



Универзитет Св. „Кирил и Методиј“ во Скопје

Перица Пауновиќ

Електродни наноматеријали во водородната економија

H₂
HYDROGEN

УНИВЕРЗИТЕТ „СВ. КИРИЛ И МЕТОДИЈ“



Перица Пауновиќ

ЕЛЕКТРОДНИ НАНОМАТЕРИЈАЛИ ВО
ВОДОРОДНАТА ЕКОНОМИЈА

Скопје, 2025

Издавач:

Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје
Бул. Гоце Делчев бр. 9, 1000 Скопје
www.ukim@ukim.edu.mk

Уредник за издавачка дејност на УКИМ:

проф. д-р Биљана Ангелова, ректор

Уредник на публикацијата:

проф. д-р Перица Пауновиќ,
Технолошко-металуршки факултет, Скопје

Рецензенти

1. проф. д-р Александар Димитров
2. проф. д-р Анита Грозданов

Техничка обработка

Перица Пауновиќ

Илустратор

Перица Пауновиќ

Лектура на македонски јазик:

Ивана Коцевска

CIP - Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје

662.769.2:[544.6.076.32:620.2-022.532(075.8)

ПАУНОВИЌ, Перица

Електродни наноматеријали во водородната економија [Електронски извор] /
Перица Пауновиќ ; [илустратор Перица Пауновиќ]. - Скопје :

Универзитет "Св. Кирил и Методиј", 2025

Начин на пристапување (URL):

<https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Elektrodni-nanomaterijali-vo-vodorodnata-ekonomija.pdf>.

- Текст во PDF формат, содржи IV, 150 стр. - Наслов преземен од екранот.

- Опис на изворот на ден 22.01.2025. - Фусноти кон текстот. - Белешка за авторот: стр. - Библиографија: стр. 133-150

ISBN 978-9989-43-519-5

а) Водород (енергент) -- Електрохемија -- Електроди -- Наноматеријали --
Високошколски учебници

COBISS.MK-ID 65125893

Фосилните горива сè уште се најексплоатирани и достапни извори на енергија. Но, затворениот круг на нивната експлоатација (екстракција, транспорт, преброботка и употреба), ги прави еколошки неповолни и неодржлив извор на енергија. Производите на согорување на фосилните горива (CO_2 и CO) не се враќаат реверсно на изворот на создавање, туку неповратно одат во атмосферата, придружени со други гасови и предизвикуваат сериозно загадување. Незаситените јаглеводороди предизвикуваат смог, најчеста причина за респираторни болести и карциноми. CO и NO_x се врзуваат со хемоглобинот во крвта предизвикувајќи несвестица, па дури и смртно загушување. Ваквото загадување е познато уште како „ефект на зелена градина“ и неговото влијание врз животната средина и човештвото е добро познато [1]. На слика 1 се прикажани негативните последици од експлоатацијата на фосилните горива. Од друга страна, необновливата природа и огромната потрошувачка на фосилните горива придонесуваат за нивно скоро и целоосно исцрпување. Значи, нашата цивилизација во не многу далечна иднина ќе се соочи со сериозна енергетска криза. Оваа состојба е последица на демографската експлозија на нашата палнета, што од друга страна, подразбира пораст на потребите за енергија. Зголемувањето на човековите потреби и удобности, како осветлување, топлина, патувања на долги растојанија, многу видови материјални добра, високотехнолошки задоволства итн., придонесуваат за поголема потрошувачка на енергија. Конечната цена на сегашниот

квалитет на живот, кој вклучува многу материјални и технолошки добра и задоволства, е глобалното нарушување на животната средина со долгорочни последици, како и тотално исцрпување на главниот извор на енергија – фосилните горива.

С о д р ж и н а

Поглавје 1	
ФОСИЛНИ ГОРИВА – ИСЦРПУВАЊЕ И ПОСЛЕДИЦИ ВРЗ ЖИВОТНАТА СРЕДИНА	1
Поглавје 2	
ВОДОРОДНА ЕКОНОМИЈА	10
Поглавје 3	
ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКА АКТИВНОСТ	19
ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКА АКТИВНОСТ НА ПРЕОДНИТЕ МЕТАЛИ	20
Поглавје 4	
ПАТИШТА ЗА ПОДОБРУВАЊЕ НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКАТА АКТИВНОСТ	28
ФИЗИЧКИ ПРИСТАП	28
ХЕМИСКИ ПРИСТАП	35
Поглавје 5	
УЛОГА НА НОСЕЧКИОТ МАТЕРИЈАЛ	48
Поглавје 6	
ПОДОГОТОВКА НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРИ И ЕЛЕКТРОДИ	54
ПОДГОТОВКА НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКИОТ МАТЕРИЈАЛ	54
ПОДГОТОВКА НА ЕЛЕКТРОДАТА	57

Поглавје 7	
ЕФЕКТ НА ХИПО d-КОМОНЕНТАТА	62
Поглавје 8	
ЕФЕКТ НА НОСЕЧКИОТ МАТЕРИЈАЛ	80
Поглавје 9	
МАЊЕЛИ ФАЗИ КАКО НОСЕЧКИ МАТЕРИЈАЛ	99
ЕФЕКТ НА ДОДАВАЊЕ КОБАЛТ ВО ПЛАТИНАТА	108
АКТИВНОСТ ВО ГОРИВНИ ЌЕЛИИ	127
ЛИТЕРАТУРА	134

ФОСИЛНИ ГОРИВА – ИСЦРПУВАЊЕ И ПОСЛЕДИЦИ ВРЗ ЖИВОТНАТА СРЕДИНА

Фосилните горива сè уште се најексплоатирани и достапни извори на енергија. Но, незатворениот круг на нивната експлоатација (екстракција, транспорт, преброботка и употреба) ги прави еколошки неповолни и неодржлив извор на енергија. Производите на согорување на фосилните горива (CO_2 и CO) не се враќаат реверсно на изворот на создавање, туку неповратно одат во атмосферата, придружени со други гасови и предизвикуваат сериозно загадување. Незаситените јаглевородороди предизвикуваат смог, најчеста причина за респираторни болести и карциноми. CO и NO_x се врзуваат со хемоглобинот во крвта предизвикувајќи несвестица, па дури и смртно загушување. Ваквото загадување е познато уште како „ефект на зелена градина“ и неговото влијание врз животната средина и човештвото е добро познато [1]. На слика 1 се прикажани негативните последици од експлоатацијата на фосилните горива. Од друга страна, необновливата природа и огромната потрошувачка на фосилните горива придонесуваат за нивно скоро и целосно исцрпување. Значи, нашата цивилизација во не многу далечна иднина ќе се соочи со сериозна енергетска криза. Оваа состојба е последица на демографската експлозија на нашата планета, што, од друга страна, подразбира пораст на потребите за енергија. Зголемувањето на човековите потреби и удобности, како осветлување, топлина, патувања на долги растојанија, многу видови материјални

1. Фосилни горива – исцрпување и последици врз животната средина

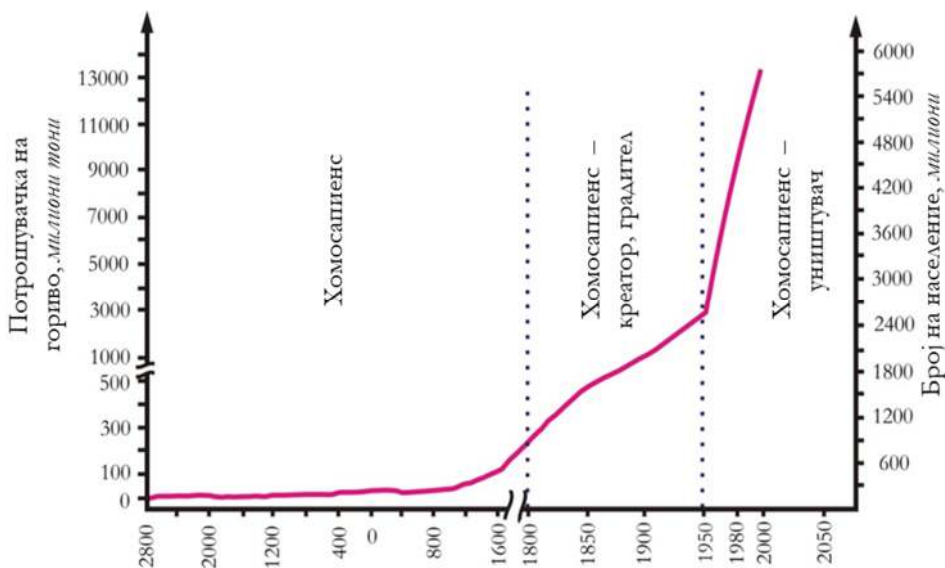
добра, високотехнолошки задоволства итн., придонесуваат за поголема потрошувачка на енергија. Конечната цена на сегашниот квалитет на живот, кој вклучува многу материјални и технолошки добра и благодети, е глобалното нарушување на животната средина со долгорочни последици, како и тотално исцрпување на главниот извор на енергија – фосилните горива.



Слика 1 Негативни влијанија од експлоатација на фосилните горива

Како што може да се види од слика 2, трендот на пораст на кривите на бројот на населението во светот и потрошувачката на енергија во текот на последните 5000 години е скоро идентичен, што значи дека потрошувачката на енергија директно е условена од

бројот на светското население [2, 3]. Првата милијарда од човештвото била постигната дури на почетокот на XIX век, по 4600 години. Нормално, потребите и потрошувачката на енергија во овој огромен период биле минорни. За достигнување на втората милијарда од населението биле потребни само 100 години, односно во текот на XIX век човештвото веќе броело 2 милијарди жители. Веќе во текот на наредниот XX век човештвото доживува демографска експлозија и достигнува бројка од 6 милијарди жители. Нормално, овој период е проследен со енормен технолошки развој проследен со потрошувачка на огромно количество енергија.



Слика 2 Пораст на потрошувачката на енергија со пораст на бројот на населението на Земјината топка

Познатиот руски и светски еколог Владимир Иванович Вернадски (1863 – 1945) [4], загрижен поради зголеменото загадување на

атмосферата со CO_2 и Земјиниот површински слој со геолошки отпад, периодот од првата Индустриска револуција до средината на XX век го означил како „ера на хомо сапиенсот – градител“ (лат. *Homo sapiens faber era*), во кој човекот се однесувал не како хомо сапиенс, туку како хомосапиенс фабер – човек кој е работлив, креативен и тежнее да направи што повеќе материјални добра, но без особена грижа за животната средина. Но, наредниот период, сè до денешницата, се карактеризира со уште поинтензивен пораст на потрошувачката на материјалните и енергетските ресурси и со енормен пораст на генерирање отпад и загадување на животната средина. Следбеникот на Вернадски, Виктор А. Голцов, овој период го означил како „ера на хомо сапиенсот – уништувач“ (лат. *Homo sapiens defaber era*), во кој човекот се однесува како хомо сапиенс дефабер – работлив човек без памет – деструктивен кон животната средина [5].

Како резултат на ваквото однесување на човекот кон природните ресурси, како и поради необновливиот карактер и енормната потрошувачка на фосилните горива, се предвидува дека нивните резерви ќе бидат исцрпени наскоро. Според некои анализи, потребите за енергија во наредните четириесет години ќе бидат пет пати поголеми од енергетскиот капацитет на расположливите фосилни горива [6].

Сето ова ја иницирало современата наука да се соочи со предизвикот за изнаоѓање нови алтернативни извори на енергија кои би можеле да ги задоволат глобалните енергетски потреби, но истовремено да бидат и еколошки прифатливи. Така, се поставило прашањето: кое гориво би можело да биде главен енергетски извор во иднина и носител на глобалниот енергетски систем?

Одговорот на ова прашање може да се пронајде во претходна анализа на историјата на фосилните горива, во однос на процентуалниот сооднос на содржината на водородот наспроти јаглеродот (% H:% C) [6, 7].

Преиндустриска ера	Дрво	0:1
Индустриска револуција 		
Електрична револуција 	Јаглен	1:1
Автомобилска револуција 	Нафта	2:1
Информатичка револуција 	Гас	4:1
Енергетска револуција 	Водород	1:0

Слика 3 Историја на техничките револуции и фосилните горива

Порастот на уделот на водородот во горивата е очигледен: почнувајќи од дрвото кое содржи скоро целосно јаглерод (0:100), кај јагленот веќе имаме нивна рамноправна застапеност (50:50), во

нафтата и бензините расте уделот на водородот (67:33), а поголем пораст на уделот на водородот се забележува кај природниот гас (80:20, слика 3). Понатамошната интерполација на овој однос укажува дека чистиот водород (100:0) е логична алтернатива на фосилните горива. Така, последните неколку децении, концептот за водородната економија станува сè поактуелен и истражувањата во оваа област се поинтензивни и полесно се имплементираат во секојдневниот живот на човекот.

Денешната енергетска криза и водородната економија како алтернатива на енергетскиот систем базиран на фосилните горива била навестена уште пред околу 150 години во научнофантастичната книга на Жил Вен – „Таинствениот остров“. На прашањето што ќе се случи кога јагленот (тогаш главниот и единствен познат енергенс) потполно ќе биде исцрпен, кое гориво ќе се користи понатаму, главниот јунак Сајрус Смит одговара:

„Водата!.. Водата разложена на нејзините составни делови. Таа ќе се разлага со помош на електрицитет... Водородот и кислородот – нејзините составни елементи употребени заедно или поединечно ќе снабдуваат извори на неисцрпна топлина и светлина и тоа со таква сила каква што јагленот никогаш не може да ја има... Еден ден, котлите на паробродите и локомотивите ќе бидат наполнети со овие два гаса во збиена состојба, кои ќе горат развивајќи огромна топлотна сила... Верувам дека, кога набогалиштата на јагленот ќе бидат исцрпени, ќе се ложи и ќе се затоплува на вода... Водата е јаглен на иднината!“

Значи, современите истражувања и достигнувања од областа на водородната економија претставуваат остварување на научната фантастика во реалност.

Ако се вратиме малку во историјата на техничките револуции, од првата – Индустриската, до денес, ќе забележиме дека секоја од нив предизвикала извонредни промени во квалитетот на животот на човекот проследени со нови материјали, услуги и други благодети. Од друга страна, секоја техничка револуција започнува како резултат на откривање нов вид на гориво, кое станува најмасовно користено во тој период. Така, од праисторијата, до појавата на Индустриската револуција (види слика 3), единствено гориво кое било користено е дрвото (100 % C). Индустриската револуција се јавува како резултат на појавата на парната машина која била придвижена со помош на топлотната енергија од јагленот. Со развојот на науката и техниката јагленот можел да се користи за придвижување на турбините кои произведуваат електрична енергија, со што започнува Електричната револуција, во која јагленот, исто така, има главна улога. Со откривање на нафтата (50 % C, 50 % H₂) започнува Автомобилската индустрија, со што драстично се намалуваат сите растојанија во светот. Нафтата станува главен и најмасовен енергенс. Понатаму, во време на Информатичката револуција, природниот гас (20 % C, 80 % H₂) сè повеќе се наметнува како алтернатива на нафтата. Меѓутоа, врска со Информатичката револуција не е причинско-последична, туку е само случајна, временска. Понатаму, доаѓаме во точката, која ја означува денешнината, во која сите досегашни користени горива кои спаѓаат во групата фосилни горива се во фаза на исцрпување. Сега, целата научна јавност е ориентирана кон изнаоѓање нови алтернативни енергенси. Како што видовме погоре, водородот како гориво и водородната економија како енергетски систем се наметнуваат како најиздржана алтернатива на досегашниот енергетски систем. Значи дека на повидок е нова техничка револуција – Енергетска револуција. За разлика од претходните, каде

1. Фосилни горива – исцрпување и последици врз животната средина

енергенсите беа причина за појава на нова техничка револуција, овде, целта на Енергетската револуција е изнаоѓање нов енергенс. Меѓутоа, со оглед на интензивниот научно-технолошки развој последните неколку децении на полето на водородната економија може да кажеме дека Енергетската револуција веќе е започната.

Затоа, водородната економија, која вклучува економично електрохемиско добивање водород користејќи обновливи извори на енергија (соларна, ветрови, хидропотенцијали, гравитација итн.), транспорт до водородни пумпни станици, потрошувачи или до станици за конверзија во електрична енергија со помош на горивни ќелии, пронаоѓање нови поевтини електродни материјали за издвојување водород/кислород, нови водородни електролизери /горивни ќелии и др., е во фокусот на Енергетската револуција. Целта на оваа книга е даде мал, скроман придонес – капка во морето наречено Енергетска револуција.



Владимир Иванович Вернадскиј

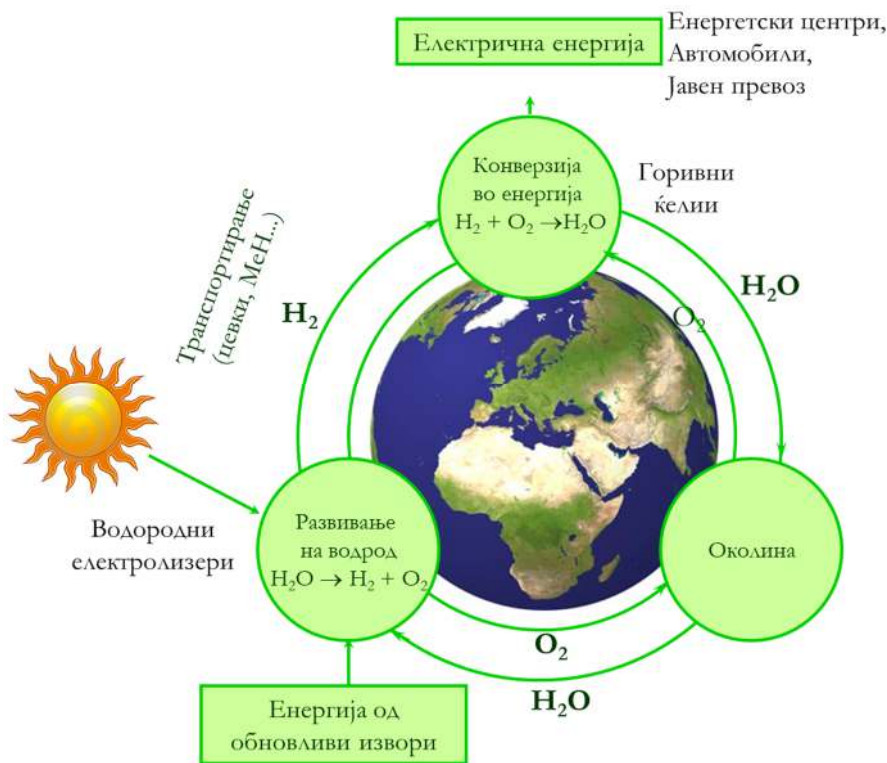
(Володимир Иванович Вернадський)

1863 – 1945

Советски (украински) минералог и геохемичар, кој се смета за еден од основачите на геохемијата, биогеохемијата и радиогеологијата. Тој е еден од основачите и првиот претседател на Украинската академија на науките, сега Национална академија на науките на Украина. Вернадскиј е најпознат по неговата книга „Биосфера“ од 1926 година, во која ја истакнува хипотезата дека животот е геолошката сила што ја обликува Земјата. Тој развива филозофски концепт за „ноосфера“ (грч. ноо – разум), која ја дефинира како нова состојба на биосферата и ја опишува како планетарна „сфера на разумот“. Ноосферата ја претставува како највисок степен на развој на биосферата, како резултат на рационалните активности на човекот.

ВОДОРОДНА ЕКОНОМИЈА

Концептот на „водородна економија“ подразбира затворен круг на производство на водород (со помош на обновливи извори на енергија, најчесто соларна), складирање во метал-хидридни батерии, транспорт до индустриските и енергетските центри, конверзија во електрична енергија во горивни ќелии (слика 4).



Слика 4 Затворен круг на „водородната економија“

Поимот „водородна економија“ е воведен во почетокот на седумдесеттите години на минатиот век [8] од Џон О’Мара Бокрис (1923 – 2013), најмаркантното име на електрохемијата во втората половина на XX век и почетокот на XXI. Оваа идеја била силно поддржана од страна на водечките научници на електрохемиската научна јавност, како Дерек Грегори [9], Турхан Неџат Везироглу [10], Чезаре Маркети [11] и др., со што започнува интензивна активност на полето на научно-техничкото афирмирање на водородот и водородната енергија како главна алтернатива на постоечкиот енергетски систем базиран на фосилни горива. Главна цел на водородната економија е создавање алтернативен глобален енергетски систем базиран на водород. Водородот треба да се добива од достапните обновливи извори на енергија и да се конвертира во електрична енергија во т.н. горивни ќелии и понатаму да се користи наместо фосилните горива во транспортот, електрификацијата, станбените, индустриските и други сектори. Денес, најголеми достигнувања на примената на водородната енергија се постигнати на полето на автомобилската индустрија, каде што поголемиот број комерцијални производители на автомобили некои свои класични модели ги имаат адаптирано целосно на водороден погон. Исто така, во многу земји (претежно високоразвиените) дел од градскиот сообраќај е ориентиран на водороден погон, а во тек е и интензивна изградба на водородна инфраструктура – пумпни станици, пандан на бензинските пумпи.

Во последните неколку децении развојот на водородната економија иницира интензивен развој на многу научни области и мобилизира голем дел од светската научна заедница. Водородната економија истовремено е дел од: *λ*) електрохемијата или од нејзино-

то потесно подрачје – електрокатализата [12, 13] (испитување на водородната електродна реакција), *ii*) науката за материјали (производство на напредни електродни материјали за развивање/оксидација на водород), *iii*) науката за полимери [14, 15] (развој на полимерни мембрани како цврсти електролити во водородните електролизери/горивните ќелии), *iv*) машинството [16] (дизајн на соодветни водородни електролизери/горивни ќелии) итн. Неодамна, една од најатрактивните научни области се нанотехнологиите и наноматеријалите. Многу од овие истражувачки активности се насочени кон водородната економија (развој на нанотехнологии за производство на нанодимензионирани електродни материјали за развивање/оксидација на водород, со користење јаглеродни нанопцевки како носач на катализаторите, итн.) [17 – 20].

Водородот не е само гориво, туку и главен енергетски систем на иднината, кој би можел да овозможи безболен премин од фосилните горива во „водородната ера“. Како гориво, водородот има многу предности во споредба со фосилните горива, како што се:

- чисто гориво со висока калорична вредност. Електрохемиски добиениот водород не содржи никакви примеси (100 % H₂), а при согорување на еден мол H₂ се ослободува многу повеќе енергија отколку при согорување на простите јаглеводороди – конститuentи на природниот гас;
- конверзија во енергија на различни начини: претворба во топлотна енергија со помош на согорување, електрохемиска конверзија во електрична енергија во горивни ќелии, или, пак,

претворба во хемиска енергија во соединенија – хидриди (најчесто метални хидриди), кои претставуваат моќни батерии;

- конверзија во електрична енергија во горивни ќелии со висока ефикасност (50 – 60 %). За споредба, ефикасноста на претворбата во електрична енергија во термоелектраните во најдобри случаи не може да надмине 20 %;

- можност за складирање и транспорт во сите три агрегатни состојби. Тој може да биде во гасна состојба, да се компримира или, пак, да се складира неговата енергија во метални или други хидриди кои се во цврста состојба. Во овие форми може да се транспортира до корисниците на најразлични начини;

- затворен круг на неговото експлоатирање (види сл. 4). Како суровина за добивање водород се користи водата од природата, која е најдостапна и најевтина од сите други можни суровини. Како резултат на електролитското разлагање на водата се добива водород – кој се користи како гориво и кислород кој оди во околината или, пак, може да се складира за различни намени. Од друга страна, производ на електрохемиското согорување (па и на термичкото) на водородот со кислородот е повторно вода, која се враќа во природата. Значи, суровината при производство на водород – водата е продукт во наредниот процес на конверзија во електрична струја во горивните ќелии. Производите на разлагањето на водата, водород и кислород, се влезни суровини кај конверзијата во електрична енергија во горивните ќелии. Ова укажува дека водородната економија (примената на водород како енергенс и неговата конверзија во електрична енергија) има затворен круг на експлоатација, односно обновливост на главниот енергенс – водородот;

- еколошки издржан енергенс. За разлика од циклусот на експлоатација на фосилните горива кој не беше затворен и поради тоа последните шеесетина години настана значително нарушување и загадување на животната средина (озонски дупки, климатски промени, глобално затоплување, фотохемиски смог, кисели дождови и сл.), циклусот на експлоатирање на водородот во водородната економија е затворен каде што суровините и продуктите се обновуваат. Видовме дека како суровини и продукти се јавуваат вода, водород и кислород кои циклично се губат и се јавуваат во целиот круг. Значи, нема загадување на животната средина. Со исцрпувањето на фосилните горива и воведување на водородната економија како масовен енергетски систем се очекува да започне подобрување на денешната, значително влошена, еколошка слика на Земјата.

Основните процеси врз кои се базира водородната економија се електрохемиски: електрохемиско разлагање на водата кое се одвива во т.н. водородни електролизери и електрохемиско согорување на водородот (конверзија во електрична енергија) во т.н. горивни ќелии. Кај двата процеса реакциите што се одвиваат врз електродите се исти, но во спротивна насока. Така, во водородните електролизери имаме две основни реакции: развивање водород и развивање кислород, додека во горивните ќелии ги имаме обратните реакции – оксидација на водородот и редукација на кислородот. Од суштинска важност за ефикасно функционирање на водородната економија е овие електродни реакции да се одвиваат со извонредно голема брзина при минимална потрошувачка на потребната енергија за разлагање на водата (кај водородните електролизери), односно при максимална трансформација во електрична

енергија (кај горивните ќелии). Главна улога за задоволување на овие критериуми имаат електродите врз кои се одвиваат електродните реакции. Имено, овие електродни реакции претставуваат хетерогени реакции проследени со адсорпција/десорпција на реакциските учесници врз/од електродната површина, при што брзината на вкупната електродна реакција е лимитирана со брзината на адсорпциско-десорпциските парцијални реакции кои зависат, пред сè, од природата на електродниот материјал. Поради тоа, многу важно прашање во рамките на водородната економија е изборот на електродните материјали врз кои се одвива издвојување/оксидација на водородот и издвојување/редукција на кислородот во водородните електролизери/горивните ќелии.

Табела 1 *Механизам на реакцијата на водородната електродна реакција (ВЕР)*
[21, 22]

Механизам Фолмер-Тафел	
Прв чекор – Фолмерова реакција (електрохемиска адсорпција на водород)	Втор чекор – Тафелова реакција (хемиска десорпција)
$H^+ + M + e \rightleftharpoons MH_{ads}$	$MH_{ads} + MH_{ads} \rightleftharpoons 2M + H_2$
Механизам Фолмер-Хејровски	
Прв чекор – Фолмерова реакција (електрохемиска адсорпција на водород)	Втор чекор – Реакција на Хејровски (електрохемиска десорпција)
$H^+ + M + e \rightleftharpoons MH_{ads}$	$MH_{ads} + H^+ + e \rightleftharpoons M + H_2$

Во табела 1 се прикажани можните механизми според кои може да се одвива водородната електродна реакција. Во согласност со двата механизма, може да се заклучи дека електродниот материјал (М) не е само место врз кое се одвива електродната реакција, туку е и активен учесник во неа, а на крајот на процесот останува хемиски непроменет. Всушност, електродниот материјал се однесува како катализатор на водородната електродна реакција. Испитувањата на брзината на водородната електродна реакција (ВЕР) врз различни електродни материјали покажале големи разлики на брзините. На пример, ВЕР се одвива 10^{10} пати побрзо врз платинска електрода отколку врз живина или оловна електрода.

Колку е поголема брзината на електродната реакција врз одреден електроден материјал, толку е поголема густината на струјата, односно поголема е неговата каталитичка активност. Тоа значи помала потребна енергија (пренапон) за одвивање на процесот, односно помала потрошувачка на енергија и на крај, поекономичен процес на производство на водород/конверзија во електрична енергија.

Изборот на електродните материјали не е лесна задача, бидејќи тие треба да задоволат неколку критериуми: технички, економски и еколошки. Треба да бидат хемиски стабилни, да не покажуваат знаци на корозија или корозија на подолг период, а истовремено да ја интензивираат водородната електродна реакција, т.е. да покажуваат висока електрокаталитичка активност. Економските критериуми промовираат користење поевтини електродни материјали, додека еколошките изискуваат материјали кои не ја загрозуваат животната средина. Најстабилни и најактивни електродни материјали се благородните метали, пред сè, платината. Но, од друга

страна, таа е скапа и се коси со вториот критериум. Исто така, и природните ресурси на платината на планетата се ограничени. Неблагородните метали, како, на пример, никелот или кобалтот, се поевтини и пораспространети, но покажуваат послаба активност од Pt и послаба хемиска стабилност и во кисели и во базни електролити. Во кисели електролити се раствораат, а во базни се пасивираат. Во последните неколку децении потребата од активни, стабилни и поевтини електродни материјали предизвикала интензивни научни истражувања на ова поле. Водени од двата главни пристапа (физички и хемиски, види поглавје 3) за задоволување на горенаведените критериуми, современите електродни материјали се повеќекомпонентни, при што секоја компонента додадена на основниот каталитички материјал ја подобрува неговата внатрешна каталитичка активност или површинските карактеристики.



Џон О'Мара Бокрис

(John O'Mara Bockris)

1923 – 2013

Јужноафрикански електрохемичар, кој најголемиот дел од својата кариера го поминал во САД на повеќе престижни универзитети. Тој дал најголем придонес во современата електрохемија. Покрај во фундаменталната електрохемија, особено е значаен неговиот придонес во фотоелектрохемијата, биоелектрохемијата и еколошката хемија и електрохемија. Во раните седумдесетти години на минатиот век, го промовира концептот на водородната економија и со поддршка на најзначајните имиња од областа на електрохемијата се формира Меѓународната асоцијација за водородна енергија (IAHE). За реално заживување во водородната економија, од особено значење се неговите истражувања во областа на порозните електроди и фотоелектрохемијата. Тој е автор на преку 700 научни трудови и повеќе од 20 книги од областа на електрохемијата.

П о г л а в ј е 3

ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКА АКТИВНОСТ

Главна улога на електродните материјали е да ја зголемат брзината на електродната реакција (развивање водород/кислород при електролиза на вода или оксидација на водородот и редукција на кислородот во горивните ќелии). Брзина на една хемиска реакција се дефинира како количество на добиените продукти или изреагираните реактанти во единица време. Во случај на електродна реакција, продуктите се добиваат со размена на електрони помеѓу електродата и јонските реактанти. Така, брзината на електродната реакција ќе биде дефинирана како количество на разменети електрони во единица време, што претставува јачина на електричната струја I (ампери, А) што минува низ електродата. Брзината на електродната реакција што се одвива врз електрода со дефинирана геометриска површина претставува специфична големина на струјата, наречена густина на струјата i (ампери по геометриска површина, $A \cdot cm^{-2}$). Таа може да се изрази со следнава равенка [23]:

$$i = i_{sp.} \cdot S \cdot m \quad (1)$$

каде што $j_{sp.}$ е специфична густина на струјата (ампери по реалната површина на електродата, $A \cdot cm^{-2}$), S е специфична површина на електродниот материјал (реална површина по еден грам маса, $cm^2 \cdot g^{-1}$) и m е количество на нанесен катализатор врз електродата (грами

по геометриска површина на електродата, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Електрокаталитичката активност на електродниот материјал е артикулирана од производот $j_{sp} \cdot S$. Специфичната густина на струјата j_{sp} , претставува способност на електродниот материјал да оддава електрони на реакциските јони, да ги атсорбира разелектризираните јони врз електродната површина и да ги десорбира гасните продукти од површината. Таа е внатрешно својство на електродниот материјал, наречено внатрешна каталитичка активност. Поголема специфична површина значи поголема достапна површина за атсорбираните честички, што условува поголема брзина на електродната реакција.

Главна цел на електрокатализата и науката за материјали е да се забрза електродната реакција преку синтетизирање електродни материјали со зголемена внатрешна каталитичка активност (j_{sp}) и специфична површина (S), при исто количество електроден материјал (константна вредност на m). Зголемувањето на внатрешна каталитичка активност на електродниот материјал има хемиска природа (хемиски пристап) и подобрувањето на каталитичката активност се нарекува **внатрешен ефект**. Од друга страна, зголемувањето на реалната површина на електродниот материјал има физичка природа (физички пристап) и подобрувањето на каталитичката активност се нарекува **површински ефект**.

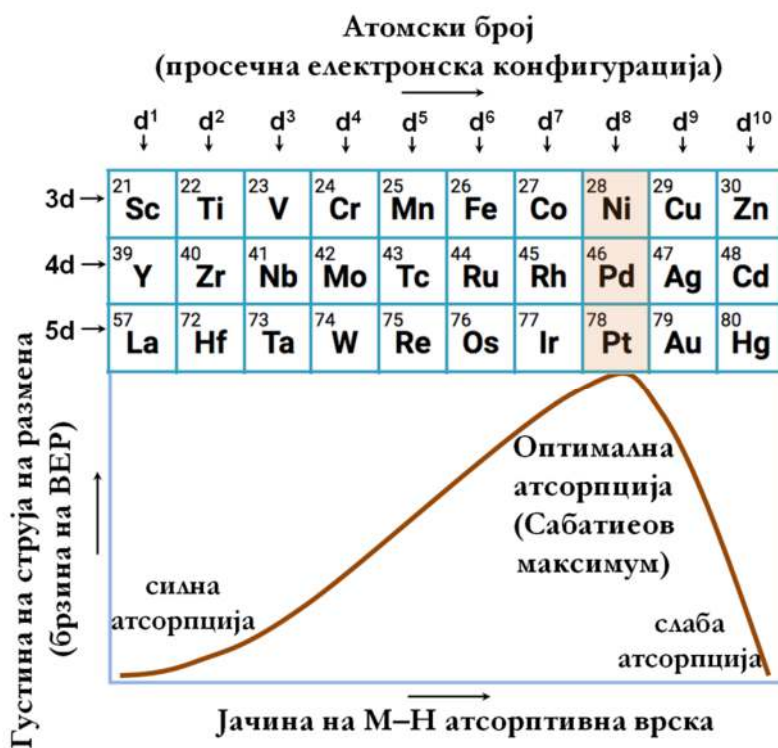
ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКА АКТИВНОСТ НА ПРЕОДНИТЕ МЕТАЛИ

За да може да ги разбереме структурата и својствата на современите електродни материјали за развивање водород, како и патиш-

тата за нивно добивање, ќе започнеме со запознавање на електро-каталитичките својства на чистите метали и како тие зависат од внатрешната електронската структура.

Веќе рековме дека електрохемиското развивање водород или со електрохемиски речник кажано, водородната електродна реакција (ВЕР), претставува хетерогена каталитичка реакција, во која се вклучени адсорптивно/десорптивни процеси проследени со создавање интермедиерни честички на реакциските учесници (водородни јони H^+ , разелектризирани водородни атоми – адатоми, гасен H_2) и атомите/јоните на подлогата – електродата. Така, адсорптивните карактеристики на електродниот материјал се од голема важност за неговото електрокаталитичко однесување. Во согласност со принципот на Сабатие [24], електродниот материјал покажува оптимални каталитички својства кога јачината на адсорптивната врска помеѓу водородниот адатом и електродната подлога има некоја умерена вредност. Кога адсорптивната врска е многу јака, потребна е поголема енергија за натамошна електрохемиска трансформација и десорпција. Ова значи дека водородниот адатом останува заробен (апсорбиран) и се формира метален хидрид. Значи, металите кои градат изразито силна $Me-H$ врска не се погодни како електродни материјали за развивање водород, но се погодни за складирање на водородот во т.н. метал-хидридни батерии (англ. *Storage Materials*). Ако адсорптивната врска е послаба, доаѓа до предвремена десорпција на интермедиерната честичка од електродната површина, пред да се изврши електрохемиската трансформација. Оваа интуитивна претпоставка на Сабатие подоцна била потврдена со многубројни експериментални резултати.

Резултатите од нив може да се сумираат во т.н. „вулкански“ тип на дијаграм (англ. *Volcano plot*), на кој е прикажана промената на густината на струјата на размена на водородната реакција во зависност од јачината на адсорпциската врска на водородниот адатом со преодните метали, ΔE_{M-H} . Ова е илустрирано на слика 5.



Слика 5 Сабатијевиот принцип долж преодните серии во Периодниот систем на елементите

Анализирајќи ја електрокаталитичката активност за ВЕР во функција од атомскиот број на елементите од преодните серии на Периодниот систем [25], може да се забележи дека електрокаталитичката активност се зголемува со атомскиот број и просечната електронска конфигурација постигнува максимум кај металите од VIIIВ група со просечна електронска конфигурација d^8 и нагло опаѓа до минимални вредности кај металите од IIВ група со просечна електронска конфигурација d^9 and d^{10} . Платинската група метали (Ni, Pd and Pt) покажува највисока електрокаталитичка активност за ВЕР. Металите од платинската група, покрај највисоката електрокаталитичка активност, покажуваат највисока каталитичка активност во хетерогената катализа, на пр., синтеза/разложување на амонијакот и сл.

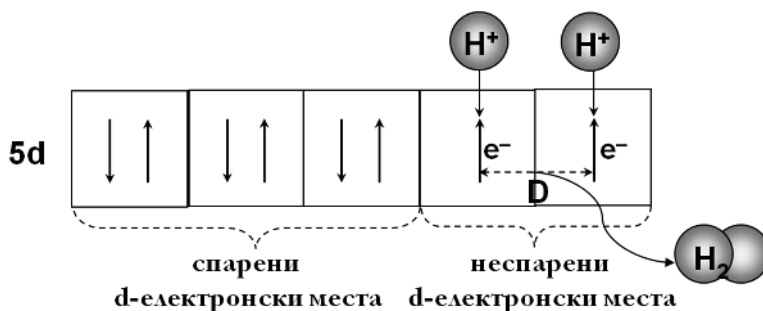
Ваквото однесување на преодните метали може да биде објаснето со нивната електронска конфигурација. Имено, d -орбиталите се одговорни за апсорптивно/десорптивните процеси, додека s - и p -електроните ги определуваат реактивните и спроводливите карактеристики. Металите кои имаат повеќе спарени електрони во d -орбиталите имаат повисок процент на т.н. d -карактер [26, 27]. Од друга страна, пак, металите кои поседуваат повеќе неспарени електрони, т.е. вакантни орбитали во d -слојот, стапуваат во интеракција со водородните разелектризираны атоми (адатоми), апсорбирајќи ги доста силно. Така, колку е помал процентот на d -карактерот, толку е посилна апсорпцијата на водородните адатоми, со што се отежнува понатамошната десорпција и, како резултат на тоа имаме помала брзина на водородната електродна реакција (ВЕР). Зголемувањето на d -карактерот води кон ослабнување на апсорпцијата, со што се

олеснува последователната десорпција, а со тоа значително се зголемува брзината на одвивање на ВЕР. По достигнување на максимумот на брзината на ВЕР кај платинската група метали (Ni, Pd, Pt), со натамошно зголемување на d-карактерот драстично се намалува брзината на електродната реакција, како резултат на многу слабата адсорпција на водородните атоми, при што доаѓа до предвремена десорпција, пред да се формира водородната молекула.

Имајќи ги предвид овие согледувања, се наметнува прашањето: зошто просечната електронска конфигурација на платинската група метали (d^8) е најоптимална за одвивање на водородната електродна реакција?

За одговор на ова прашање ќе се послужиме со Баландиновата т.н. „мултиплет“ теорија [28]. Реакциските учесници – атоми, јони или молекули (во случајот разелектризиран водородни јони) образуваат групи атоми со катализаторот, односно формираат адсорбиран, интермедиерен, повеќекратен комплекс. Создавањето на ваквите интермедиерни спечии е под влијание на силите кои дејствуваат на кратки растојанија (краток дострел) врз различни делови од молекулите и зависи од должината и енергијата на врските, геометриската форма и просторната распределба на атомите на реакциските учесници и кристалната решетка на катализаторот. Силите со краток дострел се во корелација со атомскиот дијаметар на металот и растојанието помеѓу атомите на металот и водородот (M–H) вклучени во мултиплетот. Колку е помал пречникот на атомите на катализаторот (металот), толку е пократко меѓуатомското растојание во решетката на површината на катализаторот, како и M–H

растојанието. Ова придонесува за поголема електрокаталитичка активност на металниот катализатор.



D – најкратко растојание за оптимална рекомбинација на H_2

Слика 6 Шематски приказ на формирање водородна молекула врз еден атом на платината

Оваа теорија посочува дека рекомбинацијата на водородните мултиплекси (дублети) мора да се случи врз еден атом на металниот катализатор за натамошно ослободување на водородната молекула. Според ова разгледување, за рекомбинација на водородни адатоми и ослободување на водородна молекула се потребни најмалку две слободни неспарени d-електронски места во еден ист атом на металниот катализатор (слика 6). Платинската група метали има оптимална електронска конфигурација (d^8) за исполнување на овој услов.

Бидејќи стабилизацијата и изложеноста во просторот на d-електроните се зголемува од 3d до 5d преодните серии, платината се

јавува како најактивен индивидуален метален катализатор за ВЕР. На прв поглед, Тафеловата реакција:



(втор чекор во механизмот на ВЕР, види табела 1) упатува на рекомбинација на водородни адатоми од два различни атома, но според Баландиновата мултиплет теорија и слика 6, двете букви М се однесуваат на еден ист атом од металниот катализатор.

Од аспект на електронската конфигурација, Сабатиевиот принцип би гласел: електронска конфигурација со помалку d-електрони предизвикува силно сврзување меѓу металот и водородот, дури до создавање хидрид. Од друга страна, поради многуте електрони во d-орбиталите, нема апсорпциски места во металот. Во двата случаја водородната електродна реакција се одвива многу бавно. Оптимална електронска конфигурација за брзо одвивање на ВЕР е онаа на платинската група на метали со два неспарени електрони во надворешниот електронски слој.



Алексеј Александрович Баландин

(Алексей Александрович Баландин)

1898 – 1967

Советски хемичар (органиска и физичка хемија), кој најголемиот дел од својата кариера го поминал на хемискиот факултет на Московскиот универзитет. Баландин создаде нова, најопшта мултиплексна теорија на катализа, воспоставувајќи не само структурна, туку и енергетска кореспонденција помеѓу катализаторот и молекулата на супстанциите што реагираат. Оваа теорија овозможи, во одредени случаи, точно да се предвиди оптималниот катализатор за реакција. Беше користен од Баландин и неговите колеги при проучувањето на процесите на хидро и дехидрогенизација на јаглеродородите и други реакции од важно практично значење.

П о г л а в ј е 4

ПАТИШТА ЗА ПОДОБРУВАЊЕ НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКАТА АКТИВНОСТ

Патиштата за подобрување на електрокаталитичката активност на чистите метали може да се видат во равенството 1. За да се подобри каталитичката активност на постојано количество на електрокаталитички материјал, треба да се зголеми реалната површина и внатрешната активност. Првиот пат (физички пристап) се заснова на физички трансформации на материјалот, како што е намалување на големината на честичките, што подразбира зголемување на реалната површина. Подемот на каталитичката активност со ваков пристап се нарекува „ефект на големина“ или „површински ефект“. Вториот пат (хемиски пристап) вклучува зголемување на внатрешната активност преку хемиски промени на каталитичкиот материјал, преку легирање на металите. Соодветниот ефект се нарекува „внатрешен ефект“.

ФИЗИЧКИ ПРИСТАП

Максималната густина на струјата што може да се постигне при употреба на рамни електроди (од излеани метали) се нарекува гранична густина на струјата i_L и претставува максимална брзина на

одвивање на електродната реакција во услови на дифузииска контрола. Таа се пресметува со равенството [29]:

$$i_L = \frac{D \cdot z \cdot F}{\delta} \cdot C_{reak.} \quad (2)$$

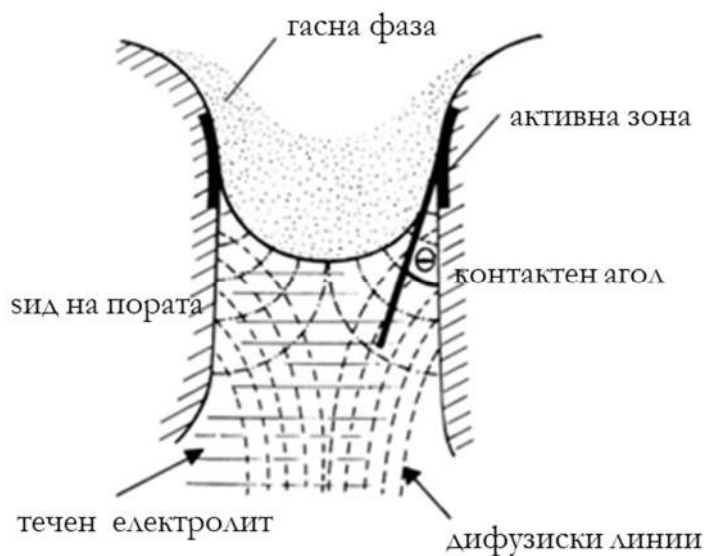
При наелектризираноста на јоните $z = 2$, вредност на дифузиискиот коефициент $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, дебелина на дифузиискиот слој $\delta = 0,05 \text{ cm}$ и максимална концентрација на реактантите $C_{reak.} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, i_L изнесува околу $4 \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. За поекономична работа на ќелиите за развивање водород, потребно е зголемување на искористувањето на струјата, односно намалување на пренапонот и зголемување на густината на струјата.

Најпрактичен пристап е зголемување на реалната површина на електродата наспроти геометриската (S_R/S_G), односно зголемување на рапавоста на рамните електроди. Максимално зголемување на реалната површина се постигнува при потполна порозност на електродниот материјал. Порозната структура подразбира присуство на огромен број пори и канали во внатрешноста на електродите, чија вкупна должина е многу голема. Секоја пора се карактеризира и со соодветен електричен отпор. Поради тоа е зголемен омскиот пад во ќелијата, а со тоа се намалува активноста на електродата. Сепак, факт е дека кај порозните електроди со микрометарска големина на честичките на електродниот материјал, електрокаталитичката активност се зголемува за 10^3 – 10^4 пати.

4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

Со ова започнува нова ера во електрокатализата, а електрохемиското развивање водород и конверзијата во електрична енергија во горивни ќелии станува и економски исплатливо. Уште пред првото теоретско разгледување за примена на порозните електроди во 1880 година од страна на А. Вестфал [30], во 1849 година Гастон Планте користел порозни електроди во оловни батерии [31]. Сепак, порозните електроди повеќе од еден век не биле сериозно практично применети, така што класичната електрохемија го постигнала својот технички напредок со употреба на планарни (масивни) електроди. Долго време порозниот медиум се сметал како неперспективен поради фундаменталната природа на порите – огромен број на пори по cm^2 кои имаат голема должина, а со тоа поседуваат огромен електричен отпор, што предизвикува значително зголемување на омскиот пад на напонот (IR), а со тоа висока потрошувачка на електрична енергија. Наспроти ваквото размислување, реалниот отпор во порозен медиум не е толку голем и може да се постигне значителна густина на струјата. Логичкото објаснување за ваквото, во тоа време парадоксално гледиште, го дал К. Вагнер [32]. Според него, во внатрешноста на секоја пора постои погодно место на кое контактираат течниот електролит, гасниот продукт и цврстата електрода. Тоа место е менискусот што го гради течната фаза во пората (слика 7). Во првите неколку микрометри од течната фаза големината на менискусот варира од големина на дијаметарот на молекулата на водата до големина на дијаметарот на пората. Така, електролитот не навлегува низ целата пора, туку најмногу колку еден нејзин дијаметар. Според тоа, омскиот отпор не е толку изразен, бидејќи ефективната должина на порите е доста намалена. Од друга

страна, гасната фаза ја напаѓа течноста на фазната граница и ја намалува дебелината на дифузиониот слој до 10^{-7} cm, наспроти онаа кај планарните електроди која изнесува 10^{-2} cm, поради што локалната густина на струја се зголемува за $10^3 - 10^4$ пати во однос на планарните електроди. Ако порите се помали, поради капиларниот ефект целосно се пополнуваат со електролит и се блокира минувањето на гасната фаза. Ако, пак, се поголеми, капиларниот ефект не може да го поништи гасниот притисок и гасната фаза ја напушта пората. За оптимална работа на порозната електрода порите треба да имаат урамнотежена големина.



Слика 7 Модел на пора

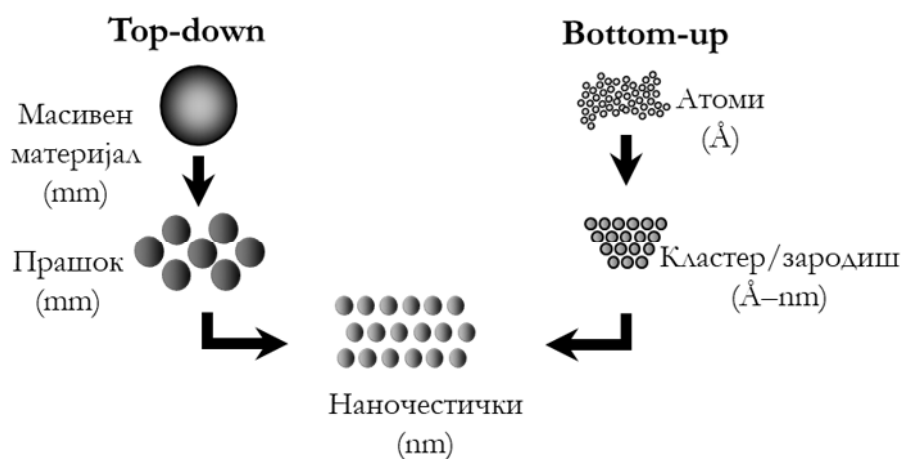
4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

Воведувањето на порозните електроди за успешно и економично функционирање на горивните ќелии и водородните електролизери означува почеток на современата електрохемија.

Како што видовме, зголемувањето на реалната површина се постигнува со намалување на големината на честичките на електродниот материјал. Така, при појавата на порозните електроди кон крајот на шеесеттите години од минатиот век, големината на честичките на електродните материјали била во микрометарски димензии. Меѓутоа, современиот развој на науката за материјалите во последните неколку децении овозможува добивање на материјалите во нанометарски димензии, со што се добиваат многу големи реални површини на електродните материјали, над $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Така, нанотехнологиите претставуваат непроценлива алатка на модерната електрокатализа и водородната економија. Кај наноматеријалите односот на површинските атоми наспроти внатрешните е многу поголем споредено со микроскопските и крупните материјали. Како последица на ова доаѓа до драматична промена на физичките и хемиските својства кај наноструктурите и наноматеријалите [33]. Споредено со микроскопските материјали, наноматеријалите покажуваат посупериорни електрични, механички, оптички, каталитички и други својства, што дава можност за многу пошироко поле на нивна примена, но истовремено и многу поголема ефикасност.

Добивањето на наноматеријалите може да се изведе според два основни пристапа: со уситнување на крупните материјали (анг. *top-down*) и со синтеза од атоми до наночестички (англ. *bottom-up*). На слика 8 е дадена илустрација на двата пристапа.

Top-down („од врвот кон дното“) постапките претставуваат механичко уситнување на големината на крупните материјали, од милиметарски или микрометарски до нанометарски димензии. Најчести постапки кои се применуваат за оваа цел се различни видови мелници (планетарни мелници, артрители и др.) или, пак, различни видови литографски методи.



Слика 8 Шематски приказ на пристапите за добивање наноматеријали

Главен недостаток на овој пристап е создавање голем број дефекти во кристалната структура на материјалот за време на механичкото третирање. Исто така, уситнувањето на честичките е термодинамички ограничено до некоја вредност на големината на честичките [33]. Имено, намалувањето на големината на честичките е проследено со зголемување на нивната површинска енергија која

4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

го доведува материјалот во повишена енергетска состојба. Во согласност со термодинамичките закони, секое тело тежнее да постигне состојба на минимална енергија. Во овој случај, враќањето на материјалот во состојба на минимална енергија се постигнува со помош на агломерација, односно округнување на зрната. Така, механичкото ситнење на материјалите не може да оди во недоглед, туку по постигнување на некоја критична површинска енергија при одредена големина на честичката материјалот тежнеејќи да се врати во состојба на минимална енергија почнува да се округнува. Големината на критичната површинска енергија зависи, пред сè, од природата на материјалот, како и од начинот на неговото добивање или преработка.

Bottom-up („од дното кон врвот“) пристапот подразбира формирање наноструктури атом по атом, јон по јон, кластер по кластер, зависно од применетата метода на синтеза. Развиени се мноштво вакви постапки за добивање најразлични наноматеријали, како хемиско таложeње од гасна фаза, плазмено таложeње од гасна фаза, солвотермална синтеза, микроемулзија, сол-гел постапка, електрохемиско таложeње, микробранова радијација и др. Споредено со *top-down* постапките, *bottom-up* методите овозможуваат формирање помалку дефектни и постабилни наноструктури.

При електрохемиското развивање водород, каталитичката фаза на електродниот материјал е метал. Треба да се истакне дека индивидуалните нанодимензионирани метали покажуваат многу слаба дисперзија на електродната површина, како и голема тенденција кон агломерирање. Притоа, доаѓа до округнување на нивните

честички, намалување на реалната површина и како последица на тоа имаме драстично намалување на ефикасноста на водородните електролизери/горивни ќелии. Поради тоа, нанодимензионираната метална фаза не може да се примени како катализатор индивидуално, туку мора да биде нанесена на т.н. носач на катализаторот за да се избегнат наведените недостатоци. Така, главна улога на носечкиот материјал е да обезбеди рамномерна дисперзија на металната каталитичка фаза и да спречи нејзино агломирање. Значи, носечкиот материјал треба да поседува извонредно висока реална површина и супериорни површински карактеристики. Но, не само овие барања треба да ги задоволи носечкиот материјал. Останатите барања и карактеристики на носечкиот материјал ќе бидат изнесени во поглавје 5. Најмногу користен носечки материјал за електродните материјали во водородната економија е нанодимензионираниот активен јаглен Vulcan XC-72. Во поглавје 8 ќе биде дадена анализа за влијанието на типот на носечкиот материјал врз електрокаталитичката активност на електродните материјали.

ХЕМИСКИ ПРИСТАП

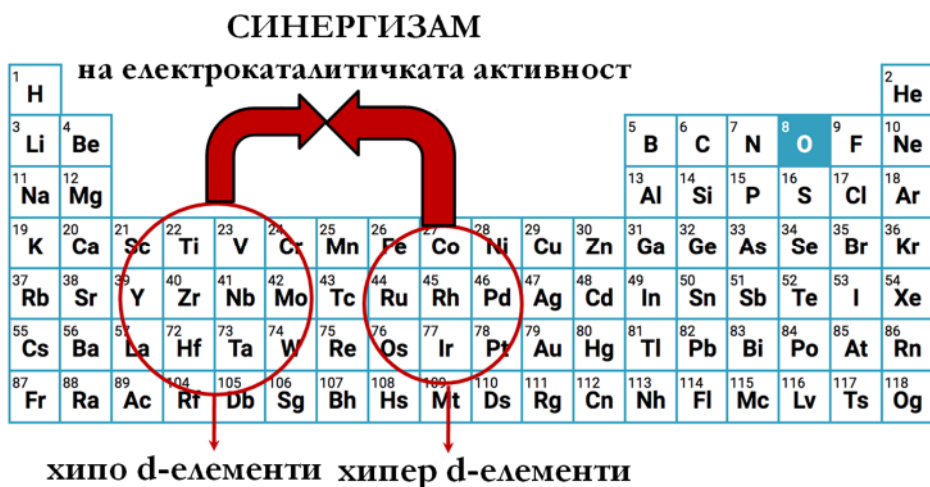
Вториот, хемиски пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на индивидуалните метали подразбира развивање на повеќекомпонентни електрокаталитички материјали.

Нормално, првите обиди за подобрување на активноста на индивидуалните метали биле направени со меѓусебно мешање на метали со висока каталитичка активност, како, на пример, Pt-Pd, Co-Ni, Ir-Re и др. [34, 35]. Меѓутоа, не е забележано значително

4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

подобрување на каталитичката активност, т.е. нема синергетски ефект.

Меѓутоа, мешањето метали од десната страна на преодната серија од Периодниот систем (добри индивидуални катализатори) со метали од левата страна (слаби катализатори), може да ја подобри, дури и да ја надмине електрокаталитичката активност на најдобрите индивидуални катализатори (слика 9).



Слика 9 Илустрација на Јакшиќевиот концепт за хипо-хипер d-електрокатализатори

Така, развивањето водород може да се одвива на пренапони блиски на нулата (реверзибилен водороден електроден потенцијал) во широк интервал на густини на струи.

Првиот обид за добивање вакви катализатори по овој пристап, кој на прв поглед изгледа нелогичен, бил направен од Милан Јакшиќ и соработниците [36], кои легирале никел како добар индивидуален катализатор, со молибден како лош. Добиената легура покажала силен синергетски ефект. Електрокаталитичката активност на ваквата легура од неблагородни метали била блиска до онаа на платината. Со ова било покажано дека комбинирањето на d-метали со спротивен електронски карактер покажува изразен синергетски ефект.

Во согласност со Јакшиќевата интерпретација [37 – 39] на Бруеровата резонантна теорија за валентни врски кај интерметалните соединенија [40], комбинацијата на металите од десната страна на преодните серии кои се добри индивидуални катализатори, имаат поголем број d-електрони во надворешната електронска обвивка (хипер d-метали) со металите од левата страна на преодните серии кои се лоши индивидуални катализатори, имаат мал број d-електрони во надворешната електронска обвивка (хипо d-метали), води кон значително синергетско подобрување на електрокаталитичката активност за ВЕР.

Легирањето на d-металите од спротивните страни на преодните серии се одвива во согласност со општата Луисова теорија за киселини и бази, со определен премин на полнежи. Овој премин се одвива во спротивна насока од онаа која се очекува според вредностите на електронегативноста. Со други зборови, металот – донор на електрони е оној од десната страна, кој има вишок електрони во надворешната обвивка (хипер d-метал), додека металот – акцептор

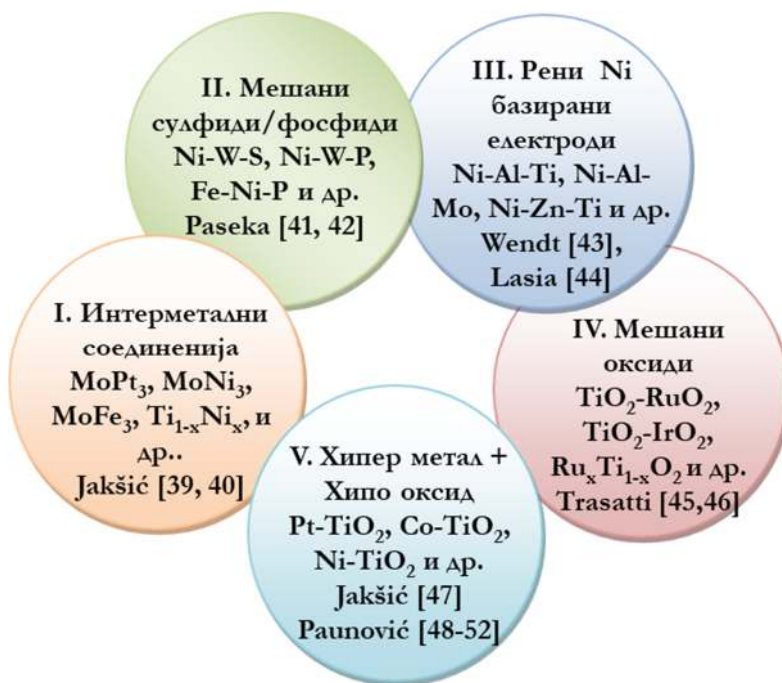
4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

на електрони е оној од левата страна со вакантни орбитали (хипо d-метал). Според тоа, хипер d-елементите (Pt, Pd, Ni, Co, Ru) се однесуваат како база, а хипо d-елементите (Ti, Zr, Hf, W, Mo) како киселина. По преминот на електроните, хипо-хипер d-атомскиот пар се стабилизира, при што се создава силна врска. Лео Бруер [40] предложил квалитативно предвидување на очекуваниот тренд на стабилноста на хипо-хипер d-соединенијата. Бидејќи јачината на d-врските расте од 3d кон 5d транзициската серија, стабилноста на интерметалните соединенија со 3d орбитали ќе биде најниска, додека на оние со 5d орбитали ќе биде највисока (на пр., HfPt₃, LaPt₅ и др.).

Слично како и кај чистите метали, хипо-хипер d-соединенијата со просечна електронска конфигурација d⁸ и со најмалку два неспарени d-електрони се најпогодни електрокаталитички материјали. Така, интерметалните соединенија со просечна електронска конфигурација d⁸, особено т.н. Лавесови фази, покажуваат исклучително висока електрокаталитичка активност. Така, при меѓусебно мешање на неплатински метали, како, на пример, комбинацијата Mo-Fe и W-Fe [37], особено соодветните Лавесови фази MoFe₃ и WFe₃, се надминува активноста на чистата платина. Вообичаено, мешањето атоми со различна големина во структура со еквивалентна кристална решетка ја намалува термодинамичката стабилност на интерметалната фаза. Меѓутоа, во случај на Лавесовите фази разликата во атомската големина на компонентите придонесува за зголемување на стабилноста. Создавањето супституциски интерметални фази е проследено со зголемување на електронската густина на состојбата на Фермиевото ниво, што придонесува за зголемување на

електрокаталитичките својства. Ова е причина за зголемување на активноста во однос на чистите метали со идентична просечна електронска конфигурација.

Хипо и хипер d-компонентите не мора да бидат во елементарна состојба, туку може да се појават и во повисока оксидирана состојба. Зависно од валентната состојба на хипо и хипер d-компонентите, овие катализатори може да ги поделиме во неколку групи [41], како што е прикажано на слика 10.



Слика 10 Главни групи во кои се класифицирани хипо-хипер d-електрокатализаторите во водородната економија

I група. Двете компоненти се во метална состојба (кристална или аморфна). Компонентите може да бидат механички смеси од компонентите, или, пак, да градат цврсти раствори, а најчесто формираат интерметални соединенија. Најкарактеристични катализатори од оваа група се системите кои содржат титан и никел ($Ti_{1-x}Ni_x$), наречени „Тини Ni“ електроди. Најчесто се добиваат по пат на механичко легирање¹ и се карактеризираат со висока реална површина и висока каталитичка активност [42].

II група. Двете компоненти се во вид на соединение, најчесто сулфиди или фосфиди. Поради нивниот аморфен карактер, овие електроди може да адсорбираат или апсорбираат многу повеќе водород отколку чистите метали (електрокаталитичката активност на NiS_x е 10 пати поголема од онаа на чист Ni). Активноста на фосфидите (NiP_x , CoP_x) може да ја надмине активноста на активираната платина за 10 пати, или, пак, дури 250 пати активноста на никелот [45].

¹ Механичкото легирање претставува технолошка постапка на прашкастата металургија за мешање на прашкастите метали со цел добивање суперлегури. Постапката се одвива во три чекори: 1) легирните компоненти заедно се третираат во топчести мелници до добивање фин прашок, 2) Финиот прашок се пресува со топла преса во изостатски услови, со цел добивање компактен, синтеруван материјал и 3) термички третман на добиената легура за отстранување на внатрешните напрегања.

III група. Хипер d-компонентата е во вид на т.н. „Рени Ni“ легура², а хипо d-компонентата е во метална состојба. Реалната површина на оваа група материјали е 1 000 до 12 000 пати поголема од онаа на чистиот никел [47].

IV група. Двете компоненти се во вид на оксидно соединење. На пример, RuO₂ или Co₃O₄ исталожени врз никел даваат подобрена активност за издвојување водород и подолготрајна стабилност на електродниот материјал [48]. Оксидната фаза распоредена на површината придонесува за зголемена реална површина на електродата. Како доста успешни системи за развивање водород се покажале и традиционалните системи добри за развивање кислород, како што се: TiO₂-RuO₂, Ru_xTi_{1-x}O₂, TiO₂-IrO₂ и др. [49].

V група. Хипер d-компонентата е чист метал или легура, а хипо d-компонентата е метален оксид. Како метална фаза може да се појават Ni, Pt, Co, Co-Ni, Pt-Ru и др., додека како оксидна фаза најчесто се применува TiO₂, а поретко WO₃, TiO₂-WO₃ и др. [50-55].

Како што беше нагласено во претходното поглавје, платината поседува највисока електрокаталитичка активност, поради што е комерцијално најмногу користен електроден материјал во водородните електролизери/горивните ќелии. Околу 50 % од цената на една современа горивна ќелија чини само електродно-мембранскиот систем (англ. *membrane electrode assembly*, MEA), во чија цена уделот

² Легура на никел со метал лесно растворлив во базна средина, најчесто алуминиум или цинк.

4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

на платината е повеќе од 70 % [56]. Меѓутоа, во блиска иднина, експлоатирањето на платината ќе биде сериозно ограничено, не само поради високата цена, туку и поради малата распространетост во Земјината кора. Светските ресурси на платината се концентрирани на само две геолошки точки – Јужна Африка и Русија [57, 58]. Според Градел и соработниците [57], сегашните ресурси на платината ќе бидат доволни за снабдување на 500 милиони горивни ќелии за само 15 години. Покрај транспортниот сектор, не може да се покрие потребата за енергија во други сектори, како што е снабдувањето со електрична енергија за индустријата и домаќинствата. Слични предвидувања дале и други автори [56, 59, 60], кои пресметале дека сегашните ресурси на платината ќе бидат доволни за снабдување на само 20 % од автомобилската индустрија. Што е со останатите 80 %? Што е со останатите потреби за електрична енергија, кои се значително повисоки отколку во автомобилската индустрија? Со оглед на ваквата состојба на ограничени ресурси на платината и високиот процент на непокриени потреби за енергија, цената на платината предвидена според односот понуда/побарувачка би била неверојатно висока. Затоа, главна цел на современата електрокатализа и наука за материјали кои се во функција на водородната економија е да се намали или дури и да се замени платината во електродно-мембранскиот систем (МЕА), задржувајќи го истото ниво на ефективност. Хипо-хипер d-концептот е соодветен пристап за да се постигне тоа.

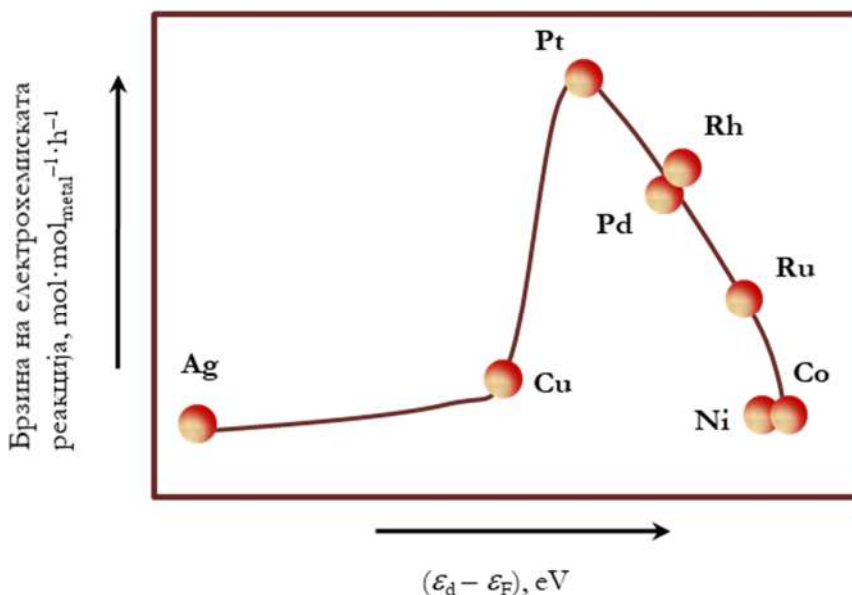
Во наредните поглавја хипо-хипер d-пристапот ќе биде илустриран со резултати од научните истражувања на авторот.

Синергизам на каталитичката активност може да се постигне и со мешање на метали со сличен електронски карактер, односно со мешање на хипер d-метали. Ова е друг хемиски пристап кој може да даде придонес кон подобрување на електрокаталитичката активност на неплатинските електродни материјали или значително да се намали уделот на платината во електродните материјали. Овој пристап се базира на т.н. модел на „центарот на d-обвивката“ предложен од Бјорк Хамер и Јенс Норсков [61]. Проучувајќи ја оваа појава, Норсков и соработниците [61 – 63] утврдиле дека положбата на d-обвивката е клучна за определување на афинитетот на металите од крајот на преодната серија (хипер d-метали – Pt, Pd, Ru, Ir, Ni, Co) да привлекува различни адсорбати, како што се H и O. Всушност, овој афинитет е поточно дефиниран од енергијата на d-обвивката, отколку од степенот на пополнетост на d-орбиталите или електронската густина во Фермиевото ниво. Промената на адсорпционата енергија на преодните метали е изразена со приближување на енергијата на d-обвивката на металот и валентната состојба на адсорбатот [64]. Колку енергијата на d-обвивката на металот е повисока во однос на енергијата на Фермиевото ниво, интеракцијата со адсорбатот е подобра. Според Норсков [64], причината за оваа појава е тоа што состојбата на d-обвивката е поблиску до енергијата на Фермиевото ниво, со што состојбата на сврзување се спушта подолу и станува пополнета (адсорбатите ја исполнуваат површината на металот).

На слика 11 е прикажана „вулканската“ зависност на брзината на реакцијата дехидрогенација на 6-метил-1,2,3,4-тетрахидрохинолин во 6-метил-квинолин, како функција на вредноста на енер-

4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

гијата на центарот на d-обвивката во однос на енергијата на Фермиевото ниво ($\epsilon_d - \epsilon_F$) [65]. Ваквата зависност е многу слична со онаа за други различни видови каталитички процеси или различни адсорбати (меѓу кои и електрокаталитичкото развивање водород) [65 – 67].



Слика 11 „Вулканска“ зависност на брзината на реакцијата во функција од односот на енергијата на центарот на d-обвивката во однос на енергијата на Фермиевото ниво ($\epsilon_d - \epsilon_F$)

Како што може да се види, платината (вклучувајќи ги и палاديумот и иридиумот) со некоја умерена вредност на разликата помеѓу енергијата на центарот на d-обвивката и Фермиевото ниво ($\epsilon_d -$

ε_F), покажува највисока каталитичка активност. Металите, како Ag и Cu, со вредност на енергијата на центарот на d-обвивката (ε_d) далеку од онаа на енергијата на Фермиевото ниво (ε_F), (висока вредност на разликата $\varepsilon_d - \varepsilon_F$), како и метали со енергија на центарот на d-обвивката блику до онаа на енергијата на Фермиевото ниво (многу мала разлика $\varepsilon_d - \varepsilon_F$), како Co и Ni, покажуваат слаба каталитичка активност. Првите покажуваат многу лесно раскинување на M–H врските пред да настане формирање на водородната молекула, додека вторите, поради многу силната M–H врска, покажуваат многу бавно разлагање на M–H врската (отежната десорпција на H₂) или го апсорбираат водородот. Ова е, всушност, експериментална потврда на Сабатиевиот принцип (види поглавје 3.1).

Моделот на „центарот на d-обвивката“ може да се примени за објаснување на подобрувањето на каталитичката активност како резултат на мешање преодни метали со сличен електронски карактер. Во согласност со моделот, металите со поголеми атомски радиуси и поголема електронегативност го покачуваат центарот на d-обвивката на платината кон Фермиевото ниво, со што ја подобруваат нејзината адсорптивност и ја забрзуваат електродната реакција во целост. Истиот ефект може да се постигне со намалување на големината на честичките на каталитичкиот метал. Имено, намалувањето на честичките, исто така, води кон приближување на центарот на d-обвивката кон Фермиевото ниво, а како последица се подобрува адсорпцијата на H или O [61, 68]. Со терминологија на

4. Патишта за подобрување на електрокаталитичка активност

претходниот хипо-хипер d -концепт, може да кажеме дека подобрувањето на електрокаталитичката активност се должи на хипер-хипер d -интеракција.

Овој пристап ќе биде илустриран во следните поглавја, со резултати од научните истражувања на авторот.



Лео Бруер

(Leo Brewer)

1919 – 2005

Американски физкохемиџар, кој се смета за основоположник на модерната високотемпературна хемија. По докторирањето на Универзитетот во Калифорнија, Беркли, се приклучува на научниот тим на тајниот проект „Манхетн“ за изработка на атомска бомба, по што е избран за редовен професор на истиот универзитет. Примарен фокус на неговата научна работа е високотемпературната термодинамика и науката за материјали (вклучувајќи огноотпорни материјали, интерметални метални фази). Тој ја воспоставува теоријата за валентни врски кај интерметалните соединенија, која претставува основа за хемискиот пристап за подобрување на електрокаталитичката активност на електродните материјали.

П о г л а в ј е 5

УЛОГА НА НОСЕЧКИОТ МАТЕРИЈАЛ

Многу лошата дисперзија на металните честички и нивната термодинамичка тенденција да агломерираат во поголеми честички, доведува до влошување на нивните површински својства, а со тоа и намалување на активноста на металниот електрокатализатор. Поради тоа, чистите нанодимензионирани метали не можат да се користат како индивидуални електрокатализатори. За да се избегне овој недостаток, тие мора да бидат нанесени врз т.н. носечки материјал. Значи, главна улога на носечкиот материјал е да обезбеди добра и рамномерна дисперзија на металната каталитичка фаза и да се избегне округнување (агломерација) на металните честички. Во овој контекст тој треба да поседува **извонредни површински физички карактеристики**. Но, ова не е единствениот услов што треба да го исполни носечкиот материјал за да се обезбедат подобри перформанси на електродните материјали.

Веќе беше спомнато дека за време на електродната реакција се одвива континуирана размена на електрони помеѓу електродата и јоните од електролитот. Ова значи дека електродата треба да биде добар електронски спроводник. Поради вообичаениот сооднос помеѓу носечкиот материјал и металната каталитичка фаза, кој обично

изнесува 4 – 5:1, носечкиот материјал има улога на главен разменувач на електрони. Според тоа, треба да има **исклучително добри електроспроводливи својства**.

За да се обезбеди долготрајна стабилност на електродниот материјал, носечкиот материјал треба да поседува висока механичка и хемиска стабилност. Ова е особено важно кај анодите, врз кои се одвиваат оксидациони реакции (развивање кислород кај водородните електролизери или оксидација на водородот кај горивните ќелии). Носечкиот материјал треба да биде **инертен и стабилен** за време на одвивање вакви процеси.

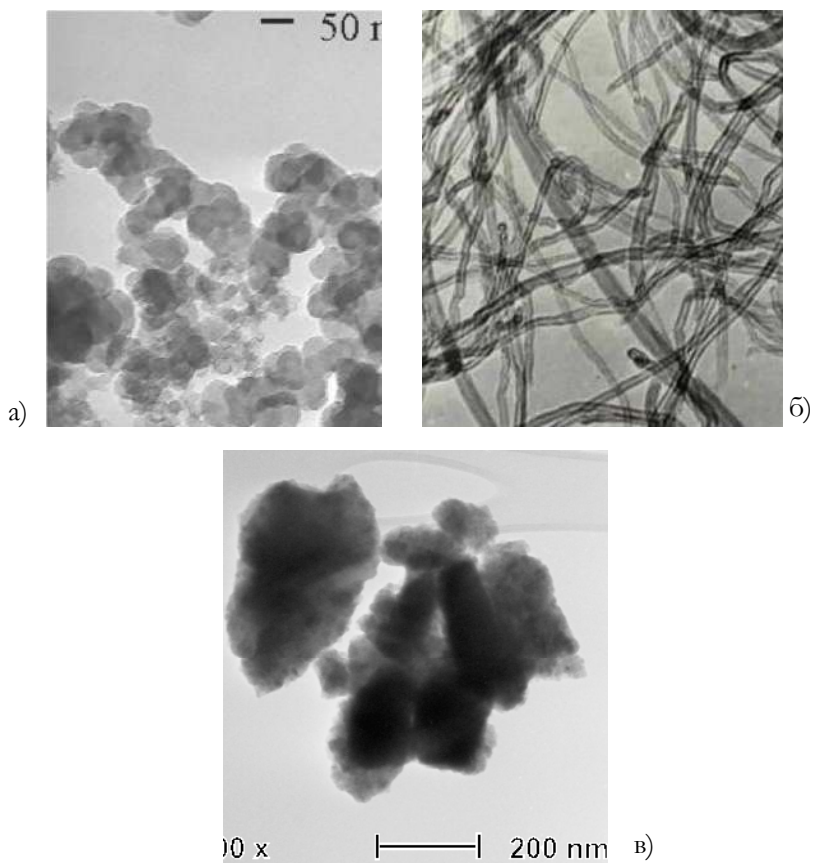
Најкористен комерцијален носечки материјал за електрокатализатори наменети за електролиза на вода/горивни ќелии е активниот јаглен – Vulcan XC-72. Тој поседува исклучителни својства, како поволни физички и хемиски површински карактеристики, висок степен на среденост на структурата, поради што покажува висока електроспроводливост. Исто така, она што го прави погоден носечки материјал е и големиот обем на мезопорите ($d > 10 \text{ nm}$) и издолжените агрегати со субмикронска големина [70]. Со појава на новите нанодимензионирани јаглеродни материјали, како јаглеродни нанопевки, нановлакна или графен, се отвора можноста за нивна ефикасна примена како носечки материјал на електродните материјали во водородната економија [56, 71 – 73].

Од друга страна, носечкиот материјал треба пак да биде „неинертен“ кон металната каталитичка фаза. Имено, пожелно е да постои **интеракција помеѓу носечкиот материјал и металот** – катализатор, која ќе ја подобри вкупната каталитичка активност преку

т.н. силна интеракција метал–носач (англ. *strong metal-support interaction*, SMSI). Во случај кога носечкиот материјал содржи хипо d-компонента (метал или негово сеоединение, на пр., Ti или TiO₂), SMSI се постигнува преку хипо-хипер d-интеракција која беше објаснета во поглавје 4. Како што видовме, ваквата интеракција може да овозможи значителен пораст на каталитичката активност на каталитичката фаза. Во случај на нанодимензионирани јаглеродни носечки материјали, SMSI се постигнува преку кислородни функционални групи, кои дејствуваат како центри за прицврстување на металните честички, при што го ограничуваат нивниот раст, ја подобруваат нивната дисперзија и влијаат на електронската природа на металните места. Ефектот од оваа интеракција е послаб од оној на претходната. Покрај подобрувањето на површинските карактеристики и внатрешната каталитичка активност, важно е да се олесни постапката за подготовка на електродниот материјал, односно нанесувањето на металната фаза врз носечкиот материјал. На пример, атсорпцијата и диспергирањето на металните прекурсори³ врз јаглероден носечки материјал во голема мера се под влијание на киселинско-базните својства на супстратот (носечкиот материјал) и од pH на растворот во кој е растворен прекурсорот [69]. При

³ Прекурсори се соединенија на металите од кои сакаме да направиме електроден материјал. За добивање нанодимензионирана метална фаза во каталитичкиот материјал најчесто се користат органометални соединенија – органски соли на металот што сакаме да го добиеме, на пр., Me-2,4-пентадионат или Me-ацетилацетонат. Од неоргански соединенија се користат метални хлориди, нитрати или сулфати.

погодна површинска наелектризираност на носечкиот материјал во комбинација со наелектризираноста на металната фаза во соединението на прекурсорот доаѓа до електростатска интеракција помеѓу двете фази, поради што се подобрува дисперзијата на металната каталитичка фаза.



Слика 12 Структура на а) Vulcan XC-72, б) Јаглеродни наноцевки и в) Мањели фази, снимена со трансмисионен електронски микроскоп (ТЕМ)

Од неодамна, нестехиометриските титанови оксиди, познати како Мањели фази или со комерцијално име Ебонекс (Ebonex[®]), покажуваат голем потенцијал за нивна примена како носечки материјал [74 – 76], особено за електрокатализатори наменети за развивање кислород/горивни ќелии [77 – 80]. Тие покажуваат извонредна електрична спроводливост ($\sim 1500 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Како носечки материјал, тие имаат бифункционална улога: да обезбедат континуирана размена со јоните – реактанти, преку нивната извонредна електрична спроводливост и да ја подобрат внатрешната активност на каталитичката фаза преку хипо-хипер d-интеракција, бидејќи нестехиометриските титанови оксиди по својата хемиска природа се хипо d-компонента. Исто така, како оксиден материјал тие поседуваат висока хемиска стабилност. Единствен недостаток е нивната димензионираност, бидејќи егзистираат во субмикронска и микронска големина.



Турхан Неџат Везироглу

(Turhan Nejat Veziroğlu)

1924 – 2024

Турски електрохемичар, кој најголемиот дел од својата кариера ја поминува на Универзитетот во Мајами, САД. Заедно со Џон О’Мара Бокрис го воведува поимот и принципите на водородната економија. Неговата научна работа е ориентирана кон водородната енергија Бил долгогодишен претседател на меѓународната асоцијација за водородна енергија (IAHE) и нејзин доживотен почесен претседател. Основоположник е на традиционалната светска конференција за водородна енергија и на меѓународното списание за водородна енергија (IJHE).

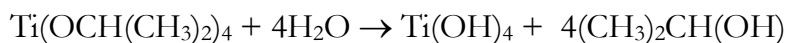
П о г л а в ј е 6

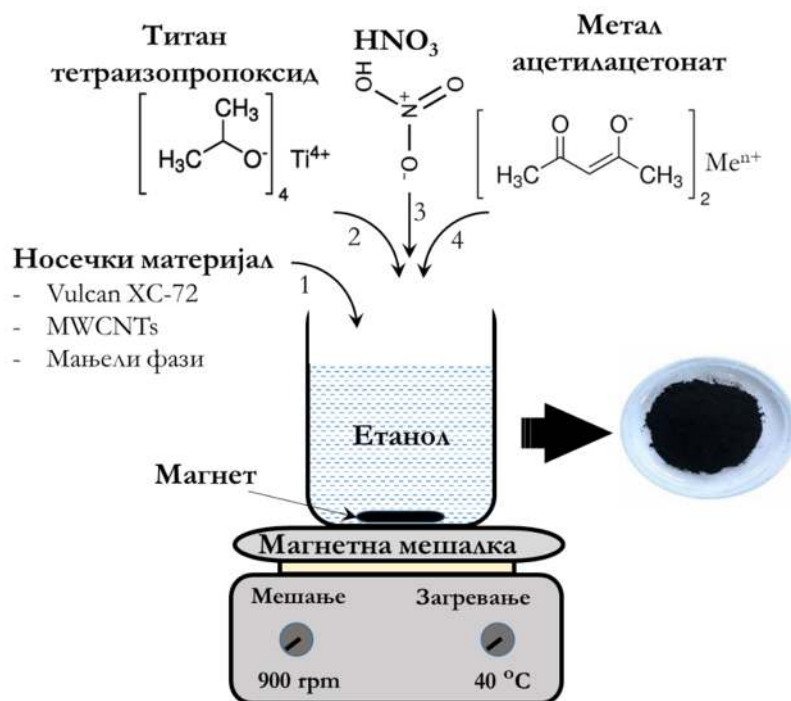
ПОДГОТОВКА НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРИ И ЕЛЕКТРОДИ

ПОДГОТОВКА НА ЕЛЕКТРОКАТАЛИТИЧКИОТ МАТЕРИЈАЛ

Електрокатализаторите што ќе бидат дискутирани во наредните поглавја содржат 10 % неплатинска метална фаза – кобалт, додека останатиот дел е носечкиот материјал. Тие се подготвени со помош на сол-гел постапка, при што како прекурсор на металната фаза е употребено органометално соединение Со-2,4-пентаедионат [81].

На слика 13 е даден шематски приказ на применетата сол-гел постапка. Во првата фаза, хипо d-оксидната фаза (TiO_2) се нанесува врз јаглеродниот супстрат (Vulcan XC-72 или повеќесидни јаглеродни нанотевки – *multivalled carbon nanotubes*, MWCNTs). Како прекурсор за TiO_2 се користи органометално соединение Ti-тетраизопропоксид (ТИП). ТИП се додава во диспергирана јаглеродна фаза во безводен етанол. За да се обезбеди хидролиза на ТИП до $Ti(OH)_4$, се додава мало количество 1M HNO_3 , во сооднос ТИП: $HNO_3 = 10:1$. Хидролизата се одвива според следната хемиска реакција:



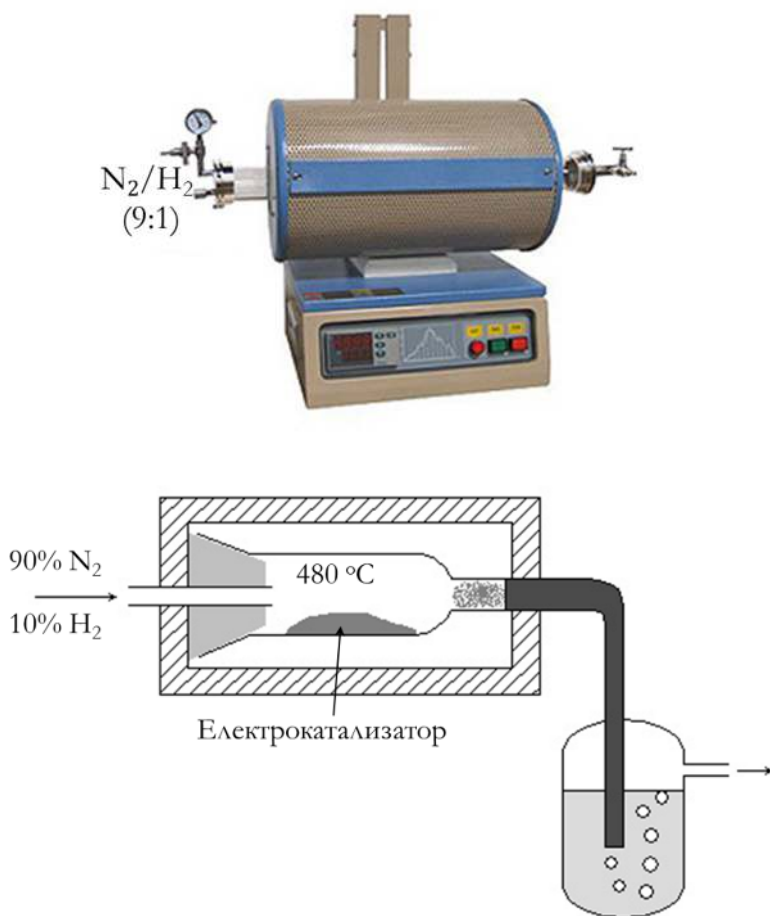


Слика 13 Шематски приказ на сол-гел постапката за подготовка на електрокатализаторите

Ваквата смеса се загрева под 60 °C за да испарува, при континуирано мешање со магнетна мешалка од 900 вртежи во минута (rpm). По половина час, во смесата внесуваме растворено органометално соединение на металната фаза, Me-2,4-пентадионат (или Me-ацетилацетонат) во безводен етанол. Зависно од температурата на испарување и брзината на мешањето, по неколку часа се добива фин

6. Подготовка на електрокатализатори и електроди

гел од каталитичкиот материјал. Но, процесот не го запираме, туку го водиме до претворба на гелот до фин, нанодимензиониран прашок, во кој металната фаза се наоѓа во елементарна форма, додека титанот е во форма на $Ti(OH)_4$.



Слика 14 Изглед и напречен пресек на цевкаста печка за калцинација на $Ti(OH)_4$ и електрокатализаторите

За разлагање на $\text{Ti}(\text{OH})_4$ до TiO_2 , како и за дополнително разлагање на заостанатите органски групи од органометалното соединение, добиениот прашок по сол-гел постапката, се третира во цевкаста печка за време од 1 час на $480\text{ }^\circ\text{C}$ (калцинација) во редуктивна атмосфера (10 % H_2 и 90 % N_2). Температурата на калцинација од $480\text{ }^\circ\text{C}$ е избрана за да се обезбеди анатазна структура на TiO_2 , додека редуктивната атмосфера е потребна за да се задржи металната фаза во метална состојба, бидејќи таа е нанодимензионирана и има силна тенденција да се оксидира на дадената температура во амбиентална атмосфера.

Електрокатализаторите го имаат следниот состав: 10 % Co + 18 % TiO_2 + јаглероден носечки материјал (Vulcan XC-72 или MWCNTs). Главна идеја на целокупниот циклус истражувања прикажани во книгата е да се покаже како може да се добие неплатински катализатор со електрокаталитичка активност споредлива, па дури и подобра од онаа на традиционалниот платински катализатор (Pt/Vulcan XC-72).

ПОДГОТОВКА НА ЕЛЕКТРОДАТА

Активноста на каталитичките материјали за водородната електродна реакција е испитувана во алкален (3.5 М KOH) водороден електролизер, користејќи гас-дифузиони електроди [82, 83] подготвени од електрокаталитичкиот материјал.

На нивната површина се формира трофазна граница гас–течно–цврсто тело, врз која се одвива електроодната реакција (слика 15).



Слика 15 Трофазна граница (гас–течност–цврсто тело) во гас-дифузиона електрода (GDE)

Структурата на гас-дифузионата електрода треба да обезбеди неколку функции: i) механичка стабилност на електрокаталитичкиот материјал, ii) да обезбеди високо развиена трофазна граница врз која се одвива реакцијата на размена на електрони и iii) да ги раздвои течните реактанти (водородни и хидроксилни јони) од гасните продукти (водород и кислород), како и да обезбеди брз транспорт на течните реактанти до трофазната граница и брзо напуштање на гасните продукти од неа. Таа се состои од два слоја, како што е прикажано на слика 16.

Страната што е свртена кон електролитот е покриена со електрокаталитичкиот материјал, импрегниран со мало количество

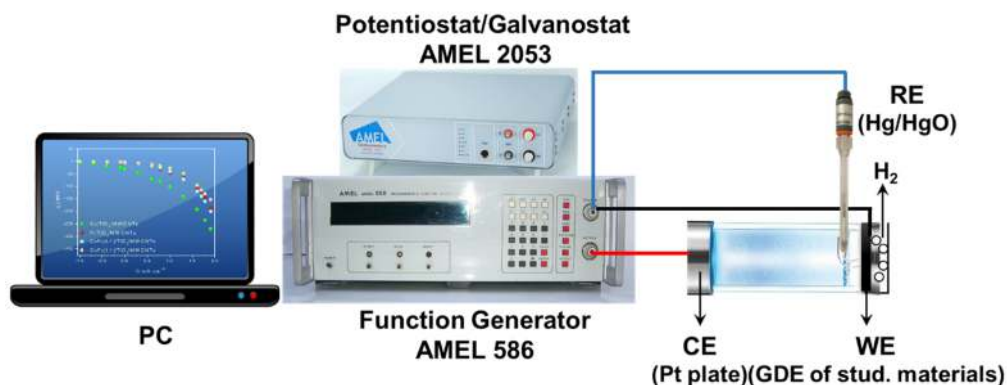
тефлон (PTFE), додека страната свртена кон гасната фаза се состои од јаглеродни саѓи (англ. *carbon black acetylene*) или Vulcan XC-72 импрегнирани со тефлон. Гас-дифузионите електроди се подготвени со топло пресување на 300 °C под притисок од 300 kg·cm⁻².



Слика 16 Напечен пресек и реален изглед на трофазна гас-дифузиона електрода (GDE)

6. Подготовка на електрокатализатори и електроди

Електрохемиската ќелија за развивање водород во која се испитувани перформансите на испитуваните електродни материјали е прикажана на слика 17. Работната електрода е претходно прикажаната трофазна гас-дифузиона електрода изработена од испитуваниот електрокаталитички материјал. Спротивната електрода претставува спирално свитката платинска жица, а референтната електрода е Hg/HgO. Користен е алкален електролит, 3.5 M раствор на KOH во дејонизирана и ултрапрочистена вода. За време на тестирањето на електродите, во катодниот простор се дува гасен водород добиен во посебен алкален водороден електролизер. Електрохемиските мерења се извршени со помош на електрохемиска линија од марката AMEL, која се состои од функционален генератор AMEL 568, и потенциостат/галаностат 2053 и софтверски пакет SOFTASSIST 2.0.



Слика 17 Шематски приказ на електрохемиската линија за развивање водород со воден алкален електролит



Евгени Будевски

(Евгени Будевски)

1922 – 2008

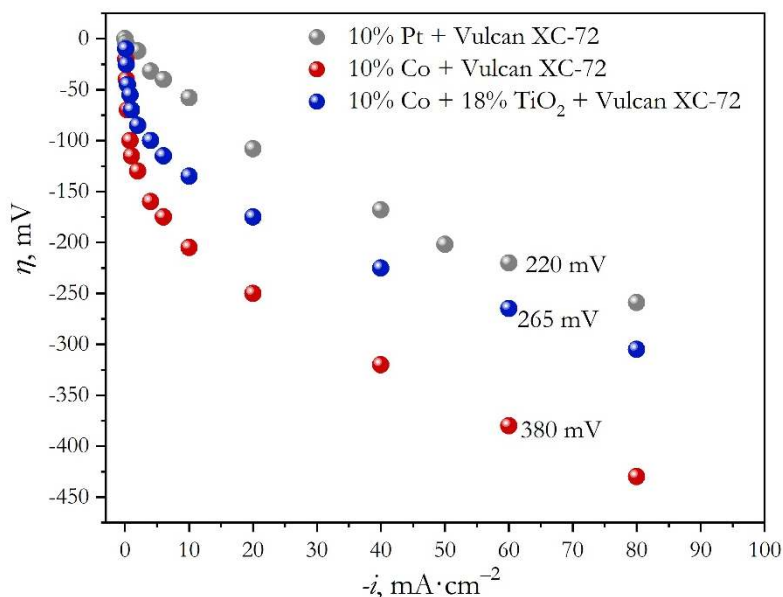
Бугарски електрохемичар, основоположник на Институтот за електрохемија и енергетски системи при Бугарската академија на науките. Првото светски признаено научно достигнување е експерименталната потврда на теоријата за раст на дводимензионални кристали предложена од Странски и Каишев. Дава значаен придонес во развојот на применетата електрохемија и електрохемиските извори на енергија. Тој развива електрично возило со цинк-воздушни батерии пред излегувањето на прототипот на Џенерал Моторс. Голем придонес дава кон технологиите за водородна енергија. Креатор е на т.н. „Easy Test Cell“, за оптимизација на активните материјали и електродните структури во електрохемиските ќелии за конверзија на енергијата на водородот.

П о г л а в ј е 7

ЕФЕКТ НА ХИПО d-КОМПОНЕНТАТА

Во ова поглавје ќе бидат прикажани примери на подобрување на каталитичката активност на неплатински електрокатализатор базиран на кобалт, како резултат на додавање хипо d-компонента – TiO_2 .

Во првата фаза на истражувањето, изработен е појдовниот неплатински катализатор со нанесување кобалт врз Vulcan XC-72, како јаглероден носечки материјал. Vulcan XC-72 поседува електрична спроводливост од $4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ која може да обезбеди континуирана размена на електрони за време на процесот на електролиза на водата. Тој поседува специфична површина од $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ и погодни физички и хемиски својтва за да обезбеди добра дисперзија на каталитичката фаза врз носечкиот материјал и да спречи агломерирање на нанодимензионираните метални честички. Како мера за електрокаталитичката активност се зема пренапонот при референтна густина на струја од $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Колку е понизок овој пренапон, толку е поголема електрокаталитичката активност. Како што може да се види од дијаграмот на слика 18, активноста на кобалтовниот катализатор нанесен врз VulcanXC-72 е многу помала од онаа на соодветниот платински катализатор (Pt/Vulcan XC-72). Разликата во пренапоните изнесува дури 160 mV (380 наспроти 220 mV).

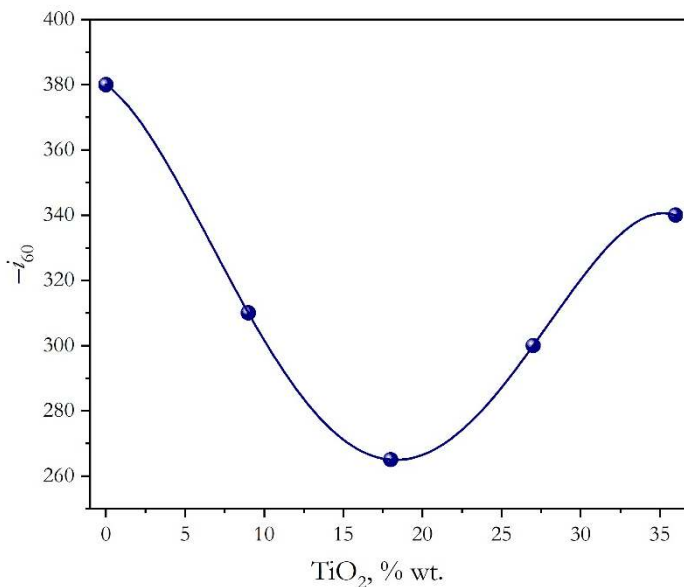


Слика 18 Поларизациски криви на електрокатализатори нанесени врз Vulcan XC-72

Во првата фаза од подобрување на активноста на кобалтовиот катализатор во системот беше додадена хипо d-компонента – TiO_2 . Единствената улога на анатазната форма на TiO_2 во подобрувањето на каталитичката активност во хетерогената хемиска катализа и во електролизата е забележана и во други истражувања [84, 85]. Масениот сооднос во мешаниот носечки материјал е 4:1 = Vulcan XC-72: TiO_2 . Овој сооднос е оптимален за да се задржи доволно висока електрична спроводливост за одржување на процесот на размена на полнежи и да се подобри каталитичката активност на металната фаза како резултат на хипо-хипер d-интеракцијата.

7. Ефект на хипо d-компонентата

Ова може да се уочи од дијаграмот на зависност на пренапонот од содржината на TiO_2 во катализаторот, прикажан на слика 19.



Слика 19 Зависност на електрокаталитичката активност од содржината на TiO_2

Како што може да се види, оптималната содржина на TiO_2 е 20 % во носечкиот материјал (4:1) или 18 % во каталитичкиот материјал. Во случај на пониска содржина на TiO_2 , каталитичката активност се намалува како резултат на послабата хипо-хипер d-интеракција, додека при зголемена содржина на TiO_2 значително се намалува електричната спроводливост на носечкиот материјал, а

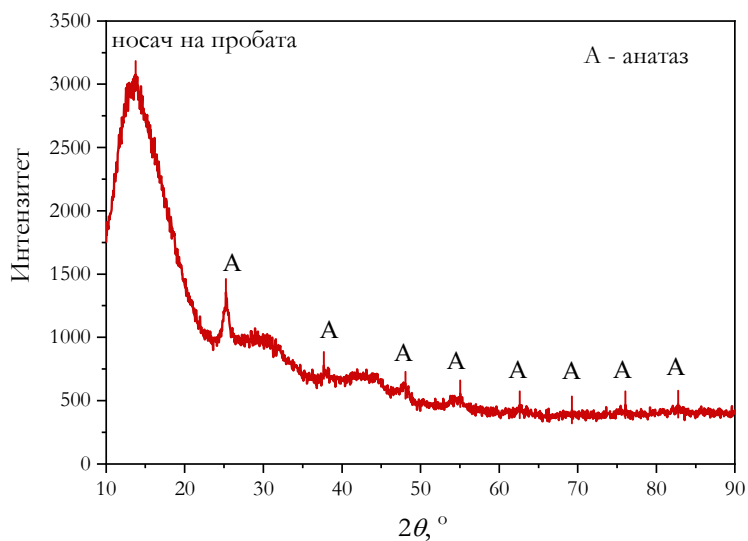
со тоа и каталитичката активност на катализаторот.

Како што видовме на дијаграмот на слика 18, активноста на кобалтовиот катализатор значително се зголемува со додавање 18 % TiO_2 . Пренапонот при референтната густина на струја е 265 mV, дури 115 mV понизок од оној на чистиот кобалтов катализатор (Co/Vulcan XC-72). Оваа активност е поблиска до референтниот платински катализатор (Pt/Vulcan XC-72). Се наметнува прашањето: што е причина за ваквиот значителен пораст на електрокаталитичката активност? За да одговориме на ова прашање и да ги разграничиме ефектите кои придонесуваат за подобрување на каталитичката активност, ќе ги разгледаме резултатите од структурната карактеризација на електродните материјали.

За да направиме анализа на т.н. „ефект на големината“, извршена е рендгенска дифракциона анализа (XRD), скенирачка електронска микроскопија (SEM) и определување на односот на реалната наспроти геометриската површина на електродите со помош на циклична волтаметрија (CV)

Во согласност со XRD анализата (слика 20), не се гледаат изразени пикови, освен оној на носачот на пробата и помалку изразени пикови на анатазот. Со помош на Шереровата равенка, пресметано е дека големината на честичките на TiO_2 е во граници од 3 до 4 nm. Од друга страна, неприсуството на кобалтови пикови и зашуменоста на спектарот укажува дека кобалтовите честички се многу мали, околу 2 nm.

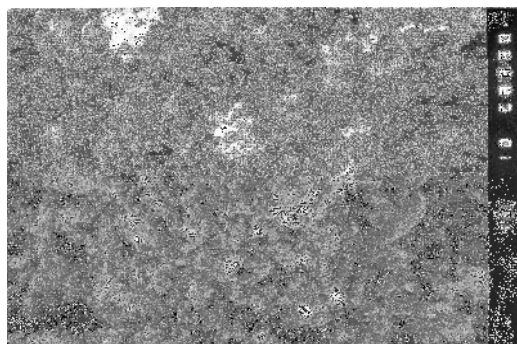
Покрај многу малите честички на металната фаза, користе- ниот носечки материјал обезбедува и добра дисперзија на метална- та фаза, како што може да се види од слика 21а.



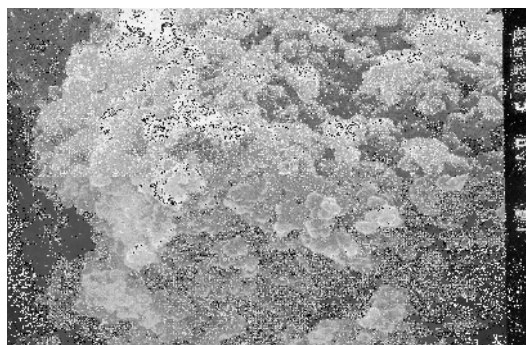
Слика 20 XRD спектар на TiO_2

Честичките на катализаторот имаат сферична форма. Тие се групирани во агрегати, така што се постигнува добро прилепување помеѓу нив. Постои добра униформност на големината и формата на честичките. Големината на агрегатите изнесува 100 – 120 nm. Понатаму, со депонирање на Co врз Vulcan XC-72 + TiO_2 , катализаторот покажува поголеми агрегати што достигнуваат 150 – 200 nm (слика 21б). Честичките не се распределени најрамномерно, а меѓу агрегатите се појавуваат голем број празнини. Ова придонесува за поголема реална површина, и следствено повисока

електрокаталитичка активност.



а)



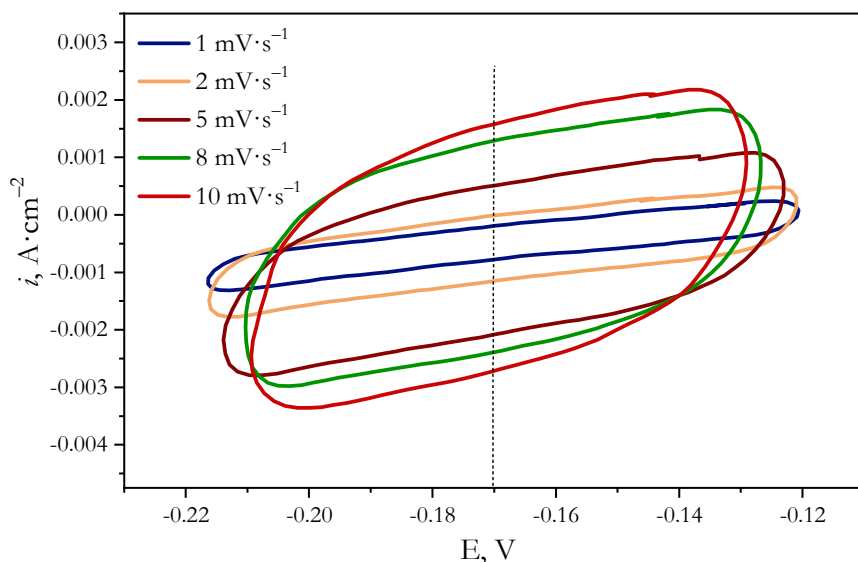
б)

Слика 21 SEM снимки на кобалтов катализатор нанесен врз а) 10 % Co + Vulcan XC-72 и б) 10 % Co + 18% TiO₂ + Vulcan XC-72

Со цел да се разјасни дали остварената активност на катализаторот е предизвикана од чисто механички фактор (зголемена реална површина) или со пораст на внатрешната каталитичка активност (хемиски ефект) е определен односот на реалната наспроти

7. Ефект на хито d-компонентата

геометриска површина на електродите (S_R/S_G), со помош на циклична волтраметрија [86, 87]. Мерењето на капацитетот на двојниот слој (C_{dl}) во подрачјето на потенцијали во кое се одвива негово полнење/празнење, е поволна и експлицитна метода за определување на реалната површина. Цикличните волтамограми прикажани на слика 22 се снимени со брзина на скенирање од 1 до 10 $mV \cdot s^{-1}$.



Слика 22 Циклични волтамограми на $Co/TiO_2/Vulcan\ XC-72$ катализаторот, снимени во подрачјето на полнење/празнење на двојниот слој, со различни брзини на скенирање

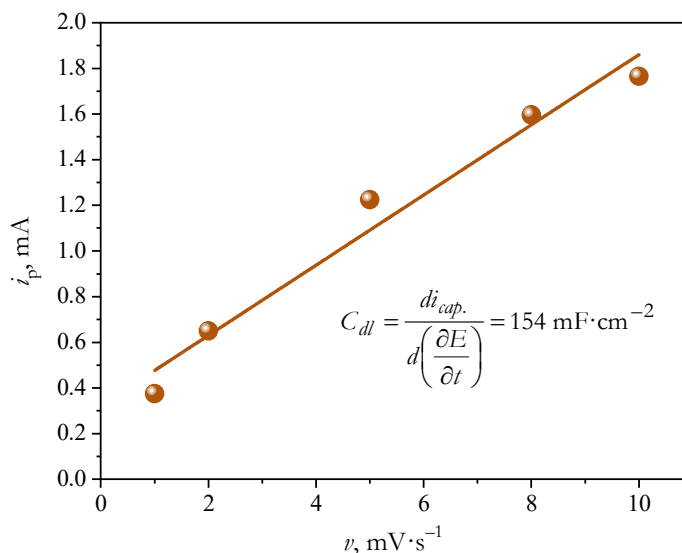
Густина на струјата на полнење на двојниот слој, i_{cap} , се пресметува како средна вредност на апсолутната вредност на анодната и катодната густина на струјата при потенцијал на средина на

скенираниот интервал, според следната равенка:

$$i_{cap.(i)} = \frac{|i_{cat.}| + |i_{anod.}|}{2} \quad (3)$$

Зависноста на промената на $i_{cap.}$ од брзината на скенирање ν , е права линија, чиј наклон е вредноста на капацитетот на двојниот слој (слика 23):

$$C_{dl} = \frac{di_{cap.}}{d\left(\frac{\partial E}{\partial t}\right)} \quad (4)$$



Слика 23 Праволиниска зависност на $i_{cap.}$ во функција од брзината на скенирање ν , за катализаторот $\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{ Vulcan XC-72}$

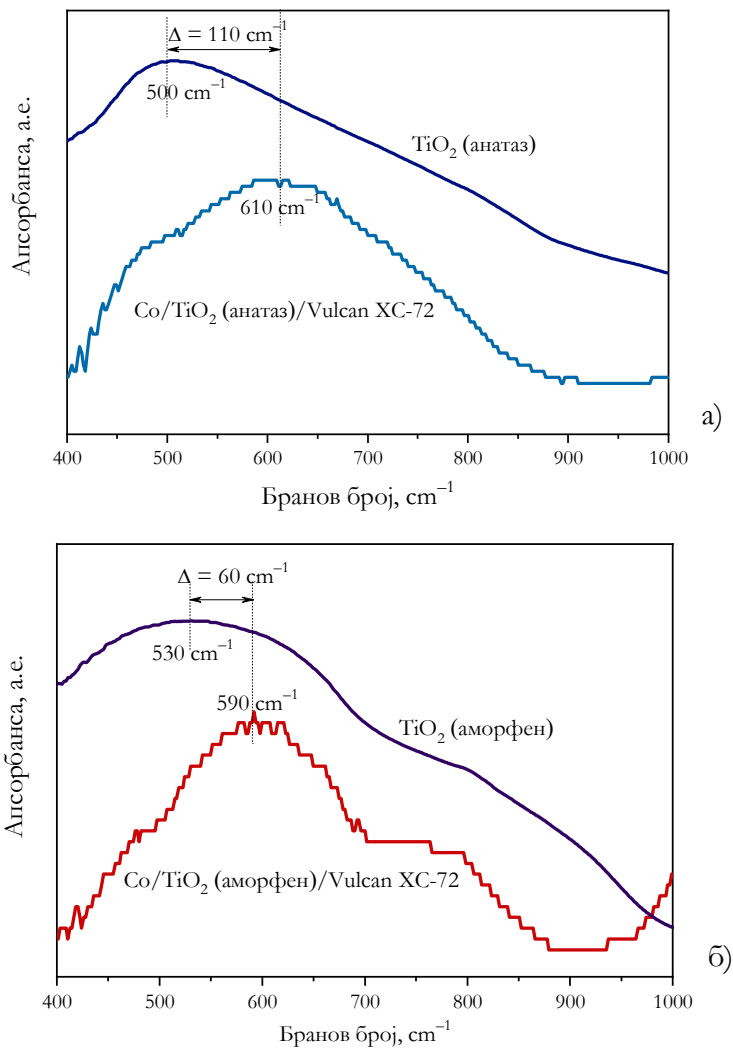
7. Ефект на хипо d-компонентата

Ако вака пресметаната вредност на C_{dl} по единица реална површина на електродата ја поделиме со капацитетот на двојниот слој C_{dl} по единица површина за планарна електрода од ваква група материјали ($20 - 60 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), го добиваме односот S_R/S_G .

За катализаторите $\text{Co}/\text{Vulcan XC-72}$ и $\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{Vulcan XC-72}$ беше пресметано дека капацитетот на двојниот слој изнесува 155 и $154 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$, соодветно, додека соодветните вредности на односот на реалната наспроти геометриската површина на електродата (S_R/S_G) изнесуваат 2590 и 2560 , соодветно. Може да се каже дека реалната површина на двата катализатора е многу блиска, што укажува дека подобрената активност на катализаторот кој содржи TiO_2 не се должи на површинскиот ефект. Само по себе, ова значи дека подобрената активност мора да е последица на внатрешниот ефект предизвикан од интеракцијата помеѓу TiO_2 како хипо d-фаза со металната (Co) фаза, при што се постигнува синергетски ефект на активноста за водородната електродна реакција. Оваа интеракција може да се докаже со помош на инфрацрвена (FTIR) спектроскопија и рендгенска фотоелектронска спектроскопија (XPS).

На слика 24 се прикажани инфрацрвените спектри на катализаторите кои содржат TiO_2 (аморфен и анатаз) и на чист TiO_2 . Единствена лента од интерес во FTIR спектрите е онаа што потекнува од TiO_2 (на околу $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$) [88]. Споредувајќи ги позициите на максимумите на лентите кои потекнуваат од TiO_2 , може да се забележи дека оние кои потекнуваат од TiO_2 во катализаторите се поместени кон повисоки бранови броеви во однос на оние

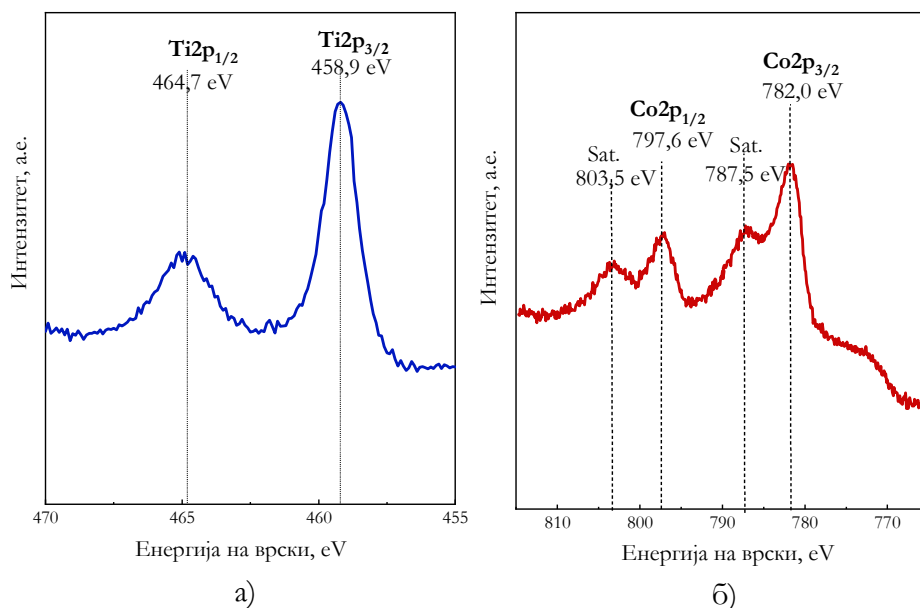
кои потекнуваат од чист TiO_2 .



Слика 24 FTIR спектри на а) чист анатаз и $\text{Co/TiO}_{2(\text{анатаз})}/\text{Vulcan XC-72}$ и б) чист аморфен TiO_2 и $\text{Co/TiO}_{2(\text{аморфен})}/\text{Vulcan XC-72}$

Ова значи дека врските во TiO_2 се пократки во електрокатализаторот. Пократките врски во TiO_2 може да бидат единствено последица на интеракцијата на TiO_2 со металната фаза (кобалтот) во електрокатализаторот.

Со ова се докажува дека подобрувањето на електрокаталитичката активност е резултат на хипо-хипер d-интеракција во каталитичкиот материјал. Таа предизвикува промени во апсорптивните карактеристики и последователно, синергетски ефект на каталитичката активност за развивање водород [37]. Поместувањето на максимумот на лентата во случај на анатазот изнесува 110 cm^{-1} (слика 24а). На слика 24б е прикажано поместувањето на максимумот во случај на аморфен TiO_2 (добиеен при термички третман од $250 \text{ }^\circ\text{C}$), и може да се забележи помало поместување од само 110 cm^{-1} . Ова значи дека во овој случај хипо-хипер d-интеракцијата е послаба, поради што и каталитичката активност за развивање водород е помала. Вредноста на референтниот пренапон е 280 mV , за 15 mV повисок од оној на катализаторот што содржи анатаз. Ова е доказ дека најпогодна форма на TiO_2 во електрокатализата и хетерогената хемиска катализа воопшто е анатазот [84]. Додавање рутил во катализаторите не е испитувано, поради тоа што тој се формира на доста повисоки температури од анатазот (околу $800 \text{ }^\circ\text{C}$), а на повисоки температури доаѓа до формирање доста покрупни честички (помеѓу 50 и 100 nm [89]) од оние на анатазот ($3 - 4 \text{ nm}$). Поради тоа се очекува и доста помало подобрување на каталитичката активност со примена на рутил, наместо анатаз.



Слика 25 XPS спектри на Co/TiO_{2(анатаз)}/Vulcan XC-72 а) спектар кој потекнува од TiO₂ и б) спектар кој потекнува од Co

Мерењата со помош на XPS спектроскопија се извршени со цел да се определи валентната состојба на компонентите на површината на каталитичкиот материјал. На слика 25 се прикажани XPS спектри на кобалтовиот хипо-хипер d-електрокатализатор, кои потекнуваат од TiO₂ и кобалт. Вредностите на максимумот на енергијата на сврзување на Ti2p_{1/2} и Ti2p_{3/2} се 464,7 и 458,9 eV, соодветно (слика 25a). Првата вредност е идентична со табличната вредност која одговара на присуство на TiO₂ [52]. Втората вредност е поместена за 0,3 eV во однос на соодветната таблична вредност за TiO₂ (459,2 eV). Ова поместување укажува на постоење интер-

акција на TiO_2 со металната фаза. Ова укажување е поткрепено со фактот што максимумот е развлечен и не е симетричен. Разликата помеѓу стандардните енергии на сврзување на $\text{Ti}2p_{1/2}$ и $\text{Ti}2p_{3/2}$ е 5,7 eV, што одговара на егзистирање на TiO_2 фазата.

Позициите на соодветните максимуми на енергијата на сврзување на $\text{Co}2p_{1/2}$ и $\text{Co}2p_{3/2}$ (797,6 и 782,0 eV), како и на оние на сателитските максимуми (787,5 и 803,5 eV, слика 25б), укажуваат на постоење на Co^{2+} како $\text{Co}(\text{OH})_2$ на површината на каталитичкиот материјал. Присуството на сателитските максимуми кои не се многу изразени укажува на парамагнетичност на присутните фази [52]. Имајќи го предвид ова, како и опсегот на енергијата на сврзување на основата на максимумот, може да се каже дека дел од Co^{2+} е присутен како CoO , или поточно како CoTiO_3 . Присуството на CoTiO_3 ја потврдува хипо-хипер d-интеракцијата помеѓу TiO_2 и кобалтот.

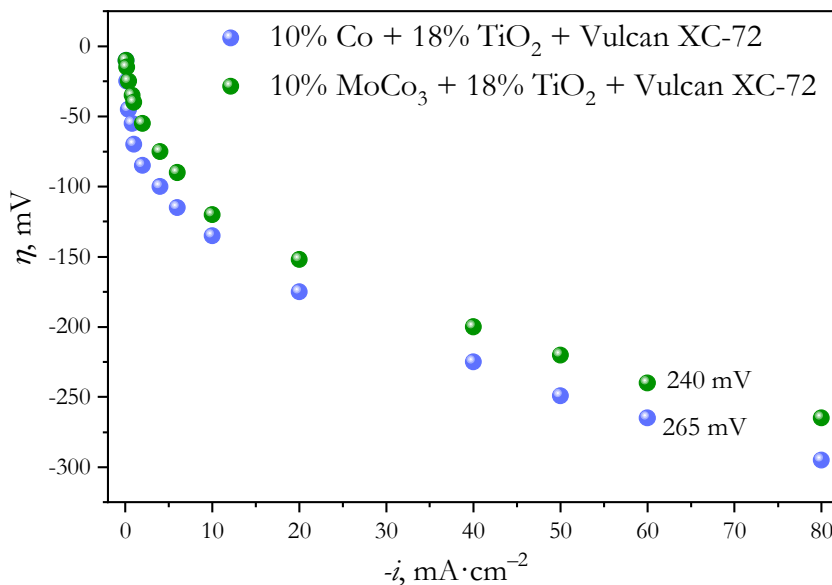
Врз основа на површинската и структурната анализа што беше досега дискутирана, може да заклучиме дека додавањето хипо d-компонента, во нашиот случај TiO_2 , ја подобрува каталитичката активност, и тоа само внатрешната каталитичка активност. Имено, катализаторот со TiO_2 има скоро иста реална површина како оној без TiO_2 . Од друга страна, внатрешната хипо-хипер d-интеракција беше докажана со две инструментални техники. Од електрохемијата е познато дека електроден материјал што има помал Тафелов наклон (*b*), односно повисока густина на струја на размена (*i₀*), има поголема електрокаталитичка активност [13]. Овие електрохемиски параметри – показатели за внатрешната електрокаталитичка актив-

ност, за испитуваните материјали може да се пресметаат од поларизациските криви прикажани на слика 18, кога тие ќе се трансформираат во координати $\eta \div \log i_0$. Тафеловиот нагиб за електрокатализаторот Co/Vulcan XC-72 изнесува $90 \text{ mV} \cdot \text{декада}^{-1}$, а $i_0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, додека за Co/TiO₂/Vulcan XC-72 $b = 60 \text{ mV} \cdot \text{декада}^{-1}$, а $i_0 = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [52]. Ова е најексплицитен доказ дека подобрувањето на каталитичката активност е резултат само на „внатрешниот ефект“, односно интеракцијата помеѓу кобалтот и TiO₂.

Во наредниот чекор на подобрување на каталитичката активност, покрај хипо d-фазата (TiO₂) во носечкиот материјал, беше додаден хипо d-метал (молибден) во металната фаза. Молибденот е додаден во системот како органометално соединение – MoO₂-ацетилацетонат, во атомски сооднос Mo:Co = 1:3, според истата постапка што беше прикажана во поглавје 6. Со оваа модификација се постигнува уште поголема активност, во однос на претходниот чекор.

Како што може да се види од дијаграмот на слика 26, пренапонот за развивање водород при $60 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ е за 25 mV понизок од оној во претходната модификација, а дури за 140 mV понизок од оној на појдовниот кобалтов катализатор без хипо d-фаза. Вредноста на Тафеловиот нагиб е $50 \text{ mV} \cdot \text{декада}^{-1}$ и густина на струја на размена од $1,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, наспроти претходно модифицираниот Co/TiO₂/Vulcan XC-72 катализатор: $b = 60 \text{ mV} \cdot \text{декада}^{-1}$, а $i_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Од друга страна, ако ги споредиме вредностите на развиеноста на реалната површина, ќе видиме дека не се разликува-

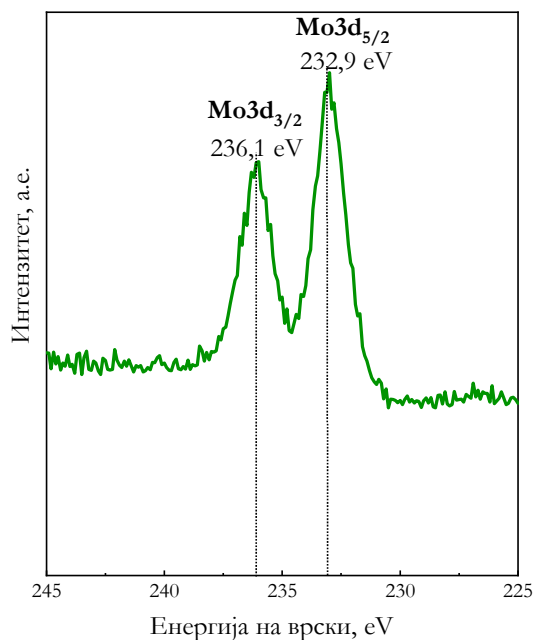
ат драстично ($\text{MoCo}_3/\text{TiO}_2/\text{Vulcan XC-72} : \text{Co}/\text{TiO}_2/\text{Vulcan XC-72} = 2680 : 2560$).



Слика 26 Поларизациски криви на електрокатализатори нанесени врз *Vulcan XC-72*

Ова недвосмислено укажува дека и во овој случај имаме подобрување на внатрешната каталитичка активност и тоа како резултат на двојна хипо-хипер d-интеракција (Co-TiO_2 and Co-Mo). Имено, со промените во електронската структура предизвикани од хипо d-фазите и меѓусебното споделување на d-орбиталите, се овозможува електронска конфигурација многу погодна за адсорптивно-десорпциските процеси што се одвиваат врз површината на

каталитичкиот материјал [37]. Електронската густина околу хипер d-металот е поголема во легурата отколку во чиста состојба, поради премин на електрони од соседните атоми на хипо d-фазата [90, 91]. Поради тоа, развивањето водород ќе биде поинтензивно врз мешаниот (композитниот) катализатор, отколку врз катализаторот со чист хипер d-метал.



Слика 27 XPS спектар на катализатор $\text{MoCo}_3/\text{TiO}_2(\text{anatase})/\text{ Vulcan XC-72}$, кој потекнува од Мо

Индикација за присуство на хипо-хипер d-интеракција помеѓу Мо и Со може да се види од XPS спектарот кој потекнува од Мо, прикажан на слика 27. Спектрите кои потекнуваат од TiO_2 и Со за катализаторот $\text{MoCo}_3/\text{TiO}_2/\text{Vulcan XC-72}$ се многу слични со оние прикажани на слика 25. Вредностите на максимумите на енергијата на поврзување за $\text{Mo3d}_{3/2}$ и $\text{Mo3d}_{5/2}$ укажуваат на постоење на Mo^{3+} како Mo_2O_3 на површинскиот слој на каталитичкиот материјал.

Последната модификација на катализаторот $\text{MoCo}_3/\text{TiO}_2/\text{Vulcan XC-72}$ покажува значително подобрување на каталитичката активност на неплатинскиот систем, но таа е сè уште послаба од онаа на платинскиот катализатор Pt/Vulcan XC-72 . Во поглавје 8 ќе бидат прикажани натамошните чекори на подобрување, како резултат на модифицирање на носечкиот материјал.



Милан Јакшиќ

(Милан Јакшић)

1932 – 2022

Српски електрохемичар, познат по воспоставувањето на основните принципи на модерната електрокатализа. Тој е основоположник на хипо-хипер d-теоријата за подобрување на електрокаталитичката активност на електродните материјали за развивање водород. Има развиено голем број електрокаталитички електродни хипо-хипер d-материјали од групите: интерметални соединенија, хипер d-метал/хипо d-оксид и хипо-хипер d-оксиди. Неговото истражување има повеќе од 4.000 цитати во научниот индекс на цитати (SCI) и остава неизбришлива трага во меѓународната научната заедница.

П о г л а в ј е 8

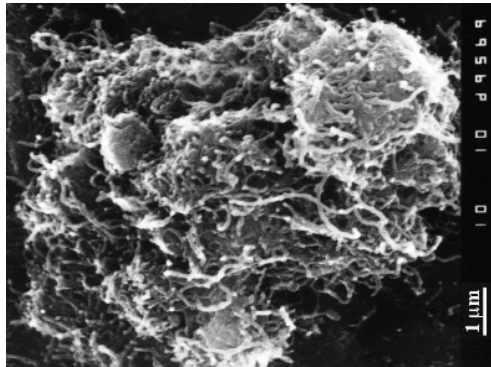
ЕФЕКТ НА НОСЕЧКИОТ МАТЕРИЈАЛ

Со своите единствени и супериорни физички карактеристики, како што се електроспроводливоста, механичката стабилност, високо развиена површина, порозност и др., јаглеродните нанотрубки (англ. *carbon nanotubes*, CNTs) стануваат сè поатрактивни како носечки материјал во водородната економија. Споредено со Vulcan XC-72, CNTs поседуваат значително повисока електрична спроводливост од $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [72], додека специфичната површина се движи во ранг од 200 до 900 m^2g^{-1} [72]. Исто така, тие не поседуваат пори помали од 2 nm, што е случај со Vulcan XC-72 [56]. Ова е важно за електрокаталитичкото однесување, затоа што малите нанодимензионирани честички на металната фаза може да „потонат“ во овие пори, намалувајќи го бројот на трофазни граници врз кои се одвива каталитичката реакција. Друга предност на CNTs наспроти Vulcan XC-72 е подобрата хемиска стабилност. Ова е многу важен параметар кај анодните реакции на развивање кислород кај водородните електролизери и оксидација на водородот кај горивните ќелии. Имено, електрохемиското разложување на јаглеродните материјали е намалено со зголемување на степенот на графитизација, односно на зголемената кристалинност на јаглеродните нанотрубки [70]. Ова може да се објасни со фактот што електрохемиското разложување се одвива на рабните рамнини на графитот, до-

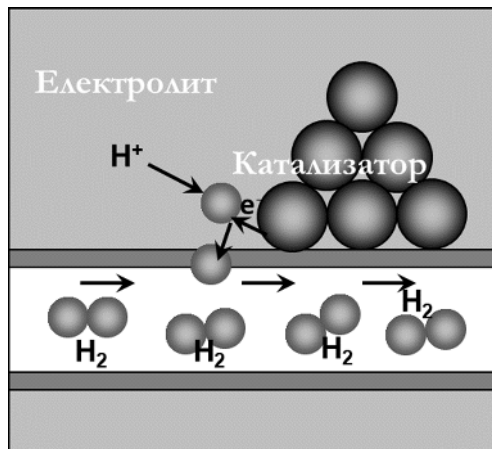
дека базните рамнини се релативно инертни. Затоа, кај Pt/CNTs електродните материјали е утврдена значително подобра корозивна отпорност во однос на платината нанесена врз Vulcan XC-72. Јаглеродните наноцевки претставуваат свиткани графенски листови во облик на цилиндар со среденост на структурата на долги растојанија, додека активните јаглени поседуваат хетерогена структура, односно мешавина на кристална и аморфна [92].

Нареден чекор на модифицирање на носечкиот материјал беше замена на активниот јаглен Vulcan XC-72 со повеќесидни јаглеродни наноцевки (англ. *multiwalled carbon nanotubes*, MWCNTs). Ова значи дека новиот носач на катализаторот се состои од MWCNTs со соодветно количество TiO_2 како во претходните случаи. Употребените јаглеродни наноцевки се произведени во Guangzhou Yorkpoint Energy Company, Кина.

На слика 28а е прикажана SEM снимка на модифицираниот електрокатализатор. Како што може да се види, тој поседува морфологија на испреплетени нишки, што е резултат на присуството на јаглеродните наноцевки. Ваквата морфологија е поповолна од онаа на катализаторите нанесени врз активни јаглени. Во овој случај, компонентите на катализаторот се групирани во помали кластери; има повеќе празнини помеѓу нив, што придонесува за подобра меѓучестична порозност на каталитичкиот материјал. Поради самата геометриска форма на MWCNTs, прикажана на слика 28б (шупливи цилиндри подредени еден врз друг), материјалот покажува внатрешни празнини во самите честички, што придонесува за зголемена трансчестична порозност на MWCNTs.



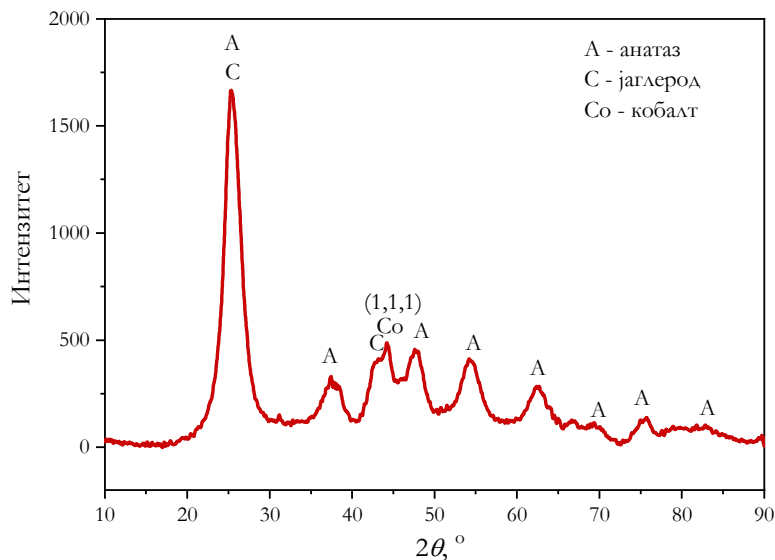
а)



б)

Слика 28 а) SEM снимка на електрокатализатор базиран на Co нанесен врз *MWCNTs + TiO₂*; б) шема на меѓуфазната граница цврсто/течност, во случај кога водородни молекули минуваат низ јаглеродните наноцевки

На слика 29 е прикажан XRD спектар на Co/TiO_2 електро-катализатор, нанесен врз MWCNTs. TiO_2 е детектиран како кристален анатаз [93] со големина на кристалитите од околу 4 nm. Не се забележуваат изразени карактеристични пикови на кобалт, поради неговите многу мали честички и аморфен карактер. Многу слабо изразен пик се забележува при $2\theta = 44,22^\circ$, кој одговара на (111) рефлексијата од кубна површински центрирана (ПЦК) кристална решетка на Co [94]. Треба да се нагласи дека големината на честичките на Co и TiO_2 е иста како и во претходниот случај (Co: 2 nm, TiO_2 : 3–4 nm).



Слика 29 XRD спектар $\text{Co}/\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ системот

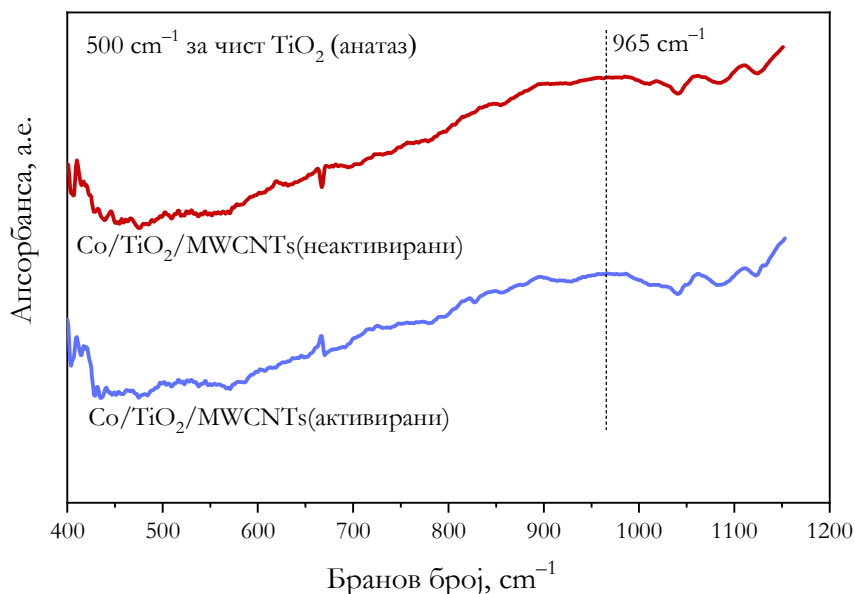
Со цел да се определи односот на реалната наспроти геометриската површина на јаглеродните фази (Vulcan XC-72 и MWCNTs) и електрокатализаторите, беше извршено мерење на капацитетот на двојниот слој, на идентичен начин како што беше прикажано во претходното поглавје. Резултатите од мерењата се прикажани во табела 2.

Табела 2 Капацитет на двојниот слој C_{dl} и однос на реалната наспроти геометриската површина на електродите, S_R/S_G

Примерок	C_{dl} , $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$	S_R/S_G
Vulcan XC-72	179	-
MWCNTs (нетретирани)	331	-
MWCNTs (активирани)	355	-
Co/TiO ₂ /Vulcan XC-72	154	2560
Co/TiO ₂ /MWCNTs (нетретирани)	306	5100
Co/TiO ₂ /MWCNTs (активирани)	330	5500

Вредноста на капацитетот на двојниот слој C_{dl} на јаглеродните нанопевки (без никаков дополнителен третман) е скоро двојно поголема од онаа на Vulcan XC-72, што значи дека реалната површина на јаглеродните нанопевки е двојно поголема. Како резултат на ова, и реалната површина на електрокатализаторот нанесен врз нетретирани MWCNTs е двојно поголема од онаа на електрокатализаторот нанесен врз Vulcan XC-72.

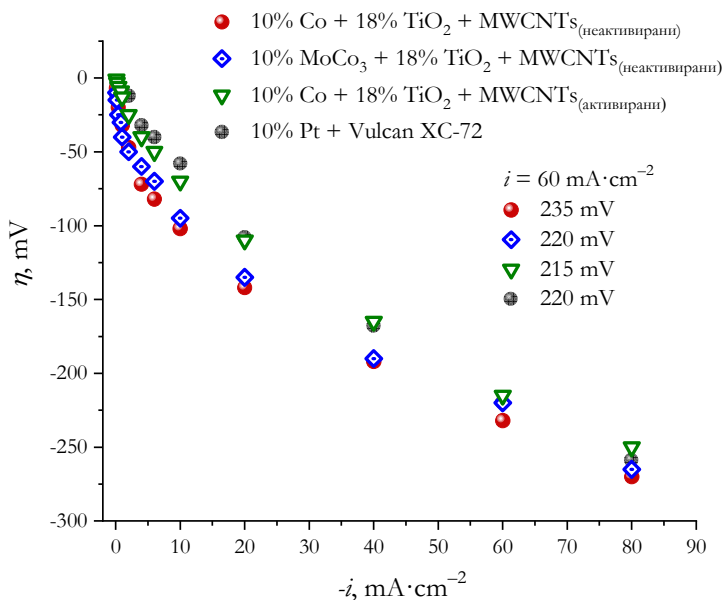
Со помош на FTIR анализа беше детектирана хипо-хипер d-интеракција помеѓу металната фаза и TiO_2 , со што се докажува силна метал-носач интеракција (SMSI). Инфрацрвениот спектар е прикажан на слика 30. Во овој случај се забележува поголем скок на максимумот карактеристичен за TiO_2 во однос на чистиот анатаз, споредено со оној кај електрокатализаторите нанесени врз Vulcan XC-72 (споредба на сликите 24 и 30).



Слика 30 FTIR спектри на $\text{Co}/\text{TiO}_2(\text{анатаз})$ нанесен врз неутретирани и активирани MWCNTs

8. Ефект на носечкиот материјал

Ова укажува дека кога кобалтот и TiO_2 се нанесени врз MWCNTs покажуваат посилна интеракција, отколку кога се нанесени врз Vulcan XC-72. Ова е резултат на подобрите површински карактеристики на јаглеродните наноцевки (присуство на слободни функционални групи на површината). Како резултат на подобрената хипо-хипер d-интеракција и двојно зголемената реална површина, се очекува електрокатализаторите нанесени врз јаглеродни наноцевки да покажат поголема каталитичка активност од оние нанесени врз Vulcan XC-72.



Слика 31 Поларизациски криви на електрокатализатори нанесени врз MWCNTs

Како што може да се види од слика 31, пренапонот за развивање водород при референтна густина на струја од $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ е 235 mV , т.е. 30 mV понизок од оној на соодветниот катализатор нанесен врз Vulcan XC-72 (265 mV). Активноста на овој катализатор се приближува на активноста на традиционалниот Pt/Vulcan XC-72 катализатор, но сè уште е помала. Натамошната модификација со додавање на Мо во кобалтовата метална фаза ($10\text{MoCo}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MWCNTs}$) покажува подобрување на каталитичката активност и при референтната густина на струја, пренапонот за издвојување водород се изедначува со оној на традиционалниот Pt/Vulcan XC-72 катализатор – 220 mV (слика 31). Освен ефектот од јаглеродните нанотевки, овде имаме дополнителна хипо-хипер d-интеракција помеѓу молибденот и кобалтот.

Натамошен чекор во подобрувањето на каталитичката активност со модификација на носечкиот материјал беше активација на јаглеродните нанотевки. Активирањето е изведено во 28% (wt.) HNO_3 на собна температура, за време од 4 часа. Така, следниот модифициран електрокатализатор се состои од кобалт нанесен врз активирани/прочистени MWCNTs, кои содржат исто количество TiO_2 како и во претходните случаи.

Со третирањето во силна киселина, т.е. активирањето со хемиска оксидација на јаглеродните нанотевки со HNO_3 може да се постигнат три главни ефекти:

i) функционализација на графитната или поточно графенската мрежа со функционални групи, кои овозможуваат формирање на добро диспергирани колоидни суспензии;

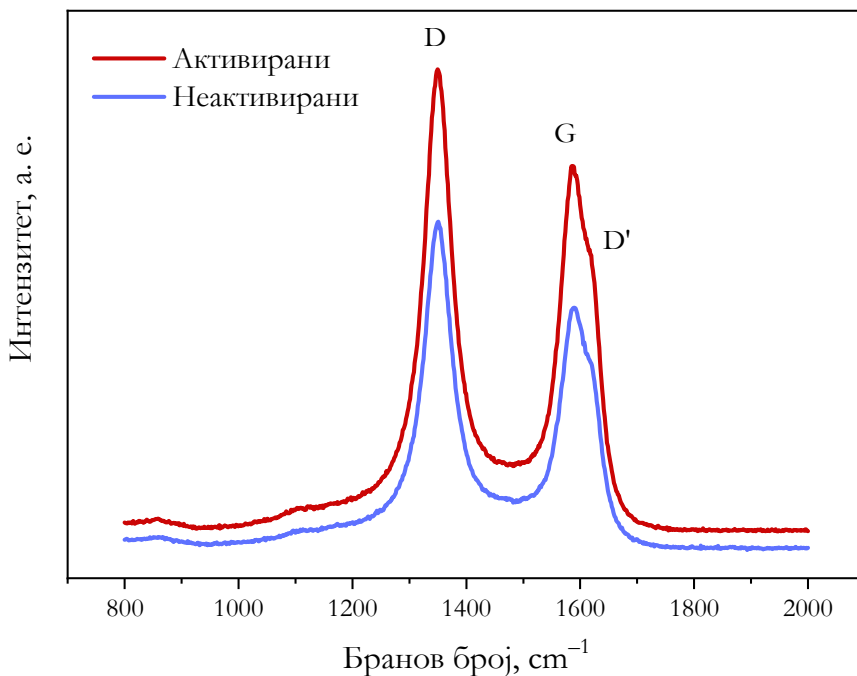
ii) отстранување на јаглеродната фаза со несредена структура (аморфен јаглерод) и

iii) зголемување на дефекти во структурата на јаглеродните наноцевки, поради нивното сечење и скратување на должината.

Првиот ефект е неизбежен процес кој може лесно да го детектираме и квантифицираме со помош на XPS спектроскопија и титрациски мерења [95]. За време на активирањето/прочистувањето на MWCNTs со азотна киселина се формираат карбоксилни функционални групи [72, 96, 97], кои овозможуваат многу добра дисперзибилност на јаглеродните наноцевки, т.е. можност за формирање добро диспергирани колоидни суспензии [97]. Брзината на оксидирање на MWCNTs е помала од онаа на аморфниот јаглен или другите несредени јаглеродни честички [98]. Карбоксилните функционални групи се формираат и на надворешните и внатрешните ѕидови на наноцевките, со што се овозможува отстранување и на евентуално присутните метални нечистотии [72]. Оваа појава која се јавува за време на активирањето/прочистувањето на MWCNTs може да се детектира со помош на Раман спектроскопија и термогравиметриска анализа (TGA/DTA).

Една од најпогодните инструментални методи за детектирање на структурните промени на јаглеродните наноструктури, како резултат на функционализацијата што се јавува при нивното активирање, е Раман спектроскопијата. На слика 32 е прикажан Раман спектарот на нетретирани и активирани MWCNTs. Максимумите на сите вибрациони ленти се фитувани со помош на Гаус-Лоренцова функција. Фитуваните вредности се наведени во табела 3. И

двата спектра (слика 32) се состојат од по два карактеристични максимуми (пикови) за јаглеродните нанотрубки: D и G.



Слика 32 Раман спектри на третирани и активирани MWCNTs

D пикот со максимум на околу 1350 cm^{-1} укажува на несредена структура на јаглеродот, како, на пример, петоаголници или седумаголници во графенската мрежа, рабови на графенските рамнини⁴ и аморфен јаглерод [99, 100].

⁴ Графенот е основна градбена единица на сите јаглеродни материјали базирани на графитот (графен, фулерени, јаглеродни нанотрубки и графит). Тој

Табела 3 Фитувани позиции и максимуми на карактеристичните Рамански ленти во Раман спектрите на испитуваните MWCNTs

	Нетретирани MWCNTs	Активирани MWCNTs
D, cm^{-1}	1350,2	1350,3
I _D	1630,9	1374,8
G, cm^{-1}	1585,8	1586,7
I _G	1374,8	993,6
G', cm^{-1}	1621,4	1621,3
I _{G'}	455,6	353,2
I _D /I _G	1,384	1,283

G пикот со максимум на околу 1585 cm^{-1} се однесува на високо ориентиран кристали на графит [101]. На десната страна од овој пик, на околу 1620 cm^{-1} , се забележува грпка и се означува како D'. Грпката се забележува и на двата спектра, а укажува на тоа дека

претставува единечна атомска рамнина на графит што е одвоена доволно од другите за да се смета за независна, составена од sp^2 хибридувани јаглеродни атоми поврзани во хексагонална атомска конфигурација (саќе). Со виткање на графенската рамнина во цилиндар се добива јаглеродна нанопевка. На крајот на графенската рамнина имаме неповрзани јаглеродни атоми, кои само по себе, претставуваат структурна грешка. Исто така, во графенската рамнина може да се појават петоаголници или седумаголници наместо шестоаголници, што, исто така, претставува дефект во структурата.

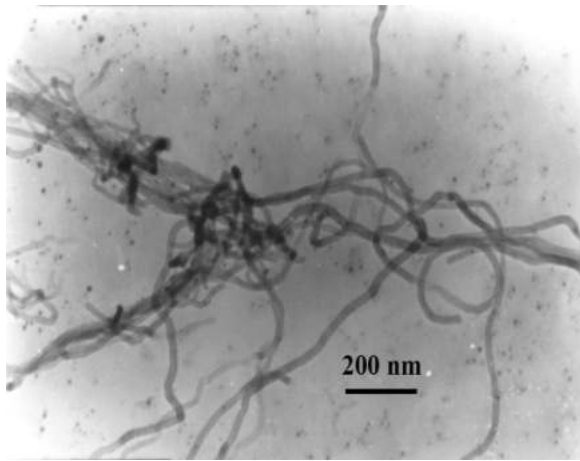
наноцевките се повеќесидни [102, 103]. Односот на интензитетите на карактеристичните пикови (I_D/I_G) е индикатор за обемот на присуство на дефекти во јаглеродните наноцевки.

По активирањето/прочистувањето на јаглеродните наноцевки, вредноста на односот I_D/I_G се намалува од 1,384 до 1,283 (табела 3). Ова значи дека бројот на дефекти и количеството аморфен јаглерод се намалиле. И покрај скоро целосното отстранување на аморфниот јаглерод, намалувањето на односот I_D/I_G е релативно мало, што укажува дека во тек на процесот на активирање имаме генерирање јаглерод со несредена структура во поголем обем од аморфниот јаглерод. Тоа е резултат на сечењето и скратувањето на наноцевките, со што се зголемува бројот на дефекти од типот на недовршени графенски рамнини [97].

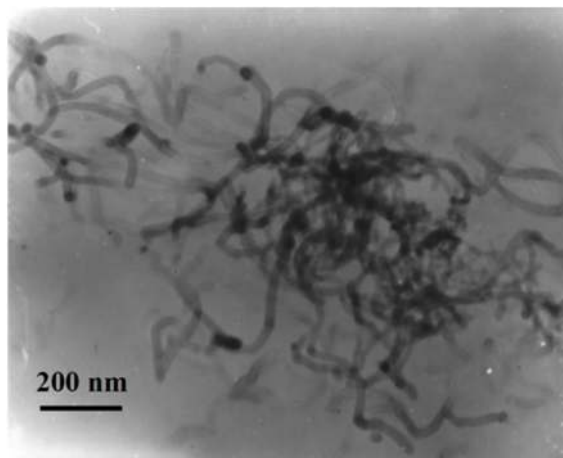
Генерирањето на вакви дефекти е особено изразено при третман на јаглеродните наноцевки со HNO_3 . Заедно со функционалните групи, дефектите предизвикани од сечењето и скратувањето на јаглеродните наноцевки имаат позитивно влијание врз нивната примена како носечки материјал. Самото кретење и отворање на цевките значи зголемување на нивната реална површина, која влијае врз подобрувањето на каталитичката активност.

Појавата на кретење на цевките може убаво да се види на ТЕМ снимките прикажани на слика 33. По некое време брзината на создавање на овие дефекти е поголема од онаа на отстранувањето на аморфниот јаглерод, поради што I_D/I_G расте.

8. Ефект на носечкиот материјал



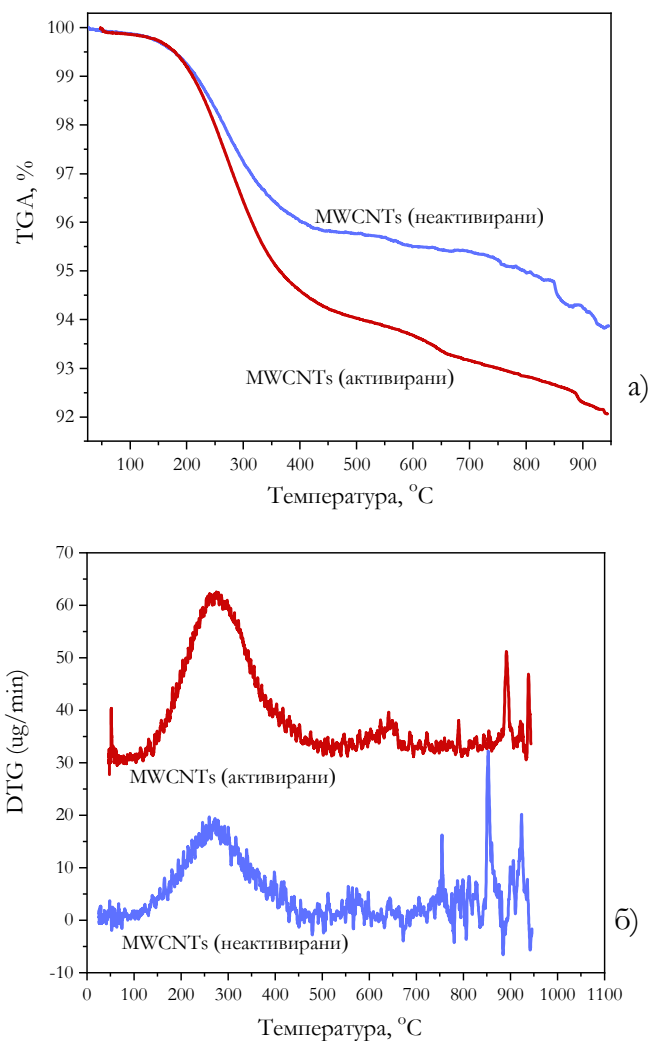
а)



б)

Слика 33 TEM снимки на а) нетретирани и б) активирани MWCNTs

Имајќи предвид дека е многу тешко да се разграничат сите ефекти за време на активирањето, потребни се дополнителни истражувања со други инструментални техники.



Слика 34 а) TGA и б) DTG спектри на испитуваните јаглеродни наноцевки

Една од нив е термогравиметриската анализа, бидејќи термичката стабилност на јаглеродните нанотрубки е добар показател за нивниот квалитет. Температурите на термогравиметриската оксидација T_0 се основни индикатори на нивната термичка стабилност, која зависи од неколку параметри. Имено, нанотрубоките со помал дијаметар оксидираат на пониски температури, под T_0 . Исто така, дефектите и аморфниот јаглерод од двете страни на ѕидовите придонесуваат за намалување на термичката стабилност на јаглеродните нанотрубки. Активните метални честички присутни во нанотрубоките може да ја катализираат оксидацијата на јаглеродот, поради што металните нечистотии може да имаат значително влијание врз термичката стабилност на MWCNTs. Повисока T_0 укажува на почисти и помалку дефектни јаглеродни нанотрубки. Исто така, и деривационата крива изведена од термогравиметриската (DTG, температура÷dm/dT_{max}) покажува добро дефинирани пикови кои се однесуваат на брзината на согорување на јаглеродот.

Термичките дијаграми на нетретираните и активирани MWCNTs се прикажани на слика 34. Карактеристичните температури на оксидација од термогравиметриската анализа (TG) и DTG пиковите за испитуваните примероци се прикажани во табела 4.

Во согласност со вредностите на T_0 , губитокот на маса кај нетретираните MWCNTs започнува на 523 °C, додека комплетно согорување се одвива на 617 °C. Соодветните температури кај активираниите MWCNTs се повисоки, 585 °C и 847 °C, соодветно. DTG пикот на 575 °C кај нетретираните MWCNTs најверојатно се однесува на оптималната температура на согорување на аморфни-

от јаглерод, додека DTG пикот на 757 °C се припишува на температурата на согорување на јаглеродните наноцевки. Соодветните температури на согорување на аморфниот јаглерод и јаглеродните наноцевки кај активираните MWCNTs се 645 °C и 893 °C, соодветно. Активираните MWCNTs покажуваат повисоки вредности за сите карактеристични температури за време на нивното согорување во воздух, што укажува на тоа дека тие се термички постабилни. Нетретираниите MWCNTs имаат помал дијаметар и поголемо присуство на дефекти во структурата.

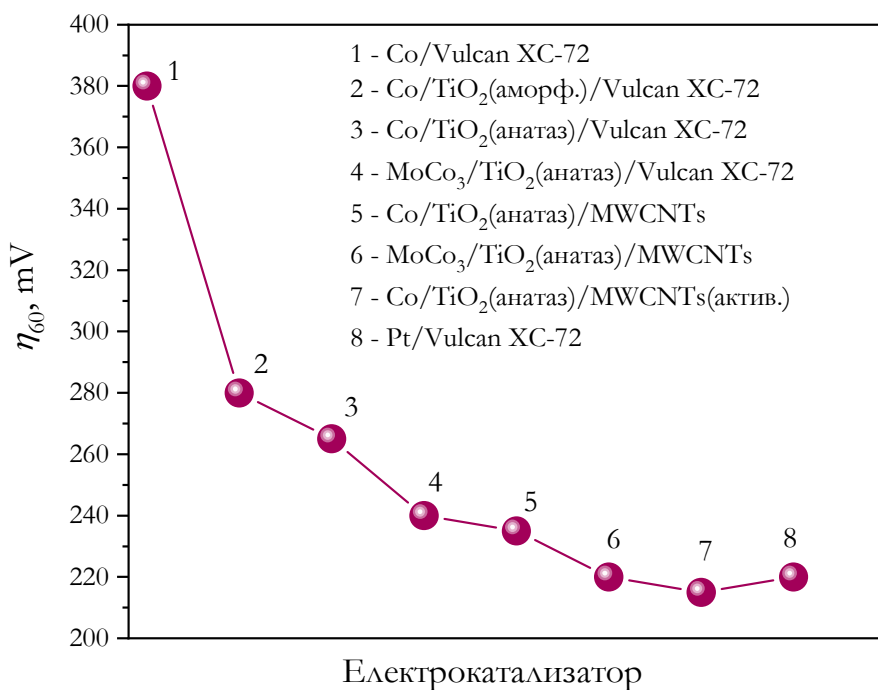
Табела 4 *Карактеристични TGA температури и DTG максимуми на испитуваните јаглеродни наноцевки*

MWCNTs	TG			DTG		
	T ₀₁ , °C	T ₀₂ , °C	T ₀₃ , °C	T ₀₁ , °C	T ₀₂ , °C	T ₀₃ , °C
Активирани	180	585	847	278	645	893
Нетретирани	173	523	617	272	575	757

Како резултат на кретењето и отворањето на јаглеродните наноцевки за време на процесот на активирање, специфичната површина, т.е. односот S_R/S_G се зголемува, како што е прикажано во табела 2.

Интензитетот на хипо-хипер d-интеракцијата, изразен преку FTIR анализата (слика 30), е еднаков за катализаторите нанесени и врз нетретирани и врз активирани јаглеродни наноцевки.

Според тоа, порастот на електрокаталитичката активност како резултат на активирање на јаглеродните нанопевки (слика 31) е последица на порастот на реалната површина, настанат поради кратењето и отворањето на нанопевките при третман со азотна киселина. Пренапонот на развивање водород се намалува од 235 (кај катализаторите нанесени врз нетретирани MWCNTs) до 215 mV (кај катализаторите нанесени врз активирани MWCNTs), при референтна густина на струја од 60 mAcm^{-2} .



Слика 35 *Сумарен поларизациски дијаграм на испитуваните електрокатализатори базирани на кобалт*

Со последната модификација, т.е. со активирање на јаглеродните наноцевки, кобалтовиот катализатор дури и ја надминува активноста на традиционалниот платински електрокатализатор (слика 31). Значи, структурните и површинските промени што беа направени врз носечкиот материјал влијаат врз подобрување на активноста на металната каталитичка фаза.

На слика 35 е прикажана градација на подобрувањето на електрокаталитичката активност за развивање водород во сите фази на модифицирањето на појдовниот кобалтов катализатор. Почнувајќи со кобалт нанесен врз Vulcan XC-72, кој имаше многу помала активност од соодветниот платински катализатор, добивме конечен катализатор кој се состоеше од кобалт нанесен врз носач од TiO_2 – анатаз и активирани MWCNTs во HNO_3 , и кој покажа подобра активност од референтниот платински катализатор.



Сумио Ииџима

(Sumio Iijima)

1939

Јапонски физичар и иноватор, кој се смета за изумител на јаглеродните наноцевки. Иако јаглеродните наноцевки биле забележани пред неговиот „изум“, тој ги синтетизирал и неговиот научен труд од 1991 година предизвикал огромен интерес за јаглеродните наноцевки и оттогаш поттикнува интензивно истражување во областа на нанотехнологијата. Јаглеродните наноцевки денес се најистражуваните и најприменувани наноматеријали скоро во секоја област од науката, инженерството и секојдневниот живот.

МАЊЕЛИ ФАЗИ КАКО НОСЕЧКИ МАТЕРИЈАЛ

Некои оксиди на преодните метали имаат добар потенцијал да бидат употребени како електроди или носечки материјал на електродите во водородната економија [104]. За оксидните електродни реакции, како на пример издвојување на кислород, може да бидат успешни електроди, а за редуктивните реакции, како на пример, издвојување водород или редукција на кислород, потенцијален добар носечки материјал.

Како што беше спомнато во поглавје 5, Мањели фазите, т.е. нестехиометриските оксиди на титанот со општа формула Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) се сметаат за доста ветувачки носечки материјал за електроди, поради нивната извонредна хемиска стабилност и висока електрична спроводливост. Особено првите два од хомологната низа на Мањели фазите (Ti_4O_7 и Ti_5O_9) покажуваат електрична спроводливост од околу $1500 S \cdot cm^{-1}$ [105]. Тие покажуваат висок пренапон за водородната електродна реакција, како и бавна кинетика на процесот на размена на полнежи. Поради овие причини, тие се попогодни како носечки материјал за електродите, отколку да бидат основен електроден материјал [74, 106].

Структурата на Мањели фазите е базирана на елементарната кристална решетка на рутилот [74]. Според тоа, произлегува дека првиот хомолог на Мањели фазите Ti_4O_7 се состои од три октаедри на TiO_2 и еден октаедар на TiO , во кои се формираат кислород-

ни вакансии¹ на атомите поставени на рабовите на октаедрите, а не на атомите поставени на темињата. Поради тоа, атомите на Ti се поблиску до октаедарот на TiO, отколку до другите делови на елементарната решетка на Ti₄O₇ [75].

Табела 5 Физички својства на TiO₂ и првиот хомолог на Мањели фазите Ti₄O₇

Хемиска формула	Ti ₄ O ₇	TiO ₂
Појава	Темно син, без мирис	Бел, без мирис
Точка на топење, °C	1850	1830-1850
Точка на вриење, °C	> 3000	2500-3000
Електрична спроводливост, S·cm ⁻¹	1500	полупроводник
Специфична маса, g·cm ⁻³	3,6 – 3,8	3,8-4,2
Порозност, %	20	-
Јакост на свиткување, МРа	60 - 180	-
Тврдина, по Викерс	230	-
Специфичен топлотен капацитет, J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	750	710
Топлотна спроводливост, W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	10 - 20	12

Мањели фазите покажуваат слични физички и хемиски својства како TiO₂ (табела 5), но поради присуството на кислородните вакансии во кристалната решетка тие покажуваат висока елек-

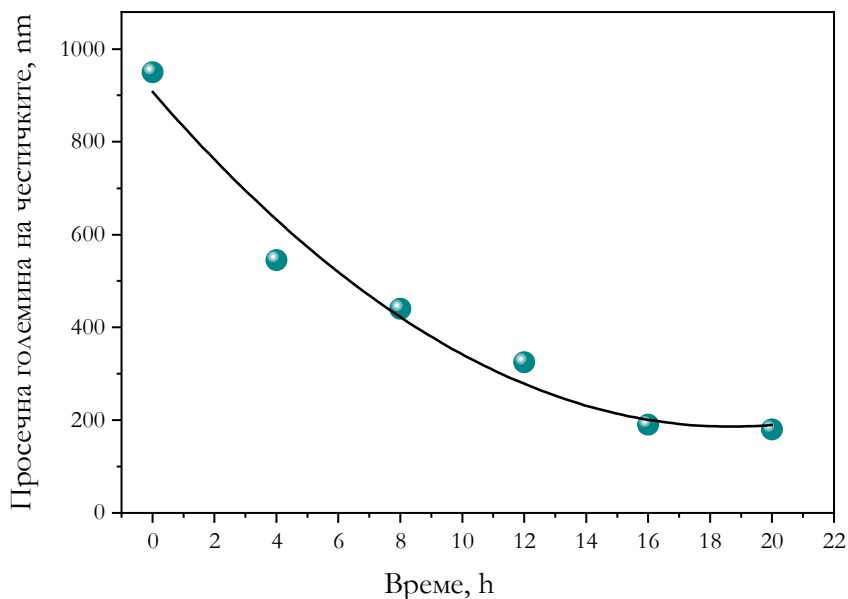
¹ Ваканција е празно место во кристалната решетка, на кое би требало да е сместен атом, т.е. непополнето атомско место.

трична спроводливост, од ред величина на електричната спроводливост на јаглеродните наноматеријали [74, 75]. Кислородните вакансии се создаваат најчесто кога рутилната трансформација се одвива во редуктивна атмосфера. Присуството на грешки во кристалната решетка од типот на кислородни вакансии е важен фактор за фотокаталитичките својства на титаноксидните материјали, бидејќи ги прави овие материјали фотокаталитички активни и во подрачјето на видливата светлина [107, 108]. Високата електрична спроводливост, пак, ги прави погодни за електрокаталитичка примена, односно за носечки материјал на електродите во водородната економија [74, 109, 110].

Како носечки материјал Мањели фазите имаат бифункционална улога: *i*) како носечки материјал, кој треба да има висока електрична спроводливост и да обезбеди рамномерна дисперзија на металната каталитичка фаза врз целата површина на електрокатализаторот и *ii*) како хипо d-фаза која влегува во интеракција со металната хипер d-фаза, а како резултат на оваа хипо-хипер d-интеракција се подобрува внатрешната електрокаталитичка активност на електрокатализаторот, во однос на индивидуалната метална фаза. Покрај тоа, тие покажуваат и висока хемиска стабилност. Меѓутоа, главен недостаток им е многу помалата специфична површина, споредена со онаа на јаглеродните наноструктури [111]. Единствениот продукт на Мањели фазите, со комерцијално име Ебонекс (Altraverda Inc., UK), има големина на честичките во микро димензии. Во серијата публикации на Јакшиќ [77, 78, 111] за реакцијата на редукција на кислородот, максималната специфична површина што била постигната со помош на механички третман на Ебонексот (top-down пристап) била $1,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ваквата мала

специфична површина не може да обезбеди задоволителна дисперзија на металната каталитичка фаза врз површината на каталитичкиот материјал. *Top-down* пристапот за намалување на микродимензионираните честички на Ебонексот проследен со последователни постапки на импрегнација за нанесување на нанодимензионираните честички на металната фаза врз него (борхидридна постапка [79] или ултразвучно мешање на раствор од платинска сол и претходно механички третиран Ебонекс [77, 78]), може да даде задоволителни резултати на изработените електроди наменети за редукција на кислородот [77]. Со *bottom up* пристапот кој вклучува високотемпературна редукција во атмосфера на водород или инертен гас (N_2 или Ar) е постигната специфична површина на Мањели фазите од $25,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [112], односно $26,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [113]. Максимално достигнување на *bottom up* пристапот е специфична површина на Ебонексот од $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [114], но со помала електрична спроводливост, која изнесува $4,7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Во понатамошниот текст ќе ја објасниме постапката на механичка редукција (активација) на Мањели фазите (*top-down* пристап), кои понатаму ќе бидат употребени како носечки материјал на електроди за издвојување водород и кислород (електролиза на вода). Електродите се базирани на кобалтова метална каталитичка фаза, а електрокаталитичката активност е испитувана во идентични услови како претходните истражувања. Мањели фазите беа механички третирани во планетарна мелница (Pulverisette 5) без врзивно средство. Сувото мелење е изведено со забрзување на куглите од 200 rpm, во времетраење од: 4, 8, 12, 16 и 20 часа. Дијаметарот на куглите е 1 cm, додека односот на масата на куглите наспроти третируваниот материјал е 3:1.



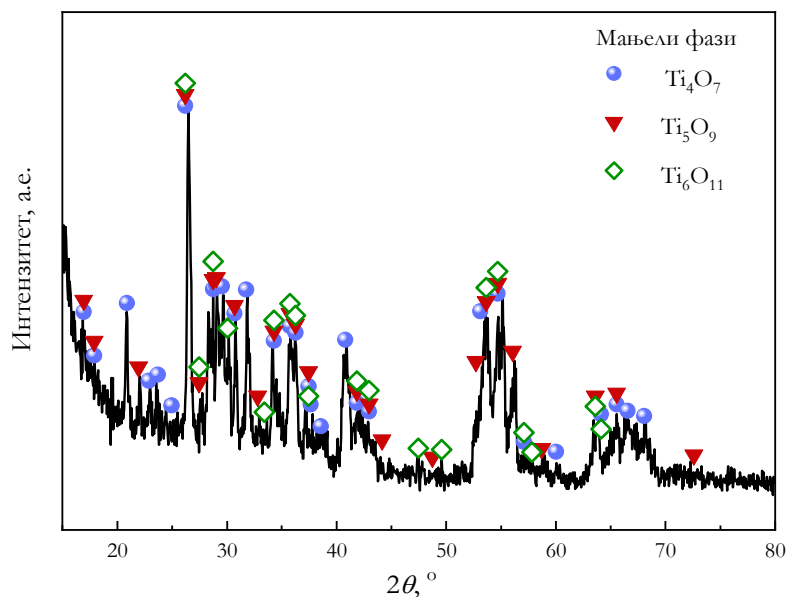
Слика 36 Зависност на просечната големина на честичките на Мањели фазите од времетраењето на механичкиот третман

Определувањето на големината на честичките на механички третираните Мањели фази беше извршено врз основа на ТЕМ анализата. Влијанието на времетраењето на механичкиот третман врз големината на честичките на третираниот материјал е прикажано на дијаграмот на слика 36. Големината на честичките се намалува од $\sim 1 \mu\text{m}$, кај нетретиран материјал, до 180 nm, кај примерокот третиран за време од 20 часа. Примероците третиран за време од 16 и 20 часа покажуваат многу блиска вредност на големината на честичките 190 и 180 nm, соодветно. Ова укажува дека тука се постигнува максимум во намалувањето на честичките, а со натамошното третирање може да настане нивна агломерација, односно нивно округнување. Имено, со механичкото уситнување на честичките

доаѓа до зголемување на нивната површинска енергија. Таа не може бесконечно да расте, бидејќи термодинамички гледано секој систем тежнее да постигне состојба со минимална енергија. Значи, при некоја критична вредност на површинската енергија, системот почнува да се враќа во состојба на минимална енергија, а тоа го постигнува преку процесот на агломерација, т.е. окрупнување на честичките. Затоа, времето на механичко третирање на Мањели фазите не беше зголемувано повеќе од 20 часа.

Квалитативна идентификација на Мањели фазите беше извршена со помош на рендгенска дифракциона анализа (XRD). Карактеристичните пикови на конституентите на Мањели фазите, како Ti_4O_7 , Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} , лежат на различни позиции (вредност на 2θ) во однос на карактеристичните пикови на рутилот [115], кој е појдовна структура на Мањели фазите. Кога содржината на кислородот во рутилните октаедри се намалува, доаѓа до формирање на TiO октаедар. Поради различниот квантитативен сооднос на октаедрите на TiO_2 и TiO кај различните хомолози на Мањели фазите, X-зраците се дифрактираат при различни агли минувајќи низ рутилните октаедри. Поради тоа, XRD спектарот на Мањели фазите содржи голем број различни, послабо изразени и раширени пикови низ целото аголно подрачје на испитување 2θ [116], како што е прикажано на слика 37. Како резултат на присуството на TiO октаедри, некои од пиковите се малку поместени во однос на позицијата на пиковите на рутилот, а некои, пак, се забележуваат на сосема различни позиции. На рендгенограмот на слика 37 може да се забележат пикови само на првите три хомолози Ti_4O_7 , Ti_5O_9 и Ti_6O_{11} , додека останатите се во многу мало количество, па нивните пикови не се воопшто интензивни и не можат да се видат

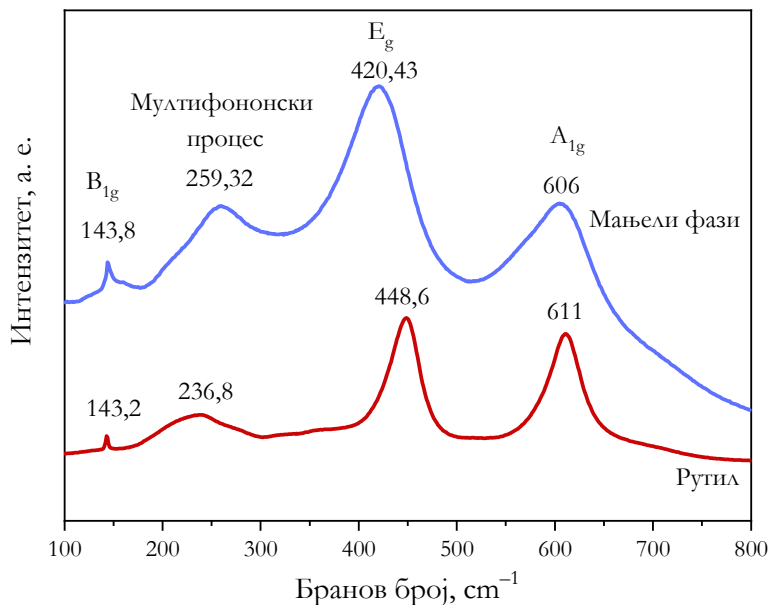
на спектарот.



Слика 37 XRD спектар на Мањели фази, механички третирани 20 h

Присуството на нестехиометриските оксиди на титанот (Мањели фазите) уште поубаво може да се види на Раман спектарот, прикажан на слика 38. Спектарот на чистиот рутил и Мањели фазите покажуваат исти Рамански вибрациони модови (B_{1g} , E_g , A_{1g} и мултифононски процес), но поместени едни во однос на други за одредена вредност на брановиот број. Ова поместување може да се припише на заробување на фононите во кристалната решетка како резултат на: *i*) намалување на големината на кристалните честички и *ii*) присуството на кислородни ваканции во материјалот [117, 118]. Имено, намалувањето на честичките предизвикува зафа-

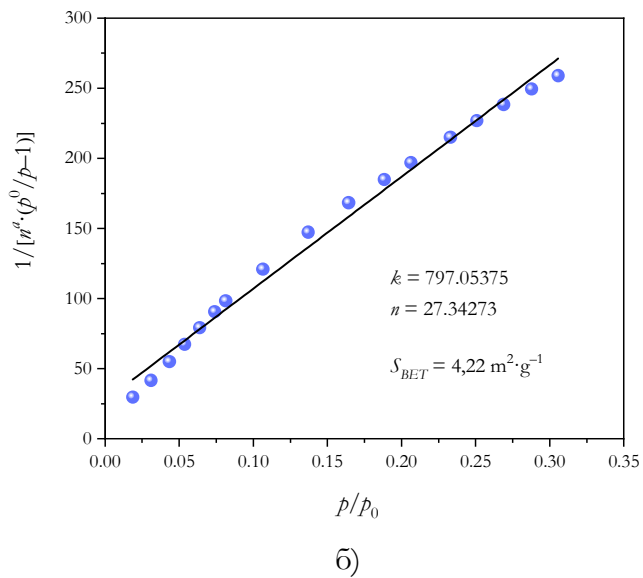
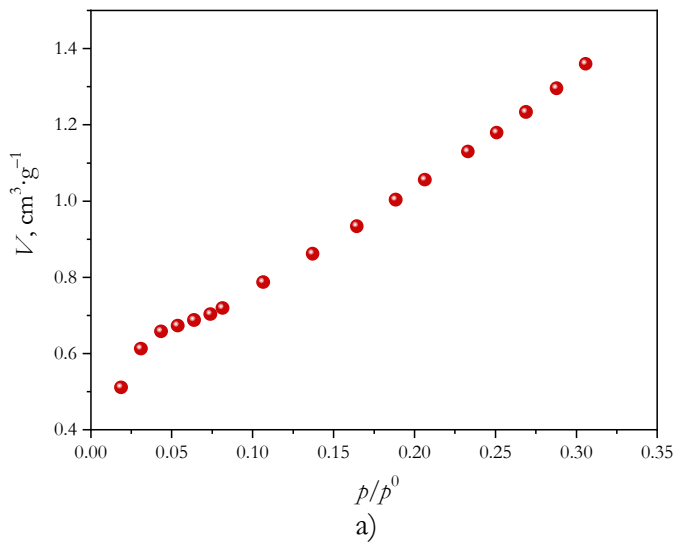
ќање на фононот во неа, а како последица на тоа се зголемува дистрибуцијата на фононскиот импулсен момент.



Слика 38 Раман спектри на рутил и Мањели фази механички третирани 20 часа

Ваквата фононска дисперзија е причина за поместување на Раман лентите, како и за нивно проширување. Од друга страна, проширувањето и поместувањето на Раманските вибрациони модови може да биде последица и на присуството на кислородни вакансии во кристалната решетка [118]. Во овој случај се присутни и двата ефекта [118, 119], но главен промотор на поместувањето на Раман лентите се кислородните вакансии во кристалната решетка на Мањели фазите. Ова е и идентификациониот код на Мањели

фазите кај Раман спектрите.



Слика 39 *Азотни адсорпциски криви на Мањели фазите: а) дијаграм од измерените резултати во рамнината $V^n \div p/p^0$ и б) линеаризирана адсорпциска крива во рамнината $1/[n \cdot (p^0/p - 1)] \div p/p^0$*

Специфичната површина ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) на Мањели фазите беше пресметана со помош на БЕТ методата, т.е. од азотната адсорпциска крива, прикажана на слика 39а. Прво таа се линеаризира (слика 39б), а потоа со соодветни равенства се пресметува специфичната површина. Таа изнесува $4,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ова е добро достигнување на механичкиот третман, бидејќи во согласност со литературните податоци [77, 120], во досегашните истражувања, постигнатата специфична површина на Мањели фазите добиени со ваков третман се движи од 1,6 до $3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Измерената вредност на Зета потенцијалот (при $\text{pH} = 7$) од $-48,3 \text{ mV}$ укажува на нивна добра стабилност и дисперзибилност. Негативната вредност на Зета потенцијалот значи дека честичките на Мањели фазите се опкружени со негативни полнежи во суспензијата. Ова е особено погодно за нанесување на металната каталитичка фаза врз носечкиот материјал, која во суспензијата се внесува во вид на позитивни јони, при што привлечните сили со Мањели фазите се доста силни.

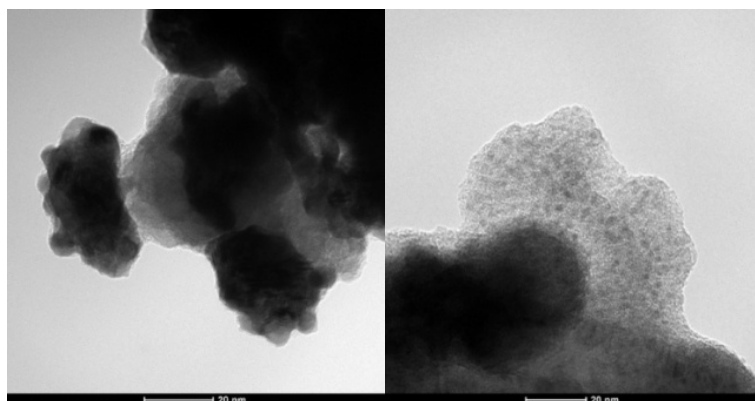
ЕФЕКТ НА ДОДАВАЊЕ КОБАЛТ ВО ПЛАТИНАТА

Во ова поглавје ќе биде прикажано подобрувањето на електрокаталитичката активност на платината, како резултат на додавање неплатински хипер d-метал – кобалт. Во овој случај, како резултат на интеракцијата помеѓу кобалтот и платината (хиперхипер d-интеракција) објаснета со помош на моделот на „центарот на d-обвивката“, електрокаталитичката активност на целокупниот каталитички систем ќе биде зголемена. Истовремено, додавањето

кобалт во металната каталитичка фаза значи намалување на количеството платина во катализаторот, а активноста на мешаниот катализатор е подобра во однос на оној со чиста платина во металната фаза.

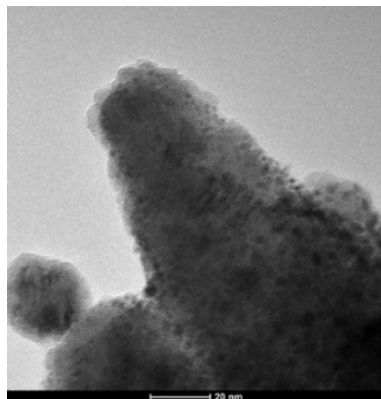
Составот на испитуваните електрокатализатори е аналоген на оние што беа прикажани во претходните поглавја – 10 % метална фаза и 90 % носечки материјал (Мањели фази). Металната фаза содржи чиста платина, чист кобалт и CoPt со масен сооднос 1:1. Катализаторите се припремени со идентична сол-гел постапка, која беше објаснета во поглавје 6. Исто така, електрокаталитичката активност беше испитувана на ист начин, во иста електрохемиска ќелија и исти услови, како и во претходните истражувања. Во овој случај, покрај активноста за издвојување водород, беше испитувана и активноста за издвојување кислород.

Со цел да се добие целосна слика за факторите кои влијаат врз електрокаталитичката активност, најпрво беа направени структурни истражувања на испитуваните електрокаталитички материјали.



а)

б)



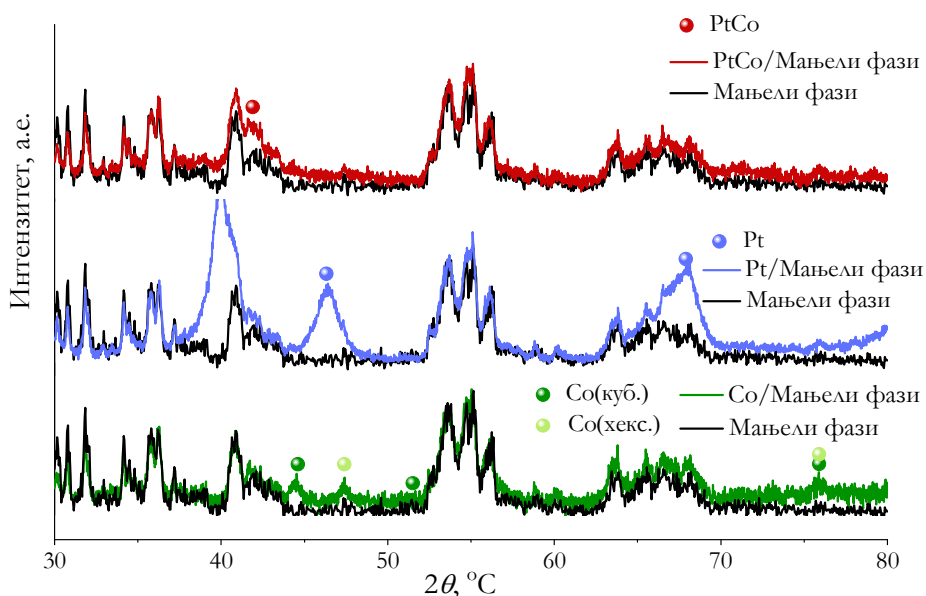
в)

Слика 40 ТЕМ снимки на испитуваните електрокатализатори: а) Pt/Ebonex; б) Co/Ebonex; в) CoPt/Ebonex

На слика 40 се прикажани ТЕМ снимки на електрокатализаторите. Може да се види дека металните честички се рамномерно распоредени по целата површина на носечкиот материјал. Униформната дисперзија на активните каталитички центри (металните честички) овозможува нивна достапност за адсорптивно/десорптивните процеси по целата електродна површина. Брзината на адсорптивно/десорптивните процеси пак ја одредува брзината на вкупната електрохемиска реакција. Значи, со ова се интензивира вкупната електродна реакција, при константна внатрешна електрокаталитичка активност на металната фаза. Добра, рамномерна дисперзија на металната фаза се очекуваше и од резултатите за Зета потенцијалот на Мањели фазите.

Големината на платинските честички кај Pt/Ebonex системот варира од 5 до 15 nm. Кобалтовите честички кај Co/Ebonex системот се движат од 2 до 3 nm, иако на потемниот дел од сним-

ката може да се забележи мало количество честички од 10 до 15 nm. Кај биметалниот катализатор CoPt/Ebonex честичките се движат од 2 до 3 nm, иако може да се забележи и помало количество со големина од 5 nm.



Слика 41 XRD спектри на испитуваните електрокатализатори

Со цел квалитативно да се детектираат конститuentите на катализаторите, да се определи нивната кристална структура, можноста за градење цврсти раствори и/или интерметални соединенија во биметалната фаза и присуството на оксидирана состојба е направена XRD анализа на испитуваните електродни материјали. Добиените XRD спектри се прикажани на слика 41.

Под спектарот на секој електрокатализатор е прикажан и спектарот на чистите Мањели фази (црна линија), за да може визуелно да се разграничат карактеристичните пикови на металната фаза и носечкиот материјал. Како што може да се види, Pt/Ebonex катализаторот покажува два интензивни пика на металната платинска фаза. Првиот одговара на кристална ориентација 111, додека вториот на 200. Во согласност со Шереровата равенка [121], просечната големина на платинските честички со кристална ориентација 111 е 8 nm, додека онаа на 200 е 6 nm. XRD спектарот на монометалниот кобалтов катализатор Co/Ebonex покажува карактеристични пикови на кубен и хексагонал кристален кобалт, со големина на честичките од околу 13 nm. Овие пикови се слабо изразени и зашумени, што укажува дека ваквите честички се во мало количество, додека големината на главното количество на кобалтовата метална фаза е околу 2 nm. Во спектарот на биметалниот CoPt/Ebonex електрокатализатор може да се забележи слаб и проширен пик на позиција $2\theta = 41,8^\circ$, што одговара на цврст раствор на легура CoPt. Големината на овие честички е 2 nm. Ова укажува дека во присуство на кобалт, платината формира помали честички. Кобалтот е промотор на намалување на честичките на платината, што е учено и во други истражувања [53, 79]. Резултатите од XRD анализата се во добра согласност со оние од TEM анализата.

Специфичната површина на електрокатализаторите беше определена со помош на мерења на изотермна адсорпција на азот. Пресметаните вредности (на идентичен начин како и за Мањели фазите) се прикажани во табела 6.

Видовме дека чистиот ебонекс имаше специфична површи-

на од $4,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, додека додавањето на металната фаза ја зголемува оваа вредност. Кај монометалните системи додавањето платина врз ебонексот многу малку ја зголемува специфичната БЕТ површина, до $4,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, додека додавањето кобалт ја зголемува до $6,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Најмногу развиена површина покажува биметалниот катализатор, $7,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Може да се каже дека резултатите од БЕТ анализата се во согласност со анализата на големината на честичките направена со ТЕМ и XRD методите.

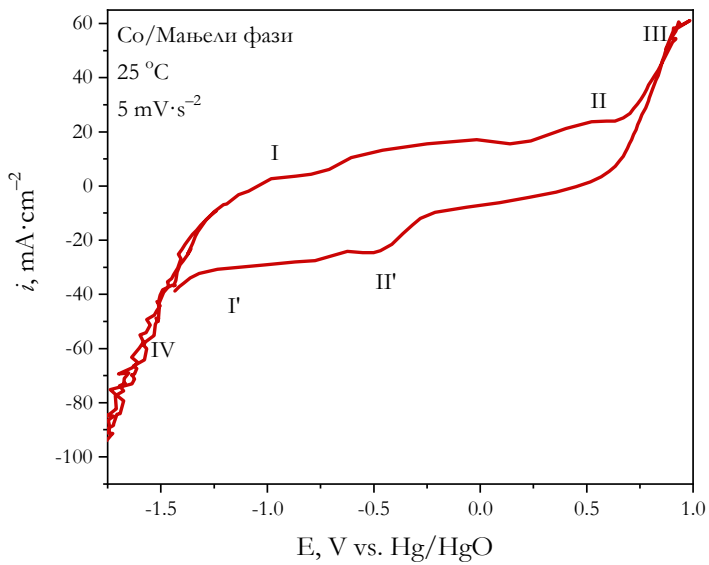
Табела 6 БЕТ специфична површина на испитуваните катализатори и носечкиот материјал

Примерок	БЕТ специфична површина, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Ebonex	4,2
Co/Ebonex	6,1
Pt/Ebonex	4,3
CoPt/Ebonex	7,6

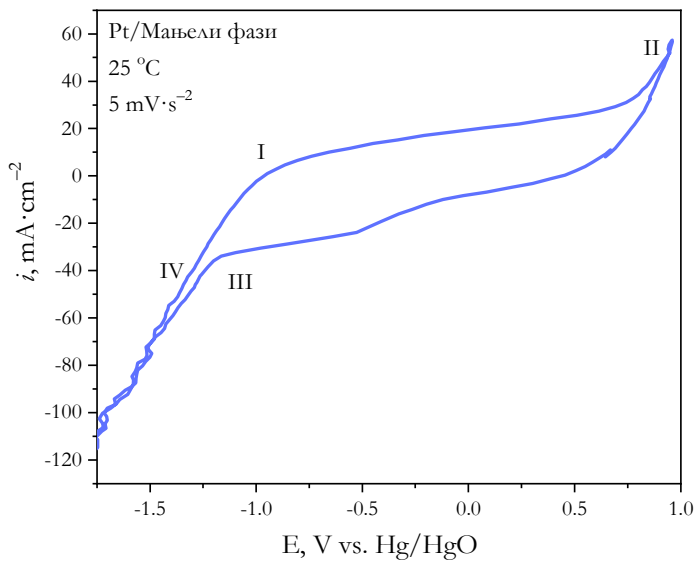
Електрохемиската карактеризација на испитуваните катализатори најпрво беше изведена со помош на циклична волтаметрија, во подрачје на потенцијали помеѓу водородната кислородната електродна реакција. Мерењата беа извршени во два типа на електрохемиски ќелии. Првата е водороден електролизер со воден алкален електролит и троелектроден систем (слика 17).

Мерењата се извршени со гас-дифузиони електроди од испитуваниот материјал, во услови како и во претходните електрохемиски испитувања, објаснети во поглавје 6.

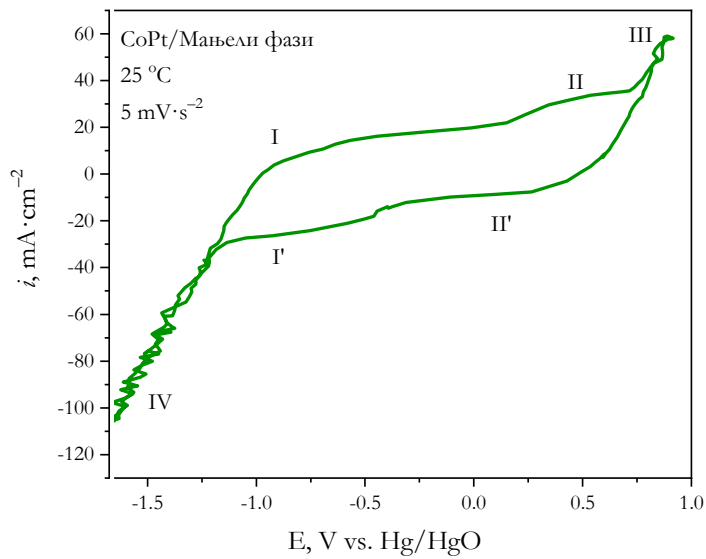
9. Мањели фази како носечки материјал



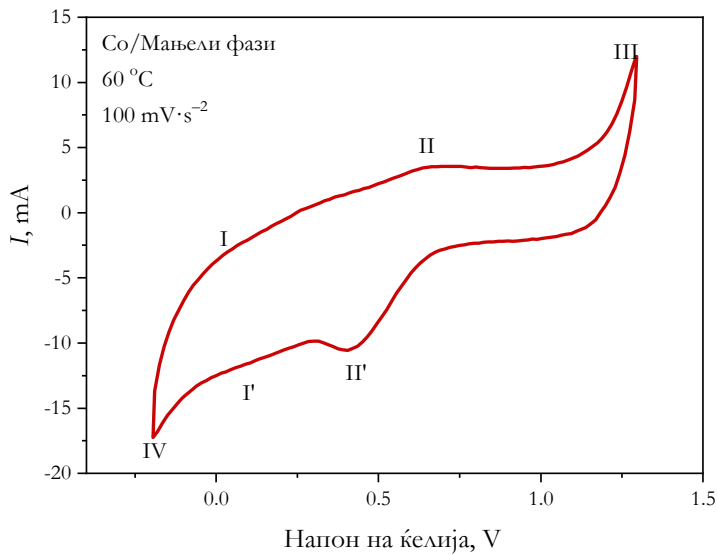
a)



б)

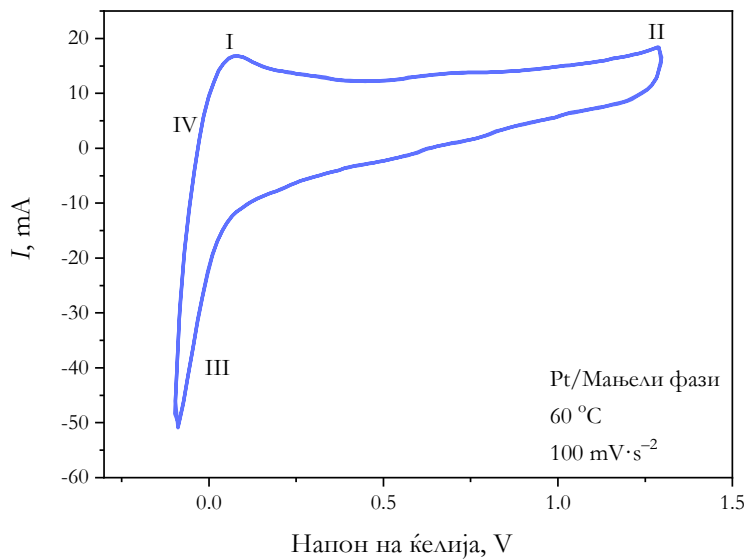


в)

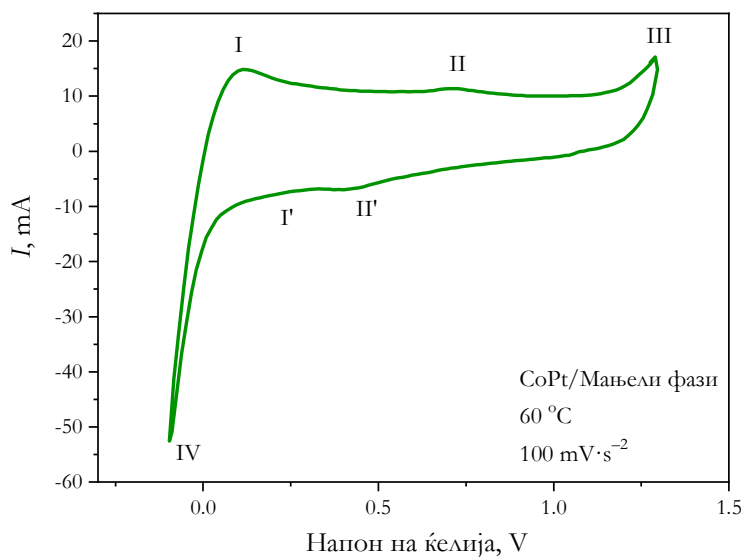


г)

9. Мањели фази како носечки материјал



А)



Б)

Слика 42 Циклични волтамограми на испитуваните електрокатализатори во (а,в,д) алкален електролизаер и (б,г,д) во реална алкална горивна ќелија

Цикличните волтамограми за овој тип ќелија на испитуваните каталитички материјали се прикажани на сликата 42 а, в, д. Вториот тип ќелија е реална (двоелектродна) алкална водородна горивна ќелија, која како цврст електролит содржи алкална мембрана од компанијата Токујама Corp. Мембранско-електродниот склоп (англ. *Membrane Electrode Assembly*, MEA) се состои од катода од испитуваниот материјал и анода од комерцијален Pt/Vulcan XC-72 каталитички слој (60 wt% Pt), споени со алкална мембрана (слика 48). Цикличните волтамограми за ваквиот тип ќелија се прикажани на слика 42 б, г, ѓ.

Соодветните волтамограми за ист катализатор, а различен тип ќелија имаат сличен облик, но оние снимани во алкална горивна ќелија покажуваат поизразени и поостри пикови на електроодните реакции и површинските процеси. Поради тоа, коментарот за соодветните волтамограми во двата типа ќелии ќе биде ист.

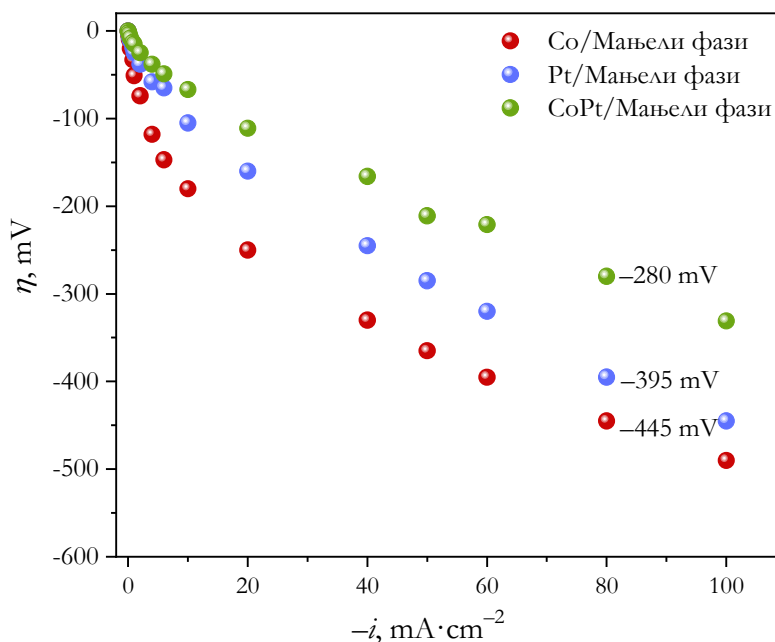
Кај монометалниот катализатор базиран на кобалт се забележуваат неколку карактеристични пика. Пикот I на позиција $-0,98$ V vs. Hg/HgO (сл. 42а) и $0,09$ V vs. NHE (сл. 42б) одговара на преминот на металниот кобалт Co(0) во Co(II) оксидирана состојба. Пикот II одговара на преминот Co(II) \rightarrow Co(III). Овој пик е малку изразен и раширен, како резултат на неколкуте трансформации што се одвиваат во ова тесно подрачје на потенцијали, меѓу кои и трансформацијата Co(III) \rightarrow Co(IV), што е во согласност со литературните податоци [122, 123]. Оксидираната површина е покриена со хидроксилни групи во т.н. сендвич структура Co/CoO/Co(OH)₂ за време на трансформацијата Co(0) \rightarrow Co(II) [124] или, пак, во сендвич структура CoO/Co(OH)₂/Co₃O₄ при трансформацијата Co(II) \rightarrow Co(III) [125]. Ваквите сендвич структури се

погодни за иницирање и забрзување на издвојувањето кислород. Кислородната електродна реакција е означена со пикот III. При реверзибилна (обратна) поларизација на системот трансформацијата од повисоки оксидни состојби на кобалтот до Co(II) е означена со пикот II'. Во двата случаја тој е поместен кон понегативни вредности во однос на соодветниот пик II, што укажува на иреверзибилност на трансформацијата $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$. Многу малку изразениот пик I' одговара на трансформацијата $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(0)}$ и на апсорпција на водородните атоми врз електродата. Пикот IV ја означува водородната електродна реакција.

Кај волтамограмите на монометалниот катализатор базиран на Pt, пикот I на $-0,96 \text{ V vs. Hg/HgO}$ (сл. 42в) и на $0,065 \text{ V vs. NHE}$ (сл. 42г) го означува почетокот на препокривање на електродната површина со OH^- јони. Апсорпцијата на OH^- јони игра важна улога во одвивање на површинските процеси врз платината во алкална средина [126]. Препокривањето на платината со OH^- јони (специи од кои се формира кислородот при анодното издвојување на кислород означено со пикот II) се одвива при потенцијали блиску до подрачјето на развивање водород. Ова е и причината зошто анодниот и катодниот дел од волтамограмот во подрачје на полнење и празнење на електричниот двоен слој не се паралелни со апсцисата [127].

Волтамограмите на биметалниот катализатор базиран на CoPt ги содржат сите карактеристични пикови како во претходните спектри на монометалните катализатори базирани на Co и Pt. Почетокот на апсорпцијата на OH^- јоните врз електродата е означен со пикот I на $-0,92 \text{ V vs. Hg/HgO}$ (сл. 42а) и $0,1 \text{ V vs. NHE}$ (сл. 42г). Исто така, претворбата $\text{Co(0)} \rightarrow \text{Co(II)}$ се одвива во истото

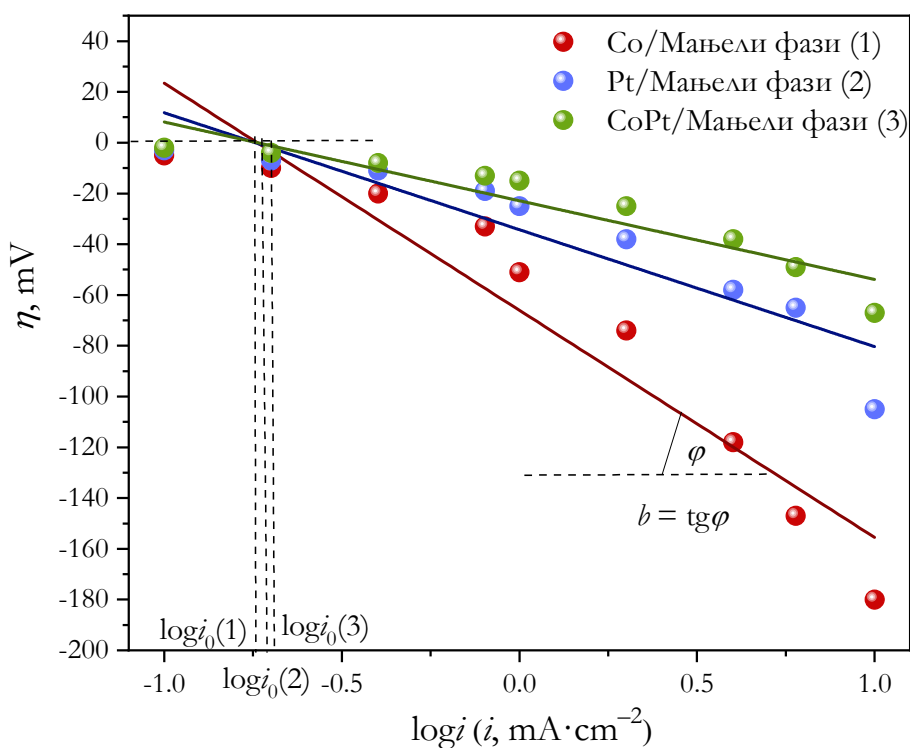
подрачје на потенцијали. Пиковите II и II' одговараат на трансформацијата $\text{Co(II)} \rightleftharpoons \text{Co(III)}$ во двете обратни насоки, соодветно. Многу слабо изразениот пик I' одговара на обратната реакција на пикот I – десорпција на OH^- јоните. Пиковите III и IV одговараат на кислородната и водородната реакција, соодветно.



Слика 43 Поларизациски криви за водородната електродна реакција

Електрокаталитичката активност на испитуваните системи за водородната и кислородната електродна реакција беше испитувана во водороден електролизер, со воден алкален електролит, со помош на стационарна галваностатска метода во триелектродна електрохемиска ќелија. Поларизациските криви за водородната

електродна реакција се прикажани на дијаграмот на слика 43. Со преведување на овие криви во рамнината $\log(i) \div \eta$ во подрачје на мали густини на струи може да се пресмета густината на струја на размена за водородната електродна реакција (слика 44). Пресметаните вредности за различните испитувани катализатори се прикажани во табела 7.



Слика 44 Поларизациски криви на испитуваните катализатори за водородна електродна реакција, во рамнината $\log i \div \eta$, во подрачје на мали густини на струи

Табела 7 Пренапон за водородната електродна реакција при густина на струја од $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, пресметани вредности на густината на струја на размена i_0 и Тафеловиот нагиб b

Примерок	η_{80} , mV	i_0 , $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	b , $\text{mV}\cdot\text{dec.}^{-1}$
Co/Ebonex	-445	$1,6\cdot 10^{-4}$	90
Pt/Ebonex	-395	$1,8\cdot 10^{-4}$	45
CoPt/Ebonex	-280	$1,9\cdot 10^{-4}$	30

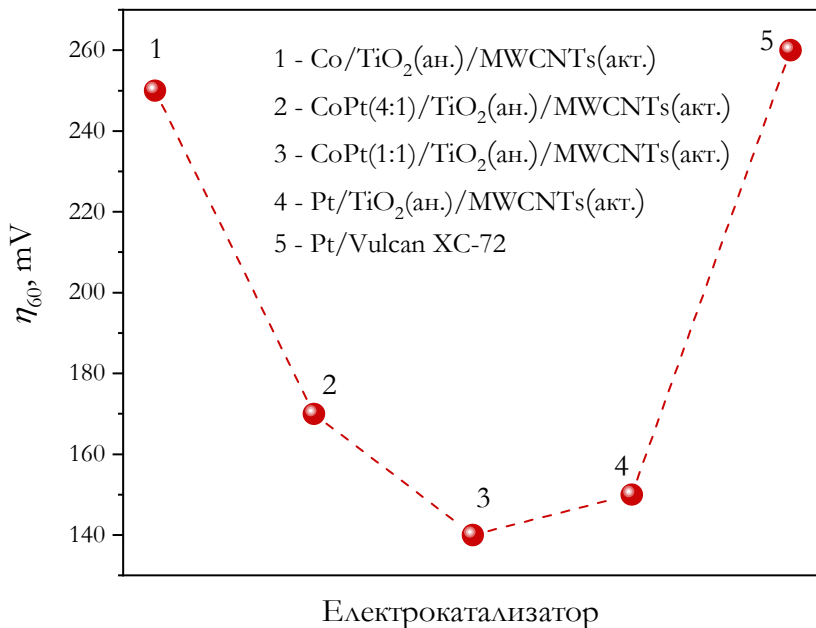
Анализирајќи ја електрокаталитичката активност за водородната електродна реакција кај монометалните системи, очекувано се уочува подобра активност на платинскиот катализатор наспроти кобалтовиот. Разликата во пренапонот (η_{80}) за ВЕР при референтна густина на струјата од $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ е 50 mV (-445 mV за Co/Ebonex vs. -395 mV за Pt/Ebonex). Ваквиот редослед на активноста е логичен, поради тоа што внатрешната електрокаталитичка активност на чистата платина е поголема од онаа на чистиот кобалт (слика 5, погл. 3.1). Меѓутоа, биметалниот електрокатализатор кој содржи CoPt покажува значително подобра каталитичка активност споредена со оние на двата монометални катализатори. Пренапонот за ВЕР при иста референтна струја е за дури 115 mV понизок од оној на монометалниот платински катализатор, а дури за 165 mV од оној на кобалтовиот. Треба да се нагласи дека овој катализатор содржи двојно помало количество платина од монометалниот.

Да видиме кои се причините за ваквата значително подобра каталитичка активност на биметалниот електрокатализатор. Треба

да имаме предвид дека електрокаталитичката активност беше сума од: *i*) внатрешната каталитичка активност, која претставува можност на материјалот да разменува електрони со H^+ јонот, да ги адсорбира разелектризираните водородни атоми врз електроодната површина и да ги десорбира водородните молекули од површината и *ii*) површинска активност, која значи високо развиена површина на каталитичкиот материјал, која ќе биде достапна на адсорбираниите специи. Колку се помали честичките на каталитичкиот материјал, толку е поголема неговата реална површина. За разлика од истражувањата во претходните поглавја, каде што подобрувањето на внатрешната активност беше детектирано преку хипо-хипер д-интеракцијата изразена преку поместувањето на инфрацрвените ленти на TiO_2 , во овој случај внатрешната активност е следена преку вредноста на густината на струја на размена на испитуваните катализатори (табела 7). Промените на површинската активност може да се следат преку вредностите на БЕТ специфичната површина и големината на честичките на каталитичкиот материјал, пресметани со помош на TEM и XRD анализа.

Споредбата на вредностите на специфичната површина на Pt/Ebonex и CoPt/Ebonex катализаторите (табела 6) покажува дека биметалниот катализатор покажува значително, безмалку двојно поголема вредност во однос на монометалниот платински катализатор ($7,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ vs. $4,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Вака поголемата реална површина на биметалниот катализатор се должи на помалите платински честички на платината во присуство на кобалт, што веќе беше покажано со TEM и XRD анализата. Така, во присуство на Co, големината на честичките на платината се намалени за приближно четири пати ($2 - 3 \text{ nm}$ vs. $5 - 15 \text{ nm}$). Според тоа, може

да се каже дека поголемата површинска активност има значителен удел во вкупното подобрување на електрокаталитичката активност на биметалниот катализатор базиран на CoPt. За да видиме дали имаме подобрување и на внатрешната каталитичка активност, ќе ги споредиме вредностите на густината на струја на размена прикажани во табела 7. Се гледа дека биметалниот катализатор има нешто поголема вредност за i_0 од онаа на монометалниот платински катализатор, што значи дека и внатрешната каталитичка активност е подобрена. Ова подобрување на внатрешната каталитичка активност може да биде резултат на две работи: *i*) хипо-хипер d-интеракција помеѓу металната фаза и Мањели фазите и *ii*) хипер-хипер d-интеракција помеѓу Co и Pt (поместување на центарот на d-обвивката). Првата интеракција може да се смета за константна кај сите испитувани катализатори, што значи дека подобрувањето на внатрешната каталитичка активност е резултат на интеракцијата помеѓу платината и кобалтот. Имено, додавањето кобалт во платината го поместува центарот на d-обвивката поблиску до Фермиевото ниво, со што се подобрува адсорптивно/десорптивната способност на каталитичкиот материјал кон водородните и кислородните адатоми. Ова може да се постигне со додавање метал со поголем атомски радиус од Pt, или, пак, со намалување на честичките на платината [61,63]. Во овој случај, подобрувањето на активноста се должи на втората причина. Веќе видовме дека кобалтот значително ги намалува честичките на платината. Истиот ефект беше детектиран и кај соодветни метални каталитички системи, нанесени врз активирани MWCNTs и TiO₂ (анатаз) [53] (слика 45).

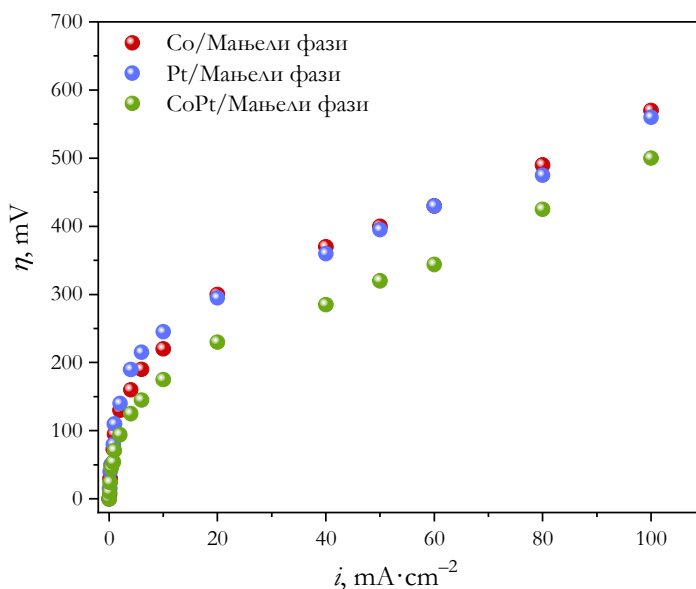


Слика 45 Сумарен поларизациски дијаграм на катализатори базирани на CoPt во различен масен сооднос, нанесени врз MWCNTs(a) + TiO₂(анатаз)

Ако ја споредиме електрокаталитичката активност на катализаторите нанесени врз Мањели фазите со онаа на соодветните катализатори нанесени врз јаглеродни наноцевки и TiO₂, ќе видиме дека тие имаат доста послаба активност за развивање водород [53]. На пример, пренапонот за развивање водород при иста референтна густина на струјата за системот CoPt/(MWCNTs + TiO₂) е 140 mV, додека за Pt/(MWCNTs + TiO₂) е 150 mV. Соодветните вредности за истите системи нанесени врз Мањели фазите беа 280 и 395 mV, соодветно. Основната причина за вака помалата активност за водородната електродна реакција е малата специфична (БЕТ) површина на Мањели фазите (4,2 m²·g⁻¹), спо-

редена со онаа на MWCNTs, која беше поголема од $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

На крај, може да заклучиме дека подобрената активност на биметалниот катализатор базиран на CoPt, кој содржи само една половина од платината која беше во монометалниот катализатор, е резултат и на внатрешниот и на површинскиот ефект, при што површинскиот ефект има поголем удел.



Слика 46 Поларизациски криви за кислородната електродна реакција

На слика 46 е прикажан дијаграм со поларизациските криви на испитуваните катализатори, за кислородната електродна реакција.

Редоследот на каталитичката активност е сличен како и оној за водородната електродна реакција. Монометалниот платински катализатор покажува благо подобра активност од кобалтовиот. Вака малата разлика во активноста се должи на тоа што и кобалтот е погоден катализатор за кислородната електродна реакција, имајќи ги предвид површинските јонски претворби на цикличните волтамограми на слика 42: $\text{Co}(0) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ и понатаму $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$. Во подрачјето на развивање кислород, кобалтот е присутен како $\text{Co}(\text{III})$ оксид, со што се олеснува развивањето кислород. Исто така, електродната површина е препокриена со сендвич структурата $\text{Co}/\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2$ за време на претворбата $\text{Co}(0) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ [124] и сендвич структурата $\text{CoO}/\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ за време на претворбата $\text{Co}(\text{II}) \rightarrow \text{Co}(\text{III})$ [125], што е многу угодно за интензивирање на кислородната електродна реакција. Биметалниот катализатор покажува поголема активност кон развивањето кислород во однос на монометалните. Пренапонот при референтна густина на струја од $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ е 490 mV за Co , 475 mV за Pt и 425 за CoPt катализаторот. Објаснувањето за подобрената активност за кислородната реакција е исто како и она за водородната реакција, т.е. имаме подобрување и на внатрешната и на површинската активност.

Но, наспроти слабата активност за водородната реакција, овие катализатори се покажуваат како многу добри електроди за развивање кислород [128 – 130]. Добрата активност за кислородната реакција се должи на присуството на Мањели фазите. Како што видовме, тие се оксиден материјал (нестехиометриски оксиди на титанот), кој е погодна подлога за одвивање на кислородната реакција. Така, со негово инволвирање во каталитичкиот материјал, покрај металната фаза, и носечкиот материјал

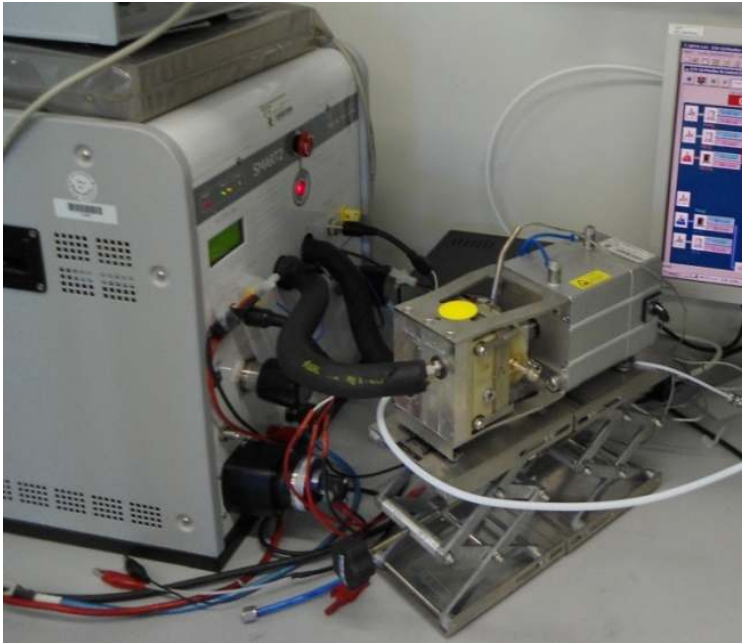
претставува активна електродна подлога за развивање кислород. Површинската структура е карактеристика која ги разликува оксидните електродни материјали. Имено, површината на оксидната електрода поседува висока енергетска вредност и силна хидрофилност [131]. Како резултат на тоа, електродната површина стапува во заемно дејство со молекулите на водата и се препокрива со хидроксилни OH^- јони и делумно со недисоцирани молекули на водата. Присуството на OH^- јоните врз површината е главна причина за високата активност на оксидните електроди за развивање кислород. Тие се однесуваат како слаби киселини или слаби бази и разменуваат протони со растворот. Развивањето кислород се врши не само врз електродната површина, туку и во внатрешноста на порите на оксидниот слој [132].

Една од суштинските предности на катализаторите нанесени врз Мањели фазите, наменети за оксидни електродни реакции, е нивната висока хемиска стабилност, за разлика од катализаторите нанесени врз јаглеродни носечки материјали. Имено, јаглеродот може лесно да оксидира за време на оксидната електродна реакција, особено при повисоки потенцијали, поради што настанува т.н. „троење“ на горивните ќелии или водородните електролизери со јаглерод монооксид [133].

АКТИВНОСТ ВО ГОРИВНИ ЌЕЛИИ

Електрокатализаторите нанесени врз Мањели фази беа тестирани за реакцијата на редукција на кислород (ORR) во реални (двоелектродни) алкални горивни ќелии (англ. *alkaline hydrogen fuel cell*, AHFC) (слика 47).

Како цврст електролит беше користена алкална мембрана на компанијата Токуџама Corp. Двете страни од мембраната се обложени со слој од електрокатализаторите во т.н. мембрански електроден склоп (МЕА, слика 48). За подобро прилепување на каталитичките слоеви врз мембраната, тие се нанесени врз карбонска хартија, користејќи суспензија од 20 % (vol.) на јономер (Токуџама Corp.) растворен во изопропил алкохол (ИПА) и соодветно количество од електрокаталитичкиот материјал, постигнувајќи негово количество од $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ врз електродната површина. Електродите беа споени со мембраната во МЕА систем, со топло пресување (1,5 bar) на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ за време од 90 s.



Слика 47 *Експериментална апаратура за испитување на реакцијата на редукција на кислород во АНFC*

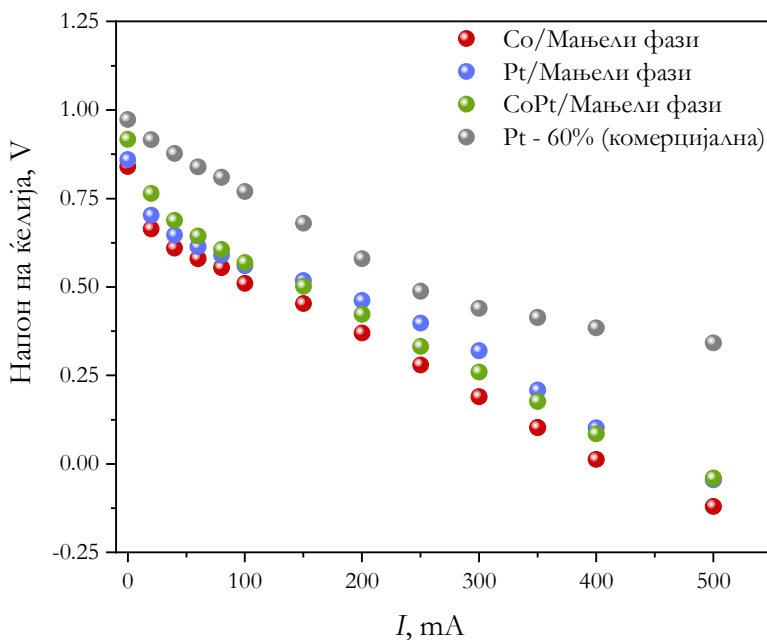


Слика 48 Мембрански електроден склоп (МЕА) за реакцијата на редукција на кислород (ORR)

Поларизациските криви на испитуваните катализатори за редукција на кислородот се прикажани на слика 49. Регистрираниот потенцијал при потенциодинамичките поларизациски мерења е, всушност, актуелниот напон на горивната ќелија. Поточно, поларизациските криви ги отсликуваат перформансите на горивната ќелија, а не активноста на електродата за редукција на кислород. Но, имајќи предвид дека другата електродна реакција – оксидација на водородот има многу мал пренапон, може да се претпостави дека напонот на ќелијата е многу близок до пренапонот на реакцијата на редукција на кислородот.

Споредувајќи ја активноста на монометалните катализатори нанесени врз Мањели фази, може да се види дека Pt/Ebonex катализаторот покажува подобра активност од онаа на Co/Ebonex, слично како и во претходните случаи, што логично и се очекуваше

поради подобрата внатрешна активност на платината. Но, ако ја споредиме активноста на монометалниот Pt/Ebonex катализатор со биметалниот CoPt/Ebonex систем, може да се забележи дека тие покажуваат многу блиска активност за редукција на кислородот. Во некои делови од поларизациската крива подобра активност покажува чистата платина, а во некои делови биметалниот CoPt катализатор. Но, да не забораваме дека биметалниот катализатор има двојно помало количество платина од монометалниот, поради што неговата активност треба да се смета за добро достигнување во подобрувањето на активноста со инволвирање неблагородни метали во металната каталитичка фаза.



Слика 49 Промена на напонот на ќелијата со промена на струјата во АНФС за испитуваните катализатори, при 60 °С

Сега, да ја споредиме активноста на комерцијалниот платински катализатор нанесен врз Vulcan XC-72 (60 wt% Pt). Од дијаграмот може да се види дека испитуваните катализатори врз Мањели фазите имаат доста помала активност. Да ги разгледаме причините за ваквата послаба активност, споредена со комерцијалниот платински катализатор. Прво, количеството платина во вкупниот електроден материјал е поголемо шест пати. Во комерцијалниот таа е застапена 60 wt%, додека во испитуваните катализатори нанесени врз Мањели фази само 10 wt%. Понатаму, за да се постигне покриеност на електродата со $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ од металната фаза, кај комерцијалниот катализатор е потребен само еден слој од каталитичкиот материјал. Поради тоа, целата метална каталитичка фаза е на електродната површина и е достапна за адсорптивно/десорптивните процеси со адатомите. Кај испитуваните катализатори, бидејќи содржат многу помало количество метална (каталитичка) фаза, потребно е да се нанесат многу повеќе слоеви за да се достигне масата од $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-1}$ врз електродната површина. Така, електродите со испитуваниот материјал стануваат тродимензионални, споредено со дводимензионалните на комерцијалната платина. Како што рековме, кај дводимензионалните целата метална фаза е на површината на електродата и е на располагање за реакција, додека кај тродимензионалните дел од металната фаза е на површината, достапна за реакција, а дел во внатрешноста и не е директно достапна за реакција. Значи, кај испитуваните електроди помалку од 10 % од металната фаза е достапна за адсорптивни реакции, додека кај комерцијалната сите 60 wt.% од платината се на располагање. Но, со зголемување на металната фаза во катализаторот, активноста на каталитичкиот материјал нанесен врз Мањели

9. Мањели фази како посечки материјал

фазите може значително да се подобри и да се смета за перспективен материјал за реакцијата на редукција на кислород и реакцијата на оксидација на водород, во реални алкални горивни ќелии (АНФС).



Арне Мањели

(Arne Magneli)

1919 – 2005

Шведски хемичар, член на Кралската шведска академија на науките од 1970 година и секретар во Нобеловите комитети за физика (1966-1973) и хемија (1966-1983). Неговата научна работа е ориентирана кон структурната хемија. Тој ги открил нестехиометриските титанови оксиди, кои се наречени според него – Мањели фази, кои до денеска нашле широка примена во науката и инженерството.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. O'M. Bockris and T. N. Veziroglu with D. Smith, Solar Hydrogen Energy, The power to save the Earth, Macdonald & Co. Ltd., 1991.
2. D. Janke, L. Savov, Circulation of Materials, Proc. Erstes Freiburger Europa Seminar: Resources for Tomorrow – Materials Recycling, TU Bergakademie, December 1997, Freiberg, pp. 1-12.
3. V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu and L.F. Goltsova, IAHE Modern Hydrogen Civilization Conception and New Challenges of the World Scientific–Cultural Community, Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2007, (CD), 13-15 July 2007, Istanbul, pp.1-13.
4. V. I. Vernadsky, Scientific Thought as a Planetary Phenomenon, Nauka, Moscow, 1991.
5. V. A. Goltsov, Vernadsky's Creative Heritage and the Present, Proc. International Scientific Conference, 2001, Donetsk, Ukraine.
6. F. Barbir, Fuel Cells and Hydrogen Economy, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 1 (2005) 105-113.
7. P. Paunović, Toward Sustainable Hydrogen Economy: Electrode Materials – Non-Platinum Electrocatalytic Systems, Journal of the

- University of Chemical Technology and Metallurgy, 45, (2010) 149-160.
8. J. O'M Bockris, A Hydrogen Economy, Science, 176, 1323.
 9. D. P. Gregory, The Hydrogen Economy, Sci. Am., 228 (1973) 13-21.
 10. T. N. Veziroglu and O. Basar, Dynamics of a Universal Hydrogen Fuel System, Proc. of the Hydrogen Economy Miami Energy (THEME) Conference, March 1974, Miami Beach.
 11. C. Marchetti, Hydrogen and nuclear energy, J. Brit. Nucl. Energy Soc., 13, 1974, 353-362.
 12. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Volume 2, Plenum Press, 1970.
 13. H. Kita, Periodic variation of exchange current density of hydrogen electrode reaction with atomic number and reaction mechanism, J. Electrochem. Soc., 113, 1966, 1095-1106.
 14. S. Banerjee, An Overview of State of the Art PEM Based Fuel Cell Systems, Proc. Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems; Asilomar Conference Grounds, February 23-27, 2003, Pacific Grove, California.
 15. T. Zawodzinski, Critical Issues for Advanced PEM FC Material Systems, Proc. Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems; Asilomar Conference Grounds, February 23-27, 2003, Pacific Grove, California.

16. E. Budevski, I. Radev and E. Slavcheva, The Easy Test Cell – An enhanced MEA investigation and optimization technique, Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC, 13-15 July, 2005, Istanbul, p. 37 (1-7).
17. S. G. Neophytides, S. H. Zafeiratos, M. M. Jakšić, Selective Interactive Grafting of Composite Bifunctional Electrocatalysts for Simultaneous Anodic Hydrogen and CO Oxidation: I. Concepts and Embodiment of Novel-Type Composite Catalysts, J. Electroch. Soc., 150 (2003) E512-E526.
18. I. Dragieva, Z. B. Stoynov, K. J. Klabunde, Synthesis of nanoparticles by borohydride reduction and their applications, Scr. Mater., 44, 2001, 2187-2191.
19. P. Paunović, O. Popovski and I. Radev, Investigation of cell assemblies prepared out of electrocatalysts aimed for hydrogen evolution, Bull. Chem. Technol. Macedonia, 24 (2005) 133-141.
20. P. Paunović, A.T. Dimitrov, O. Popovski, D. Slavkov, S. Hadži Jordanov, Effect of carbon nanotubes support in improving the performance of mixed electrocatalysts for hydrogen evolution, Maced. J. Chem. Chem. Eng., 26 (2007) 87-93.
21. J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry, Volume 2, Plenum Press, 1970.
22. A. Lasia, in W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds), Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 2: Electrocatalysis, p. 416-440, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2003.

23. M. Watanabe, in: A. Wieckowski, E.R. Savinova and C.G. Vayenas (Eds.), *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker Inc., New York 2003.
24. P. Sabatier, *La Catalyse en Chemie Organique*, Librairie Polytechnique, Paris, 1913.
25. H. Kita, in H. Bloom and F. Gootman (Eds.), *Electrochemistry: The Past Thirty and the Next Thirty Years*, p. 117-137, Plenum Press, New York 1977.
26. B. E. Conway and J.O'M. Bockris, The d-Band Character of Metals and the Rate and Mechanism of the Electrolytic Hydrogen Evolution Reaction, *Nature*, 178 (1956) 488-489.
27. B. E. Conway and J.O'M. Bockris, Electrolytic Hydrogen Evolution Kinetics and Its Relation to the Electronic and Adsorptive Properties of the Metal, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 532-541.
28. A. A. Balandin, Modern State of the Multiplet Theor of Heterogeneous Catalysis, *Adv. Catal.*, 19 (1969) 1-210.
29. J. O'M. Bockris and S. U. M. Khan, *Surface Eelectrochemistry*, Plenum Press, New York, 1993.
30. A. Westphal, German Patent 22393, 1880.
31. G. Planté, *Recherches sur l'électricité*, Gauter-Vilars, Paris, 1863.
32. C. Wagner, unpublished work cited as ref. [1] in J. A. Rocket and R. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, 113 (1969) 207-213.
33. G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004.

34. E.W. Brooman and A.T. Kuhn, Correlations between the rate of the hydrogen electrode reaction and the properties of alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 49 (1974) 325-353.
35. A. Belanger and A.K. Vijh, The hydrogen evolution reaction on Ag–Pd alloys: Influence of electronic properties on electroactivity, *Surf. Technol.*, 15 (1982) 59-78.
36. M. Jakšić, V. Komnenić, R. Atanasoski and R. Adžić, *Elektrohimiya*, 13 (1977) 1355-1360.
37. M.M. Jakšić, Advances in Electrocatalysis for Hydrogen Evolution in the Light of the Brewer-Engel Valence-Bond Theory, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 727-752.
38. M.M. Jakšić, Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 3 (2000) 167-182.
39. M.M. Jakšić, Interionic nature of synergism in catalysis and electrocatalysis, *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 733-746.
40. L. Brewer, Bonding and Structures of Transition Metals, *Science*, 161 (1968) 115-122.
41. P. Paunović, in J.P. Reithmaier et al. (eds.), *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications*, p. 391, Springer Science + Business Media B.V. (2009).
42. M.M. Jakšić, C.M. Lanjevac, B. N. Grgur, N. V. Krstajić, Volcano plots along intermetallic hypo-hyper-*d*-electronic phase diagrams

- and electrocatalysis for hydrogen electrode reactions, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 3 (2000) 131-144.
43. N. V. Krstajić, B. N. Grgur, N. S. Mladenović, M. V. Vojnović, M. M. Jakšić, The determination of kinetics parameters of the hydrogen evolution on Ti–Ni alloys by ac impedance, *Electrochimica acta*, 42 (1997) 323-330.
44. I. Paseka, Sorption of hydrogen and kinetics of hydrogen evolution on amorphous Ni-Sx electrodes, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2449-2454.
45. I. Paseka, J. Velicka, Hydrogen evolution and hydrogen sorption on amorphous smooth Me-P(x) (Me = Ni, Co and Fe-Ni) electrodes, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 237-242.
46. S. Rausch, H. Wendt, Morphology and Utilization of Smooth Hydrogen-Evolving Raney Nickel Cathode Coatings and Porous Sintered-Nickel Cathodes, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2852-2862.
47. L. Chen and A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3321-3328.
48. N. Krstajić, S. Trasatti, Cathodic behaviour of RuO₂-doped Ni/Co₃O₄ electrodes in alkaline solutions: hydrogen evolution, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2675-2681.

49. S. Trasatti, G. Lodi, in S. Trasatti, Ed., *Electrodes of ConductiveMetallic Oxides Part A*, Elsevier Scientific Publishing Company, p. 301, 1980.
50. S. G. Neophytides, S. H. Zaferiatos and M. M. Jakšić, Novel trends in electrocatalysis: Extended Brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory and selective interactive grafting of composite bifunctional electrocatalysts for simultaneous anodic hydrogen and CO oxidation, *Chem. Ind.*, 57 (2003) 368-392.
51. P. Paunović, O. Popovski, A. Dimitrov, D. Slavkov, E. Lefterova and S. Hadži Jordanov, Improvement of performances of complex non-platinum electrode materials for hydrogen evolution, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1810-1817.
52. P. Paunović, O. Popovski, A. Dimitrov, D. Slavkov, E. Lefterova and S. Hadži Jordanov, Study of structural and electrochemical characteristics of Co-based hypo-hyper d-electrocatalysts for hydrogen evolution, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 4640-4648.
53. P. Paunović, I. Radev, A. T. Dimitrov, O. Popovski, E. Lefterova, E. Slavcheva, and S. Hadži Jordanov, New nano-structured and interactive supported composite electrocatalysts for hydrogen evolution with partially replaced platinum loading, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 2866-2873.
54. P. Paunović, D. Stoevska Gogovska, O. Popovski, A. Stoyanova, E. Slavcheva, E. Lefterova, P. Iliev, A. T. Dimitrov and S. Hadži Jordanov, Preparation and Characterization of Co-

- Ru/TiO₂/MWCNTs Electrocatalysts in PEM Hydrogen Electrolyzer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 9405-9414.
55. P. Paunović, O. Popovski, D. Stoevska Gogovska, E. Lefterova, E. Slavcheva, A. T. Dimitrov, Electrocatalytic activity of hypo-hyper d-electrocatalysts (Me/TiO₂/MWCNTs) based on Co-Ru in alkaline hydrogen electrolyzer, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, 30 (2011) 55-65.
 56. K. Lee, J. Zhang, H. Wang, P. Wilinon, Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2007) 507-522.
 57. R.B. Gordon, M. Bertram, T.E. Graedel, Metal stocks and sustainability, *PNAS USA*, 103 (2006) 1209-1214.
 58. C. Sealy, The problem with platinum, *Mater. Today*, 11 (2008) 65-68.
 59. N. Sato, Environmental science and energy technologies of automotive engineering in the 21st century, *Oyo Buturi*, 72 (2003) 857-864.
 60. M. Arita, Technical Issues of Fuel Cell Systems for Automotive Application, *Fuel Cells*, 2 (2002) 10-14.
 61. B. Hammer, J.B. Nørskov, in: B.C. Gates and H. Knozinger (eds), *Advances in Catalysis*, p. 71-129, Academic Press Inc, San Diego, USA (2000).

62. P. Norlander, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Trends in hydrogen heats of solution and vacancy trapping energies in transition metals, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 16 (1986) 1161-1170.
63. J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, L.B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. Jacobsen, Universality in Heterogeneous Catalysis, *J. Catal.*, 209 (2002) 275278.
64. J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, Towards the computational design of solid catalysts, *Nat. Chem.*, 1 (2009) 37-46.
65. S. K. Moromi, S.M.A. H. Siddiki, K. Kon, T. Toyao, K. Shimizua, Acceptorless dehydrogenation of N-heterocycles by supported Pt catalysts, *Catal. Today*, 281 (2017) 507-511.
66. M. Tamura, K. Kon, A. Satsuma, K. Shimizu, Volcano-Curves for Dehydrogenation of 2-Propanol and Hydrogenation of Nitrobenzene by SiO₂-Supported Metal Nanoparticles Catalysts As Described in Terms of a d-Band Model, *ACS Catal.*, 2 (2012) 1904-1909.
67. H. Toulhoat, P. Raybaud, Kinetic interpretation of catalytic activity patterns based on theoretical chemical descriptors, *J. Catal.*, 216 (2003) 63-72.
68. N. Lopez, T. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, J.J. Nørskov, On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation, *J. Catal.*, 223 (2004) 232-235.

69. A.S. Arico, V. Antonucci, P.L. Antonucci, in: A. Wieckowski, E.R. Savinova C.G. Vayenas (Eds.), *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker Inc., 2003.
70. F. Maillard, P.A. Simonov, E.R Savinova, in: P. Serp and J. L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Materials as Supports for Fuel Cell Electrocatalysts*, p. 429, John Wiley & Sons, 2009.
71. T. Chen, L. Dai, Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors, *Mater. Today*, 16 (2013) 271-280.
72. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A: Gen.*, 253 (2003) 337-358.
73. U. Sahaym, M. G. Norton, Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy', *J. Mater. Sci.*, 43 (2008) 5395-5429.
74. J.R. Smith, F.C. Walsh and R.L. Clarke, Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex[®] materials, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 1021-1033.
75. F.C. Walsh, R.G.A. Wills, The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex[®] electrodes, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6342-6351.
76. A. A. Gusev, E. G. Avvakumov, O. B. Vinokurova, Synthesis of Ti₄O₇ Magnéli Phase Using Mechanical Activation, *Sci. Sinter.*, 35 (2003) 141-145.

77. Lj.M. Vračar, N.V. Krstajić, V.R. Radmilović, M.M. Jakšić, Electrocatalysis by nanoparticles – oxygen reduction on Ebonex/Pt electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 587 (2006) 99-107.
78. N.V. Krstajić, Lj.M. Vračar, V.R. Radmilović, S.G. Neophytides, M. Labou, J.M. Jakšić, R. Tunold, P. Falaras, M.M. Jakšić, Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions, *Surf. Sci.*, 601 (2007) 1949-1966.
79. E. Slavcheva, V. Nikolova, T. Petkova, E. Lefterova, I. Dragieva, T. Vitanov, E. Budevski, Electrocatalytic activity of Pt and PtCo deposited on Ebonex by BH reduction, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5444-5448.
80. P. Paunović, O. Popovski, E. Fidančevska, B. Rangelov, D. Stoevska Gogovska, A. T. Dimitrov, S. Hadži Jordanov, Co-Magneli phases electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35 (2010) 10073-10080.
81. S. Hadži Jordanov, P. Paunović, O. Popovski, A. Dimitrov, D. Slavkov, Electrocatalysts in the last 30 years – from precious metals to cheaper but sophisticated complex systems, *Bull. Chem Technol. Macedonia*, 23 (2004) 101-112.
82. BG patent, Appl. N^o 38581, 1978.
83. P. Paunović, O. Popovski, S. Hadži Jordanov, A. Dimitrov and D. Slavkov, Modification for improvement catalyst materials for hydrogen evolution, *J. Serb. Chem. Soc.*, 71 (2006) 149-165.

84. S. J. Tauster, S.C. Fung, Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA–VB, *J. Catal.* 55 (1978) 29-35.
85. S.G. Neophytides, S. Zaferiatos, G.D. Papakonstantinou, J.M. Jakšić, F.E. Paloukis and M.M. Jakšić, Extended Brewer hypo-hyper--interionic bonding theory II. Strong metal-support interaction grafting of composite electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energ.* 30 (2005) 393-410.
86. L.M. Da Silva, L.A. De Faria, J.F.C. Boodts, Determination of the morphology factor of oxide layers, *Electrochim. Acta*, 47 (2001) 395-403.
87. B. Marsan, N. Fradette, Beaudoin, Physicochemical and Electrochemical Properties of CuCo_2O_4 Electrodes Prepared by Thermal Decomposition for Oxygen Evolution, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) 1889-1896.
88. Y. Jin, G. Li, Yo. Zhang, Y.. Zhang, and L. Zhang, Photoluminescence of anatase TiO_2 thin films achieved by the addition of ZnFe_2O_4 , *J. Phys.: Cond. Matter.*, 13 (2001) L913-L918.
89. P. Paunović, A. Grozdanov, A. Češnovar, B. Ranguelov, P. Makreski, G. Gentile, E. Fidančevska, Characterization of nano-scaled TiO_2 produced by simplified sol-gel method using organometallic precursor, *J. Eng. Mater. Technol.*, 137 (2015) 021003-1–021003-7.

90. H. Ezaki, M. Morinaga, S. Watanabe, Hydrogen overpotential for transition metals and alloys, and its interpretation using an electronic model, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 557-564.
91. H. Ezaki, M. Morinaga, S. Watanabe, J. Saito, Hydrogen overpotential for intermetallic compounds, TiAl, FeAl and NiAl, containing 3d transition metals, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1769-
.
92. Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, Y. Gao, Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 5853-5857.
93. JCPDS-International Centre for Diffraction Data PDF-2 № 89-4921.
94. JCPDS-International Centre for Diffraction Data PDF-2 No 89-4307.
95. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 46 (2008) 833-840.
96. A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen, Oxygen-Containing Functional Groups on Single-Wall Carbon Nanotubes: □ NEXAFS and Vibrational Spectroscopic Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 10699-10704.
97. I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon*, 43 (2005) 3124-3131.

98. H. Hiura, T.W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, Role of sp^3 defect structures in graphite and carbon nanotubes, *Nature*, 367 (1994) 148-151.
99. H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, H. Takahashi, Raman studies of carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 202 (1993) 509-512.
100. W. Li, H. Zhang, C. Wang, L. Xu, K. Zhu, S. Xie, Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 2684-2686.
101. F. Tunistra, J. L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1126-1130.
102. M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Empedocles, M. G. Bewendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman modes of metallic carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, 58 (1998) R16016-R16019.
103. Y. S. Park, Y. C. Choi, K. S. Kim, D. C. Chung, D. J. Bae, K. H. An, S. Ch. Lim, X. Y. Zhu, Y. H. Lee, High yield purification of multiwalled carbon nanotubes by selective oxidation during thermal annealing, *Carbon*, 39 (2001) 655-661.
104. S. Trasatti, in: *Electrochemistry of Novel Materials Frontiers of Electrochemistry*, J. Lipkowski and P.N. Ross (Eds.), p. 207, VCH Publishers, New York (1994).

105. J.F. Houlihan, L.N. Mulay, Characterization of and electronic structural studies on the oxides of titanium: E. P. R. linewidths, Mater. Res. Bull., 6 (1971) 737-742.
106. K. Kolbrecka, J. Przyłski, Sub-stoichiometric titanium oxides as ceramic electrodes for oxygen evolution - structural aspects of the voltammetric behaviour of Ti_nO_{2n-1} , Electrochim. Acta, 39 (1994) 1591-1595.
107. M. Toyoda, T. Yano, B. Tryba, S. Mozia, T. Tsumura, M. Inagaki, Preparation of carbon-coated Magneli phases Ti_nO_{2n-1} and their photocatalytic activity under visible light, Appl. Catal. B: Environ., 88 (2009) 160-164.
108. M. Marinkovski, P. Paunović, J. Blaževska Gilev, G. Načevski, Photodegradation of naphthalene by non-stoichiometric titanium oxides magneli phases, Advances in Natural Science: Theory & Application, 1 (2012) 215-224.
109. D. Bejan, J.D. Malcolm, L. Morrison, N.J. Bunce, Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex® as an anode material, Electrochim. Acta, 54 (2009) 5548-5556.
110. G.R. Dieckmann, S.H. Langer, Comparisons of Ebonex® and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysts, Electrochim. Acta. 44 (1998) 437-444.
111. Lj.M. Vračar, S.Lj. Gojković, N.R. Elezović, V.R. Radmilović, M.M. Jakšić, N.V. Krstajić, Magneli phase titanium oxides as catalystsupport-electrochemical behaviour of Ebonex/Pt catalyst, J. New Mat. Electrochem. Syst., 9 (2006) 99-106.

112. P. Krishnan, S. G. Advani, A. K. Prasad, Magneli phase Ti_nO_{2n-1} as corrosion-resistant PEM fuel cell catalyst support, *J. Solid State Electrochem.*, 16 (2012) 2515-2521.
113. S. Siracusano, V. Baglio, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO₂ electrocatalysts for application in SPE electrolyzers, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6292-6299.
114. S. T. Nguyen, J-M. Lee, Y. Yang, X. Wang, Excellent durability of substoichiometric titanium oxide as a catalyst support for Pd in alkaline direct ethanol fuel cells, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012) 9966-9972.
115. A. Češnovar, P. Paunović, A. Grozdanov, P. Makreski, E. Fidančevska, Preparation of nano-crystalline TiO₂ by Sol-gel method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as a precursor, *Advances in Natural Science: Theory & Applications*, 1 (2012) 133-142.
116. Y. Lu, Y. Matsuda, K. Sagara, L. Hao, T. Otomitsu, H. Yoshida, Fabrication and thermoelectric properties of magneli phases by adding Ti into TiO₂, *Adv. Mater. Res.*, 415-417 (2012) 1291-1296.
117. C.Y. Xu, P.X. Zhang and L. Yan, Blue shift of Raman peak from coated TiO₂ nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.*, 32 (2001) 862-865.
118. H.C. Choi, Y.M. Jung, S.B. Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc.*, 37 (2005) 33-38.

119. J. C. Parker, R. W. Siegel, Raman Microprobe Study of Nanophase TiO₂ and Oxidation-Induced Spectral Changes, *J. Mater. Res.*, 5 (1990) 1246-1252.
120. E. Antolini, E. R. Gonzales, Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 746-763.
121. C.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, London, UK (1978).
122. W.K. Behl, J.E. Toni, Anodic oxidation of cobalt in potassium hydroxide electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, 31 (1971) 63-75.
123. N. Spataru, C. Terashima, K. Tokuhiko, I. Sutanto, D.A. Tryk, S-M. Park, A. Fujishima, Electrochemical Behavior of Cobalt Oxide Films Deposited at Conductive Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) E337-E341.
124. N. Sato, T. Ohtsuka, Anodic Oxidation of Cobalt in Neutral and Basic Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 1735-1740.
125. L. D. Burke, O. J. Murphy, Electrochromic behaviour of electrodeposited cobalt oxide films, *J. Electroanal. Chem.*, 109 (1980) 379-382.
126. M.R. Othman, Riyanto, Electrochemical Stability of Cu, Ni, Co, Pt and Ir Metals Sheet and Their Composite Electrodes in Potassium Hydroxide Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 8408-8419.

127. N.R. Elezović, B.M. Babić, Lj.M. Vračar, N.V. Krstajić, Oxygen reduction at platinum nanoparticles supported on carbon cryogel in alkaline solution, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72 (2007) 699-708.
128. M. García-Mota, A. Vojvodic, H. Metiu, I.C. Man, H-Y. Su, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, Tailoring the Activity for Oxygen Evolution Electrocatalysis on Rutile TiO₂(110) by Transition-Metal Substitution, *Chem. Cat. Chem.*, 3 (2011) 1607-1611.
129. M.E.G. Lyons, M.P. Brandon, The Oxygen Evolution Reaction on Passive Oxide Covered Transition Metal Electrodes in Aqueous Alkaline Solution. Part 1-Nickel, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1386-1424.
130. D. Labou, E. Slavcheva, U. Schnakenberg, S. Neophytides, Performance of laboratory polymer electrolyte membrane hydrogen generator with sputtered iridium oxide anode, *J. Power Sources*, 185 (2008) 1073-1078.
131. S. Hadži Jordanov, Towards the Year 2000: Some Aspects of the Electrochemistry in the Last Decades of Twentieth Century, *Bull. Chem. Technol. Macedonia*, 16 (1997) 75-88.
132. J.F.C. Boodts, S. Trsatti, Hydrogen evolution on iridium oxide cathodes, *J. Appl. Electrochem.*, 19 (1989) 255-262.
133. N. Wagner, M. Schulze, Change of electrochemical impedance spectra during CO poisoning of the Pt and Pt/Ru anodes in a membrane fuel cell (PEFC), *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 3899-3907.

Ниту еден дел од оваа публикација не смее да биде репродуциран на било кој начин без претходна писмена согласност на авторот

Е-издание: <https://www.ukim.edu.mk/e-izdanija/TMF/Elektrodni-nanomaterijali-vo-vodorodnata-ekonomija.pdf>



Перица Пауновиќ е редовен професор на Технолошко-металуршкиот факултет при Универзитетот „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје. Негово поле на научен интерес е: примената на наноматеријали во водородната економија; добивање, карактеризација и примена на јаглеродни наноструктури; синтеза и примена на наночестички од TiO_2 ; наносензори. Наставни предмети: Теорија на металуршки процеси 1, Теорија на металуршки процеси 2, Корозија и заштита на металите и Вовед во инженерство на материјали.