен подударности последица је коришћења уобичајених термина, нпр: На слици...је приказано, Са слике се може видети, Физичких величина и јединица, *као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације*, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

06.03.2026. године

Ментори



др Бранимир Гргур, ред. проф.

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет



др Гаврило Шекуларац, виши научни сарадник,

Универзитет у Београду,

Институт за хемију, технологију и металургију – Институт од националног значаја