

UNIVERZITET U BEOGRADU

FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Snežana M. Brković

**Ispitivanje nestehiometrijskih oksida i karbida
volframa kao aditiva i nosača anodnih katalizatora
za gorivne ćelije
sa protonski provodnom membranom**

Doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Snežana M. Brković

**Investigation of non-stoichiometric
tungsten-oxides and carbides
as the anode catalysts supports and additives
for the proton exchange membrane fuel cells**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.

Mentori:

1. **dr Igor Pašti**, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

2. **dr Vladimir Nikolić**, viši naučni saradnik
Institut za opštu i fizičku hemiju u Beogradu

Članovi komisije:

1. **dr Igor Pašti**, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

2. **dr Vladimir Nikolić**, viši naučni saradnik
Institut za opštu i fizičku hemiju u Beogradu

3. **dr Biljana Šljukić Paunković**, vanredni profesor
Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Datum odbrane doktorske disertacije: _____

Ova disertacija urađena je u okviru nacionalnog projekta “Vodonična energija - razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekti”, br. 172045, Ministarstva Prosvete i Nauke Republike Srbije (2011.-2019.), kao i FP7 FCH-JU projekta “Efficient use of resources in energy converting applications”- EURECA, Grant Agreement No 303024 (2012.-2015.), na čijoj finansijskoj podršci zahvaljujem.

Najveći deo doktorske disertacije urađen je u Laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu. Deo eksperimenata i fizičko-hemijske karakterizacije urađen je u Laboratoriji za materijale, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu; Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu; Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu; Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu i CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives), Grenoble, Francuska.

Najveću zahvalnost dugujem svojim mentorima dr Vladimiru Nikoliću, višem naučnom saradniku i dr Igoru Paštiju, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, na ukazanom poverenju i idejama, kao i pomoći pri tumačenju rezultata i sugestijama tokom pisanja disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Milici Marčeti Kaninski, naučnom savetniku, koja me je uvela u svet nauke, na nesebičnoj podršci i savetima koje mi je pružila tokom svih godina zajedničkog rada.

Veliku zahvalnost na pruženoj pomoći i podršci tokom izrade teze dugujem i svojim divnim kolegama, članovima Vodonične grupe, Laboratorije za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, pod rukovodstvom dr Gvozdena Tasića, naučnog saradnika.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj porodici na razumevanju i podršci!

Ispitivanje nestehiometrijskih oksida i karbida volframa kao aditiva i nosača anodnih katalizatora za gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom

Gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom (PEM) su elektrohemijski sistemi koji iz vodonika (goriva) i kiseonika/vazduha (oksidansa) proizvode čistu električnu energiju, toplotu i vodu. Masovnu proizvodnju i upotrebu gorivnih ćelija ograničava cena komponenti, pre svega cena katalizatora. Nečistoća goriva (prisustvo CO) dovodi do razgradnje i trovanja katalizatora. Stoga, intenzivno se razvijaju jeftiniji i dugotrajniji katalizatori i njihovi interaktivni nosači.

U okviru ove doktorske disertacije razvijeni su nestehiometrijski oksidi i karbidi volframa kao nosači/aditivi katalizatora baziranih na Pt i PtRu za PEM gorivne ćelije. Ispitivana je provodljivost, struktura, morfologija i sastav pripremljenih nosača/aditiva i katalizatora. Katalizatori su ispitani cikličnom voltametrijom i voltametrijom na rotirajućoj disk elektrodi. Granične difuzione struje oksidacije vodonika (HOR) dostižu se vrlo brzo i zadržavaju konstantne vrednosti u širokoj oblasti potencijala koji odgovaraju anodnim potencijalima aktivne PEM gorivne ćelije. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju tolerancije katalizatora na CO korišćenjem metode elektrooksidacije CO_{ads} i kinetike HOR u prisustvu CO. Sintetisani katalizatori pokazuju veću katalitičku aktivnost i toleranciju na CO u odnosu na komercijalne katalizatore.

Pripremljeni katalizatori korišćeni su kao anodni katalizatori u jediničnim PEM gorivnim ćelijama. Performanse su ispitivane pri različitim radnim uslovima: H_2/O_2 , $\text{H}_2+\text{CO}/\text{vazduh}$, reformat/vazduh, na različitim temperaturama. Najbolje performanse daje PEM gorivna ćelija sa anodnim katalizatorom 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ koja na 70°C ima ~40% veću iskorišćenost Pt u odnosu na komercijalni katalizator. Veća iskorišćenost implicira moguće smanjenje količine Pt, a time i nižu cenu PEM gorivne ćelije.

Ključne reči: Volfram-oksidi, volfram-karbid-oksidi, anodni katalizatori, CO tolerancija, PEM gorivne ćelije

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala, Elektrohemija

Investigation of non-stoichiometric tungsten-oxides and carbides as the anode catalyst supports and additives for proton exchange membrane fuel cells

Proton exchange membrane (PEM) fuel cells are electrochemical systems that produce clean electricity, heat and water from hydrogen (fuel) and oxygen/air (oxidants). Mass production and use of fuel cells is limited by the price of components, primarily the price of catalysts. Fuel impurities (presence of CO) lead to decomposition and poisoning of the catalyst. That is why cheaper and long-lasting catalysts and their interactive supports are being intensively developed.

Within this doctoral dissertation, non-stoichiometric tungsten-oxides and carbides were developed as supports/additives for catalysts based on Pt and PtRu for PEM fuel cells. The conductivity, structure, morphology and composition of the prepared supports/additives and catalysts were investigated. The catalysts were tested by cyclic voltammetry and rotating disk electrode voltammetry. Limiting diffusion currents were reached very quickly and maintained constant values in a wide range of potentials that corresponding to the anode potentials of the active PEM fuel cell. Special attention was dedicated to the examination of the catalyst CO tolerance, using the method of electro-oxidation of CO_{ads} and HOR kinetics in the presence of CO. The synthesized catalysts showed higher catalytic activity and CO tolerance compared to commercial catalysts.

The prepared catalysts were used as anode catalysts in unit PEM fuel cells. Performance was tested under various operating conditions: H_2/O_2 , $\text{H}_2+\text{CO}/\text{air}$ and reformat/air, at different temperatures. The best performance was achieved with a PEM fuel cell employing 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ anode catalyst which had ~40% higher Pt utilization compared to a commercial catalyst at 70°C. Higher utilization implies possible reduction of the Pt loading and thus a lower cost of the PEM fuel cell.

Key words: Tungsten-oxide, tungsten-carbide-oxide, Anode catalyst, CO tolerance, PEM fuel cells

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of materials, Electrochemistry

SADRŽAJ:

1. Uvod.....	1
2. Teorijski deo.....	2
2.1. Izvori energije.....	2
2.1.1. Fosilana goriva.....	2
2.1.2. Obnovljiva energija.....	2
2.2. Uloga i značaj vodonika	3
2.3. Gorivne ćelije.....	4
2.3.1. Evolucija gorivnih ćelija.....	4
2.3.2. Podela gorivnih ćelija.....	6
2.4. Gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom.....	9
2.4.1. Komponente PEM gorivnih ćelija i njihova svojstva.....	9
2.4.1.1. Membrana.....	10
2.4.1.2. Elektrode.....	10
2.4.1.3. Gasno difuzioni sloj.....	11
2.4.1.4. Monopolarne i bipolarne ploče.....	11
2.4.2. Oksido-redukcione reakcije u PEM gorivnim ćelijama.....	11
2.4.2.1. Ćelijski potencijal.....	12
2.4.2.2. Efikasnost PEM gorivnih ćelija.....	13
2.4.2.3. Anodna reakcija u PEM gorivnim ćelijama.....	13
2.4.3. Anodni katalizatori za PEM gorivne ćelije	14
2.4.3.1. Trovanje anodnih katalizatora ugljen-monoksidom.....	14
2.4.3.2. CO-tolerantni anodni katalizatori.....	15
2.4.4. Nosači anodnih katalizatora za PEM gorivne ćelije.....	16
2.4.4.1. Ugljenični nosači anodnih katalizatora.....	16
2.4.4.2. Ne-ugljenični nosači anodnih katalizatora.....	17
2.5. Elektrohemijaska analiza anodnih katalizatora	19
2.5.1. Ciklična voltometrija.....	19
2.5.2. Metoda rotirajućeg diska.....	21
2.5.3. Polarizaciona kriva PEM gorivnih ćelija.....	23
3. Cilj istraživanja.....	26
4. Eksperimentalni deo.....	27
4.1. Sinteza nosača anodnih katalizatora.....	27
4.1.1. Sinteza nestehiometrijskog volfram-oksida.....	27
4.1.2. Sinteza nestehiometrijskog volfram-karbid-oksida.....	27
4.2. Priprema anodnih katalizatora.....	28
4.2.1. Priprema anodnih katalizatora na bazi nestehiometrijskog volfram-oksida.....	28
4.2.2. Priprema anodnih katalizatora na bazi nestehiometrijskog volfram-karbid-oksida.....	29
4.3. Fizičkohemijaska karakterizacija.....	30
4.4. Elektrohemijaska ispitivanja katalizatora u troelektrodnoj ćeliji.....	30
4.4.1. Ispitivanje katalizatora cikličnom voltametrijom	31

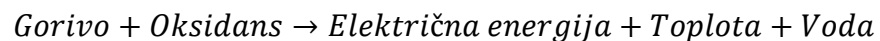
4.4.2. Ispitivanje katalizatora korišćenjem RDE.....	31
4.4.3. Ispitivanje katalizatora cikličnom voltametrijom u prisustvu CO.....	32
4.5. Priprema membransko elektrodnog sklopa.....	32
4.5.1. Priprema MEA za jediničnu PEM gorivnu ćeliju.....	32
4.5.2. Priprema polu-MEA za polućeliju.....	33
4.6. Elektrohemijsko ispitivanje katalizatora u polućeliji.....	34
4.7. Određivanje performansi PEM gorivnih ćelija.....	35
4.7.1. Priprema jedinične gorivne ćelije za testiranje katalizatora.....	35
4.7.2. Protokoli za testiranje jediničnih gorivnih ćelija.....	36
5. Rezultati i diskusija.....	37
5.1. Ispitivanje morfologije i sastava katalizatora i njihovih nosača/aditiva.....	37
5.2. Ispitivanje specifične provodljivosti nosača/aditiva katalizatora.....	43
5.3. Elektrohemijska ispitivanja analiziranih katalizatora.....	44
5.3.1. Ciklična voltametrija i kinetika HOR.....	44
5.3.2. Elektrooksidacija CO _{ads} i kinetika HOR u prisustvu ugljen-monoksida.....	50
5.4. Ispitivanje katalizatora u polućeliji.....	62
5.5. Ispitivanje katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji.....	65
5.5.1. Ispitivanje performansi MEA sa sintetisanim katalizatorima.....	67
5.5.2. Ispitivanje performansi MEA u prisustvu CO u gorivu.....	71
5.5.3. Ispitivanje performansi MEA u simuliranim radnim uslovima PEM gorivne ćelije.....	75
6. Zaključci.....	79
7. Literatura.....	83
Biografija	95
Izjava o autorstvu	96
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	97
Izjava o korišćenju	98

1. Uvod

Životna okolina savremene civilizacije rapidno se menja. Čovek zagađuje životnu sredinu i uništava biosferu u meri koja prethodi da ugrozi i sam ljudski opstanak. Zagađenjem vazduha, vode i zemljišta, čovek zagađuje i hranu koju koristi. Posledice su alarmantne, ne samo na lokalnom već i na globalnom nivou. Najveći zagađivači životne sredine su pre svega produkti fosilnih goriva: uglja, sirove nafte i prirodnog gasa. Danas, iz fosilnih goriva, dobijamo više od 80% energije. Veliki problem je i to što se nafta koristi kako u proizvodnji tako i u transportu, a transport je neophodan za funkcionisanje najvećeg dela ekonomije. S obzirom da je potreba za energijom sve veća a prirodni resursi fosilnih goriva sve manji, jasno je da postajemo svedoci kraja jeftine i izobilne energije. Zato je neophodno razvijati alternativne tehnologije koje koriste obnovljive izvore energije, poput: bio-goriva, solarnih ćelija, vetrenjača, kao i tehnologija koje podržavaju koncept vodonične energije. Pod tim konceptom podrazumevaju se tehnologije za proizvodnju vodonika, njegov transport i skladištenje, kao i tehnologije koje će proizvoditi energiju uz korišćenje vodonika kao goriva. Veliki broj industrija, kao što su najveći svetski proizvođači vozila i naftne kompanije, podržavaju ovaj koncept.

Razvojem i korišćenjem tehnologija koje koriste obnovljive izvore energije, smanjivaće se emisija ugljen-dioksida i drugih štetnih gasova u atmosferu, ali i povećati energetska održivost i sigurnost isporučivanja energije. Značajan broj istraživanja usmeren je ka razvoju manjih uređaja za snabdevanje energijom, takozvanih stekova (sistema) gorivnih ćelija, koji bi se nalazili u blizini ili na mestu potrošnje. Na taj način bi se centralizovane elektrocentrale, koje se danas već tradicionalno koriste za snabdevanje energijom preko vrlo složene elektrodistribucione mreže, mogle biti decentralizovane, što bi ujedno smanjilo i investicione troškove po postrojenju.

Stekovi ili sistemi gorivnih ćelija, kako i samo ime kaže, sastavljeni su od niza jediničnih gorivnih ćelija. A svaka jedinična gorivna ćelija (eng. fuel cells - FC) predstavlja sistem koji iz hemijske energije goriva proizvodi električnu energiju i toplotu. Za masovnu upotrebu najpraktičnije su gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom (eng. Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) koje proizvode čistu električnu energiju, toplotu i vodu, iz vodonika (goriva) i kiseonika ili vazduha (oksidansa), pri radu na niskim temperaturama.



Masovnu upotrebu i proizvodnju PEM gorivnih ćelija ograničava cena njenih delova, a pre svega cena katalizatora koja čini oko 40-50% ukupne cene gorivne ćelije. Aglomeracija čestica katalizatora i oksidacija nosača katalizatora, kao i velika osetljivost na nečistoće goriva i oksidansa, direktno utiču na ekonomičnost, trajnost i pouzdanost gorivnih ćelija. Zato se intenzivno radi na razvoju dugotrajnijih i jeftinijih katalizatora, kao i njihovih interaktivnih nosača.

2. Teorijski deo

2.1. Izvori energije

2.1.1. Fosilna goriva

Energija je esencijalna “roba” za povećanje produktivnosti u privredi i industriji modernog društva i igra jednu od najvažnijih uloga u razvoju neke zemlje [1]. Povećanje potrošnje energije jedne zemlje proporcionalno je rastu njenog ekonomskog i socijalnog razvoja. Potreba za energijom na svetskom nivou je sve veća što je direktna posledica rasta svetske populacije, tehnološkog razvoja i rasta životnog standarda. Ovako ubrzani razvoj društva dovodi do problema sa životnom sredinom (posebno zagađenjem vode i vazduha), razvojem bolesti, gladi, migracije ljudi, terorizma i ratova.

Danas se preko 80% energije dobija korišćenjem konvencijalnih izvora energije, odnosno fosilnih goriva: uglja, nafte i prirodnog gasa. Pisani podaci pokazuju da se tokom 1925. godine čak 80% potrebne energije proizvodilo iz uglja, dok se u poslednjih par decenija 45% potrebne energije dobija iz nafte, 25% iz prirodnog gasa i oko 30% iz uglja. Energijski eksperti ističu da će se rezerve nafte iscrpeti za oko 30 godina, prirodnog gasa za oko 50 godina, a uglja za oko 240 godina [2].

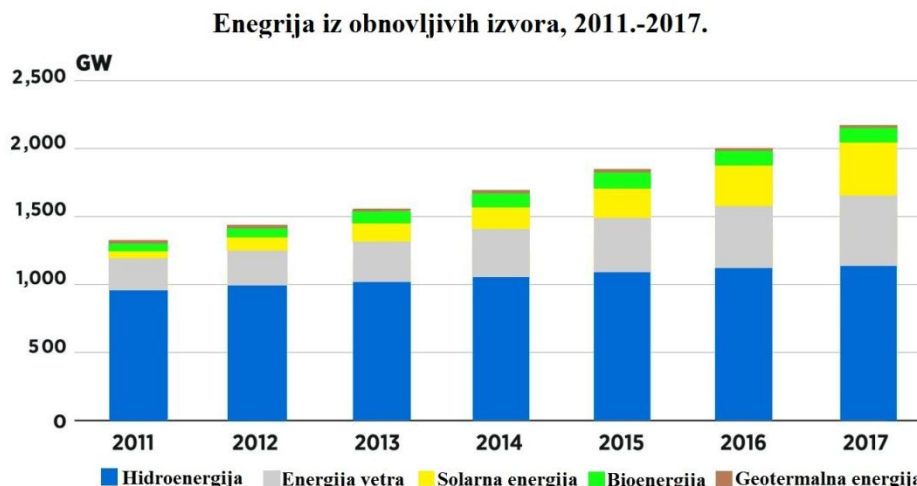
Devedesetih godina XX veka, svet počinje sa vrlo važnom borbom koja je nastala kao posledica nedostatka fosilnih goriva, ali i zagađenja životne sredine. Upotreba tradicionalnih goriva za dobijanje električne energije ima za posledicu oslobađanje velike količine ugljen-dioksida (CO_2) u atmosferu. Ugljen-dioksid, zajedno sa vodenom parom, metanom, hlorofluorouglenicima, azot-suboksidom i troposferskim ozonom, čine gasove “staklene bašte”. Ovi gasovi apsorbuju dugotalasno Sunčevo zračenja (koje se odbija od Zemlje) i na taj način zadržavaju toplotu u nižim slojevima atmosfere dovodeći do globalnog zagrevanja planete odnosno "efekta staklene bašte". Svakodnevno se beleži trend rasta koncentracije CO_2 u atmosferi. Izmerena desetogodišnja stopa koncentracije (1995.-2005.god.) ugljen-dioksida od 1,9 ppm po godini, pokazuje povećanje koncentracije za više od 26% u odnosu na period od kako je merenje počelo da se beleži (od 1960. godine) [3]. Kako bi zaustavili ovaj trend i smanjili emisiju CO_2 u atmosferu, potrebno je redukovati upotrebu fosilnih goriva i okrenuti se upotrebi alternativnih, odnosno obnovljivih izvora energije.

Tokom 21. veka očekuje se rešavanje dva vrlo važna energetska pitanja: bezbednost 10 milijardi ljudi (10^9 , očekivana globalna populacija ljudi do sredine 21. veka) i globalno zagrevanje (uglavnom uzrokovano korišćenjem fosilnih goriva). Dakle, potrebno je započeti snabdevanje i korišćenje jeftinog i čistog goriva, i usmeriti se ka korišćenju obnovljivih izvora energije u još većoj količini.

2.1.2. Obnovljiva energija

Termin obnovljiva energija podrazumeva energiju koja se generiše u nekom cikličnom procesu. Obnovljivi ili trajni energetske izvori koriste se za proizvodnju električne i toplotne energije, dok se njihove rezerve konstantno ili ciklično obnavljaju. Pod obnovljivim izvorima pre svega mislimo na energiju Sunca, vetra, vode i biomase. Dostupne količine ove energije ima više nego što je potrebno čitavom čovečanstvu. U samo jednom danu Zemlja od Sunca dobija toliku količinu energije koliko je ljudima potrebno da potroše tokom jedne godine [4].

Vrlo je važno da se obnovljivi izvori energije koriste na čist i siguran način. Danas se u svetu nešto više od 10% od ukupne proizvedene energije, dobija iz obnovljivih izvora. Od ukupne količine obnovljive energije najviše energije se dobija iz vode (53%), vetra (23%), Sunca (18%), a najmanje iz biomase i termalnih izvora (6%) (slika 1).



Slika 1. Ukupna energija proizvedena iz obnovljivih izvora za period od 2011. do 2017. godine

Tokom 2017. godine kapacitet globalne proizvodnje obnovljive energije povećan je za 167 GW i dostigao je 2179 GW (slika 1). Prosečna stopa godišnjeg rasta proizvodnje obnovljive energije, izmerena (za period 2011. - 2017. god.) za preko 200 zemalja i teritorija koje posmatra međunarodna agencija za obnovljivu energiju (IRENA), je oko 8,3% [5].

Sve veći broj današnjih istraživanja fokusira se na ona koja se uklapaju u koncept održivog razvoja, prvenstveno sa ekološkog i ekonomskog aspekta [1], a u ovaj koncept uklapa se i vodonik kao jedan od najatraktivnijih nosača energije budućnosti.

2.2. Uloga i značaj vodonika

Vodonik je najlakši hemijski element periodnog sistema elemenata, sa simbolom H i atomskim brojem 1. Pri normalnim uslovima, vodonik je gas bez boje, mirisa i ukusa. Na Zemlji je prisutan sa 99,95% u obliku stabilnog izotopa protijuma ${}^1_1\text{H}$ (H) i sa 0,01% u obliku deuterijuma ${}^2_1\text{H}$ (D). Treći izotop tritijum ${}^3_1\text{H}$ (T) je radioaktivan i nalazi se u tragovima kao proizvod nuklearnih reakcija. Vodonik je glavna komponenta Sunca (čini 57% mase Sunca), većina zvezda (čija energija dolazi iz nuklearne fuzije vodonika), međuzvezdanog i galaktičkog prostora. Na planeti Zemlji uglavnom se nalazi kao komponenta tečne vode, leda i vodene para, ali i u vrlo malim količinama u svojoj slobodnoj gasovitoj formi (H_2). U Zemljinoj kori je prisutan sa svega 0,22% u obliku karbona. Vodonik je glavi sastojak (po broju atoma) svih živih materija i zajedno sa ugljenikom gradi sva organska jedinjenja [6].

S obzirom da na Zemlji vodonik u gasovitom stanju postoji u jako malim količinama potrebno ga je proizvesti. Postoji veliki broj načina za dobijanje vodonika. Najčistiji vodonik se dobija procesom elektrolize, tj. elektrolitičkim razlaganjem vode (H_2O) na vodonik i kiseonik, ali je ovaj proces i jako skup. Vodonik se može dobiti i iz fosilnih goriva (reformisanjem prirodnog gasa ili drugih lakih ugljovodonika, gasifikacijom uglja i drugih teških ugljovodonika), direktnom i indirektnom termohemijskom dekompozicijom, kao i procesima pokrenutim Sunčevom svetlošću [7]. Najekonomičniji industrijski proces za dobijanje vodonika je reformisanjem ugljovodonika odnosno reformisanjem prirodnog gasa (metana) metodom pare. Na temperaturama između 700°C i 1100°C para reaguje sa metanom (CH_4) dajući ugljen-monoksid (CO) i vodonik. Vodonik/ugljen-monoksid smeša uglavnom se naziva sintetisani tj. sintetički gas. Ako se reakcija sprovodi u prisustvu veće količine vodene pare, nastaje i ugljen-dioksid ali i znatno veća količina vodonika.

Mnogi istraživači navode da će svetski energetska sistem proći kroz tranziciju i da ćemo ući u eru u kojoj će glavni nosilac energije biti baš vodonik [8]. Vodonik kao nosilac energije ima značajne prednosti, pre svega može se bezbedno transportovati cevovodima. Za razliku od električne energije, vodonik se vremenski može skladištiti relativno dugo. Takođe je netoksičan i čist energetska nosilac sa visokom specifičnom energijom - energija sadržana u 9,5 kg vodonika ekvivalentna je onoj sadržanoj u 25 kg benzina.

Vodonik kao nosilac energije ima i svojih nedostataka. Ključni nedostatak je taj da je vodonik lako zapaljiv gas u dodiru sa vazuhom, čak i u malim koncentracijama može izazvati eksplozije i bezbednosne probleme. A da bi se to izbeglo i uskladištio u tečnom stanju potrebne su veoma niske temperature. I pored ovih nedostataka, vodonik ima veliku prednost jer se može koristiti u svim granama ekonomije. Na primer, može se koristiti kao gorivo za automobile i druga prevozna sredstva ili za proizvodnju električne energije korišćenjem gorivnih ćelija [2].

2.3. Gorivne ćelije

Gorivne ćelije su elektrohemijski sistemi koji direktno pretvaraju hemijsku u električnu energiju [9]. Ove elektrohemijske ćelije sastavljene su od po dve elektrode: anode i katode, razdvojene elektrolitom. Elektrode su obično napravljene od ugljeničnih materijala ili raznih čistih metala, ali mogu biti i „presvučene“ slojem katalizatora, čime se postiže veća efikasnost. Ulogu elektrolita imaju razne kiseline (pretežno H_3PO_4), baze (najčešće KOH), keramički materijali, kao i polimerne membrane.

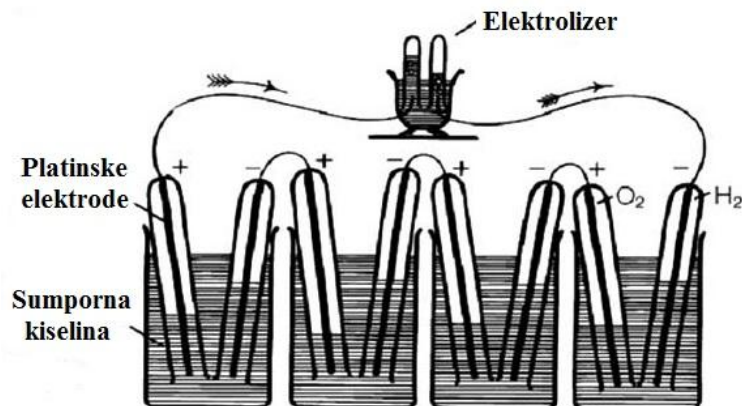
Kao gorivo koriste se: vodonik, smeša vodonika i ugljen-monoksida, prirodni gas, metanol itd., dok kao oksidans koristi se kiseonik ili vazduh. Najčešće korišćeno gorivo je gasoviti vodonik. Vodonik se pre svega koristi zbog svoje visoke reaktivnosti sa katalizatorima, sposobnosti da se proizvede iz ugljovodonika, kao i njegove prilično velike specifične energije. A kao oksidans najčešće se koristi gasoviti kiseonik koji se jednostavno dobija iz vazduha i lako skladišti u zatvorene sisteme. Gorivo se dovodi na negativnu elektrodu (anodu) gde se transformiše u katjone i elektrone. Elektroni putuju kroz elektroprovodne kontakte do katode i stvaraju električnu struju. Oksidans se dovodi na pozitivnu elektrodu (katodu) gde se redukuje u anjone, a anjoni reaguju sa katjonima dobijenim na anodi.

Gorivne ćelije, iako imaju komponente i karakteristike slične baterijama, ipak se značajno razlikuju. Pre svega, baterija je uređaj za skladištenje energije čija je maksimalna raspoloživa energija određena količinom hemijskih reaktanata uskladištenih u samoj bateriji. Ona će prestati da proizvodi električnu energiju kada se reaktanti potroše. S druge strane, gorivna ćelija je uređaj za konverziju energije koji može proizvoditi električnu energiju sve dok se gorivo i oksidans dovode do elektroda [9].

2.3.1. Evolucija gorivnih ćelija

Britanski fizičar Sir William R. Grove otkrio je da se elektrohemijskim spajanjem vodonika i kiseonika dobija električna struja [10]. Grove svoje otkriće objavljuje februara 1839. godine u filozofskom magazinu i naučnom časopisu (Philosophical Magazine and Journal of Science) [11]. U saopštenju opisuje mehanizam rada prve gorivne ćelije koja se sastojala od dve platinske elektrode (čvrsta faza) uronjene u elektrolit (tečna faza). Jedna elektroda bila je u dodiru sa gasovitim vodonikom a druga sa gasovitim kiseonikom (gasovite faze). Primetio je da se električna struja stvara na mestu dodira ove tri faze i da jačinu struje određuje aktivna površina platinskih elektroda. To je bila prva konstruisana gorivna ćelija, a Sir Grove zahvaljujući tome postaje pionir tehnologije gorivnih ćelija. U tom saopštenju aludira na mogućnost spajanja više ovakvih ćelija i formiranje gasne voltine baterije.

Baterija, koju je nešto kasnije konstruisao (1842. godine [12]), sastojala se od 50 pojedinačnih ćelija, svaka sa anodom i katodom od platinisanih platinskih folija širokih po četvrtinu inča (smeštenih u staklene cevi) uronjenih u razblaženu sumpornu kiselinu (slika 2.).



Slika 2. Grove-ova gasna voltina baterija (preuzeto i prerađeno iz [13])

Ludwig Mond i Charles Langer su 1889. godine unapredili Grove-ovu ćeliju i konstruisali ćeliju nalik današnjim gorivnim ćelijama. Ćelija se sastojala od dijafragme, napravljene od porozne supstance (karton, keramika, azbest) smeštene između elektroda od perforiranih platinskih ili zlatnih folija. Perforacijom elektroda povećali su njihovu aktivnu površinu i time dobili znatno veću gustinu izlazne struje (koja je iznosila $3,5 \text{ mA cm}^{-2}$, pri naponu od 0,73 V). Krajem XIX veka uvode i termin *gorivna ćelija*.

Francis Thomas Bacon 1933. godine (inženjer sa Cambridge Univerziteta, London) konstruiše gorivnu ćeliju koja radi u uslovima visokog pritiska i temperature ("bojler pod visokim pritiskom"). Za rad ćelije koristio je čist vodonik i čist kiseonik pod povišenim pritiskom, a kao elektrolit rastvor kalijum-hidroksida. Kako bi izbegao koroziju elektroda od plemenitih materijala, koristio je niklene elektrode. Bacon-ova ćelija radila je na temperaturi od oko 200°C i pritisku od 45 atm. Ćelija je stvarala struju od oko 1 A cm^{-2} na naponu od 0,8 V, odnosno 0,4 A pri naponu od 0,85 V, što se i danas smatra izuzetnim rezultatom. Sredinom XX veka uspeva da napravi 5 kW sistem koji je snabdevao dvotonski viljuškar. Bacon nastavlja sa razvojem gorivnih ćelija sve do ranih 60.-tih godina XX veka, kada se finansiranje premešta iz Engleske u sjedinjene Američke države (SAD, Connecticut). Istraživanje je dalje finansirano od strane NASA-e (National Aeronautics and Space Administration) i usmereno na razvoj gorivnih ćelija za potrebe svemirskih letelica.

Modifikovane Bacon-ove alkalne ćelije (od strane Pratt-a i Whitney-a) korišćene su kao izvor za napajanje strujom i pitkom vodom u svemirskim letelicama NASA-inog programa Gemini za misije po Zemljinoj orbiti 1965. godine i u svemirskim letelicama NASA-inog programa Apollo tokom lunarnih misija 1968. godine [14]. Tehnologija korišćenih gorivnih ćelija se znatno razlikovala od Bacon-ovih, pre svega zbog korišćenja posebnih elektrolitičkih membrana propusnih za protone (PEM, eng. proton exchange membrane) koje je razvio Willard Thomas Grubb 1955. godine. Ove polimerne membrane korišćene su za gorivne ćelije sa platinskim elektrodama u kiselim elektrolitima i za gorivne ćelije sa ugljeničnim elektrodama u baznim elektrolitima [15,16]. Kasnih 60.-tih godina Walther Grot razvija bolju elektrolitičku membranu - sulfonovani politetrafluoroetilen kopolimer nazvan Nafion. Zbog svojih termalnih i mehaničkih osobina Nafion postaje najčešće korišćeni elektrolitički materijal za gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom (PEMFC).

Prvo zemaljsko vozilo na gorivne ćelije bio je Allis-Chalmer poljoprivredni traktor. Vozilo je napravljeno 1959.godine i bilo je opremljeno sa 1.008 alkalnih gorivnih ćelija, spojenih u 112 jedinica od po 9 gorivnih ćelija, sa izlaznom snagom od 15 kW (ovaj traktor trenutno se nalazi u Smithsonian nacionalnom muzeju Američke istorije) [17].

2.3.2. Podela gorivnih ćelija

Gorivne ćelije se danas konstruišu u najrazličitim oblicima i dimenzijama, sa različitim kapacitetima shodno njihovoj nameni [18–23]. Razvijaju se i usavršavaju za primenu kako u mobilnim sistemima (mobilnim telefonima, auto-industriji i sl.), tako i u stacionarnim sistemima (kao izvori energije za domaćinstva i sl.) [24].

Podela gorivnih ćelija se može izvršiti na više načina: po temperaturi rada gorivnih ćelija, po agregatnom stanju elektrolita (tečni, čvrsti), kao i hemijskoj prirodi elektrolita (baze, kiseline, keramika), tipu goriva, prema tome da li se gorivo obrađuje izvan ili unutar gorivnih ćelija (spoljno odnosno unutrašnje reformisanje). Ipak najčešća klasifikacija gorivnih ćelija je prema tipu goriva koje se koristi u ćelijama. Prema ovoj klasifikaciji postoje:

- Gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom - PEMFC (Proton Exchange Membrane fuel cells).
- Gorivne ćelije sa alkalnim elektrolitom - AFC (alkaline fuel cells),
- Gorivne ćelije sa fosfornom kiselinom - PAFC (phosphoric acid fuel cells),
- Gorivne ćelije sa karbonantnim rastopom - MCFC (molten carbonate fuel cells),
- Gorivne ćelije sa čvrstim oksidom - SOFC (Solid oxide fuel cells).

U tabeli 1 prikazane su značajne sličnosti i razlike između ovih gorivnih ćelija. Radne temperature gorivnih ćelija kreću se od $\sim 80^{\circ}\text{C}$ za PEMFC do $\sim 1.000^{\circ}\text{C}$ za SOFC [24]. Radnu temperaturu i životni vek gorivne ćelije diktiraju fizičko-hemijske i termodinamičke osobine materijala koji se koriste za konstrukciju ćelija (elektrode, elektroliti, strujni kolektori...).

Tabela 1. Sličnosti i razlike gorivnih ćelija [25]

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	jon izmenjivačka membrana	kalijum hidroksid	fosforna kiselina	rastop karbonata	keramika
Radna temperatura	$80-200^{\circ}\text{C}$	$65-250^{\circ}\text{C}$	$150-220^{\circ}\text{C}$	$600-700^{\circ}\text{C}$	$600-1000^{\circ}\text{C}$
Nosilac naelektrisanja	H^{+}	OH^{-}	H^{+}	CO_3^{2-}	O^{2-}
Spoljni reformator za CH_4	da	da	da	ne	ne
Primarna ćelijska komponenta	ugljenična	ugljenična	grafitna	nerđajuća	keramička
Katalizator	platina	platina	platina	nikl	kalcijum-titanijum oksidni mineral
Kontrola proizvedene vode	isparava	isparava	isparljiva	vodena para	vodna para
Snaga	$< 150\text{ kW}$	$< 100\text{ kW}$	$> 1\text{ MW}$	$> 1\text{ MW}$	$< 1\text{ MW}$
Efikasnost (%)	50	60-70	35-40	50-60	45-60
Cena	visoka	srednja	veoma visoka	visoka	visoka
Problemi	osetljive na nečistoće ulaznih gasova	osetljive na nečistoće ulaznih gasova	skupe	niska gustina struje	nerazvijene, spora reakcija

Korišćenje vodenih elektrolita ograničeno je temperaturama do 200°C, ili nižim, zbog visokog pritiska vodene pare i/ili brze degradacije pri visokim temperaturama. Radna temperatura igra važnu ulogu u odabiru goriva koje će se koristiti u gorivnoj ćeliji. Kod niskotemperaturnih gorivnih ćelija, sa vodenim elektrolitima, najbolji izbor za gorivo je vodonik. Dok kod visokotemperaturnih gorivnih ćelija kao gorivo može se koristiti CO, pa čak i CH₄, zbog vrlo brzih elektrodnih reakcija za koje nisu potrebne elektrode sa velikom katalitičkom aktivnošću. Treba još pomenuti da su kod niskotemperaturnih gorivnih ćelija (PEMFC, AFC, PAFC) nosioci naelektrisanja H⁺ i OH⁻ joni, dok su kod visokotemperaturnih (MCFC, SOFC) to CO₃²⁻ i O²⁻ joni.

Gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom (PEMFC): PEM gorivne ćelije ili kako još zovu polimerne elektrolitičke gorivne ćelije (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC), kao elektrolit koriste jon-izmenjivačku membranu koja je odličan protonski provodnik (polimer fluorisane sulfonske kiseline ili drugi slični polimeri). Jedina tečnost u ovim gorivnim ćelijama je voda tako da je problem korozije sveden na minimum. Radna temperatura ovih ćelija (80-200°C) mora biti takva da voda, koja nastaje kao nusproizvod, ne isparava brže nego što nastaje, jer membrana uvek mora biti hidrirana. Kao gorivo koristi se gas bogat H₂ sa minimalnom količinom ili bez CO. Kao oksidans koristi se čist gasoviti kiseonik ili kiseonik iz vazduha. Elektrode su od plemenitih materijala sa velikim procentom platinskog katalizatora. Elektrodne reakcije koje se odigravaju u ovim gorivnim ćelijama prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Elektrohemijske reakcije u PEMFC

Gorivna ćelija	Anodna reakcija	Katodna reakcija
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

PEM gorivne ćelije rade na nižim temperaturama (oko 80°C) koje se relativno brzo postižu pa je samim tim startovanje ovih ćelija znatno brže u odnosu na druge gorivne ćelije. Takođe, imaju i mnogo veće gustine struja kao i relativno veliku snagu po jedinici zapremine u odnosu na druge gorivne ćelije. Ove prednosti omogućavaju da se PEM gorivne ćelije koriste u prenosivim sistemima. Međutim, ove ćelije imaju i svoje mane, kao što su prevelika osetljivost na prisustvo CO u gorivu i potreba da se gorivo tj. vodonik vlaži zbog dugotrajnosti membrane koja se isušuje usled rada ćelije.

Gorivne ćelije sa alkalnim elektrolitom (AFC): Alkalna gorivna ćelija je bila prva moderna gorivna ćelija koja je počela da se razvija za potrebe svemirskih ekspedicija. U AFC ćelijama kao elektrolit koristi se koncentrovani 85% KOH kada ćelija radi na visokim temperaturama od oko 250°C, ili manje koncentrovani KOH (35-50%) za rad ćelije na nižim temperaturama (<120°C). Elektrolit je smešten u matrici (obično azbestnoj), a kao elektrokatalizator koriste se: Ni, Ag, oksidi metala ili razni drugi plemeniti metali. Kao gorivo ove ćelije koriste čist gasoviti H₂, a kao oksidans čist gasoviti O₂ (Tabela 3).

Tabela 3. Elektrohemijske reakcije u AFC

Gorivna ćelija	Anodna reakcija	Katodna reakcija
AFC	$H_2 + 2(OH^-) \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH^-)$

Dug životni vek, visok stepen iskorišćenja i mogućnost korišćenja neplemenitih katalizatora [25,26] predstavljaju prednosti ovih ćelija u odnosu na druge gorivne ćelije. Nedostaci AFC ćelija ogledaju se u neophodnosti upotrebe vodonika i kiseonika visoke čistoće, jer bi primese CO i CO₂ reagovala sa KOH i gradile K₂CO₃ i time menjale sastav elektrolita. Prečišćavanje CO₂ iz vazduha, kao i prečišćavanje vodonika, nije ekonomski isplativo, pa je zato primena ovih ćelija ograničena na korišćene u zatvorenim prostorima u kojima CO₂ ne postoji ni u tragovima.

Gorivne ćelije sa fosfornom kiselinom (PAFC): U ovim ćelijama kao elektrolit koristi se koncentrovana (do 100%) fosforna kiselina, a ćelija radi na temperaturama od 150°C do 220°C. Na nižim temperaturama fosforna kiselina postaje slab jonski provodnik i trovanje platinskog anodnog elektrokatalizatora ugljen-monoksidom postaje značajno. Relativna stabilnost koncentrovane fosforne kiseline je visoka pa se samim tim češće koristi od drugih kiselina. Pored toga, korišćenje koncentrovane kiseline smanjuje napon vodene pare pa je kontrola količine vode u ćeliji olakšana. Kao elektrodni materijal za anodu i katodu koristi se Pt. Kao gorivo ove ćelije koriste gasoviti H₂, a kao oksidans gasoviti O₂, koje nije potrebno prečistiti od primesa CO₂ (Tabela 4). Ugljen-dioksid ne reaguje sa elektrolitom ali ga razblažuje, što kao rezultat daje nešto niže performanse od AFC.

Tabela 4. Elektrohemijske reakcije u PAFC

Gorivna ćelija	Anodna reakcija	Katodna reakcija
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

PAFC ćelije dobro podnose primese ugljen-dioksida, ugljen monoksida i sumpora u gorivu, što predstavlja njihovu veliku prednost u odnosu na AFC i PEMFC. Samim tim gorivo za ove ćelije se može dobiti reformisanjem metanola, benzina ili drugih ugljovodonika. Dok upotreba platinskih elektroda i fosforne kiseline kao elektrolita, predstavljaju najveće nedostatke ovih ćelija.

Gorivne ćelije sa karbonatnim rastopom (MCFC): Elektrolit u ovim ćelijama najčešće je kombinacija alkalnih karbonata (mešavina Li₂CO₃ i K₂CO₃) smeštenih u keramičke matrice od LiAlO₂. MCFC ćelije rade na temperaturama od 600°C do 700°C na kojima alkalni karbonati postaju visoko provodne rastopljene soli sa karbonatnim jonima. Na ovako visokim temperaturama kao anoda koristi se Ni elektroda, a kao katoda Ni-oksida elektroda. Elektrodne reakcije koje se odigravaju u ovim ćelijama prikazane su u tabeli 5.

Tabela 5. Elektrohemijske reakcije u MCFC

Gorivna ćelija	Anodna reakcija	Katodna reakcija
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

Zbog visokih radnih temperatura ove ćelije koriste se u stacionarnim sistemima. Visoka radna temperatura omogućuje direktnu upotrebu goriva na bazi metanola i ugljen-monoksida, kao i upotrebu katalizatora od neplemenitih metala, što predstavlja značajnu prednost ovih ćelija. Međutim, visoka radna temperatura ima i svojih mana, a to je upotreba skupih materijala za izradu ćelije i neizbežna termička izolacija [22]. Nedostatak ovih ćelija je i elektrolit koji je veoma korozivan.

Gorivne ćelije sa čvrstim oksidom (SOFC): Postoje dva tipa ovih gorivnih ćelija: tubularne gorivne ćelije sa čvrstim oksidom, TSOFC (eng. Tubular SOFC) i srednje temperaturne gorivne ćelije sa čvrstim oksidom, ITSOFC (eng. Intermediate Temperature SOFC)[25]. Kao elektrolit u TSOFC koristi se čvrst, neporozan oksid metala, obično Y₂O₃ stabilizovan ZrO₂-om. Ćelija radi na temperaturi od 1000°C na kojoj kiseonični joni obezbeđuju jonsku provodljivost. Anoda je od Co-ZrO₂ ili Ni-ZrO₂, a katoda od Sr dopiranog LaMnO₃. Elektrolit i elektrodni materijal kod ITSOFC je isti kao i kod TSOFC, s razlikom što ITSOFC ćelija radi na nešto nižim temperaturama (600-800°C). Kao gorivo u SOFC koristi se metanol ili ugljen-monoksid (Tabela 6).

Tabela 6. Elektrohemijske reakcije u SOFC

Gorivna ćelija	Anodna reakcija	Katodna reakcija
SOFC	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 8\text{e}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Prednost SOFC je njihova visoka radna temperatura što omogućava korišćenje jeftinih katalizatora, kao i korišćenje čvrstih elektrolita koji omogućuju fleksibilnost u obliku ovih ćelija. Nedostatak SOFC je visoka cena elektrolita (keramike), kao i obavezna termička izolacija.

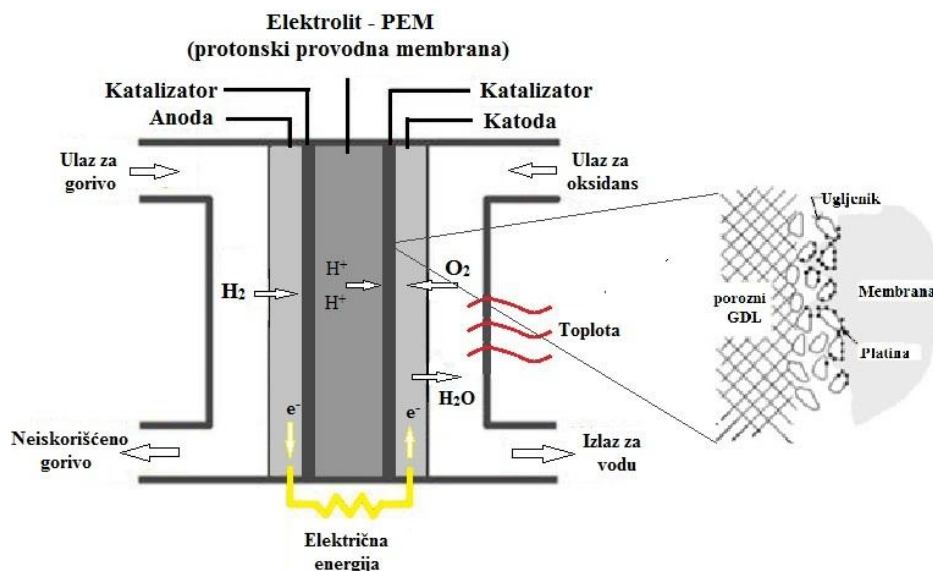
2.4. Gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom

Gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom (PEM gorivne ćelije) imaju značajne prednosti u odnosu na druge tipove gorivnih ćelija. Pre svega zbog čiste konverzije energije, niske radne temperature, velike specifične energije, visoke efikasnosti, malih dimenzija jediničnih ćelija i nečujnog rada. Zbog svojih prednosti postale su jedan od najperspektivnijih kandidata za proizvodnju električne energije u raznim mobilnim [28,29] i stacionarnim [30–32] aplikacijama.

Postoji niz nedostataka koji sprečavaju masovnu proizvodnju i primenu PEM gorivnih ćelija. Pre svega ukupni troškovi za proizvodnju su visoki, relativno kratak životni vek (u poređenju sa motorima sa unutrašnjim sagorevanjem), osetljivost na radne uslove, kao i teškoće i izazovi sa proizvodnjom i skladištenjem vodonika [33]. Kao najveća prepreka sa kojom se PEM gorivne ćelije susreću je velika osetljivost na nečistoće goriva i oksidansa koji direktno utiču na njihovu ekonomičnost, trajnost i pouzdanost [34].

2.4.1. Komponente PEM gorivnih ćelija i njihova svojstva

Osnovne komponente jedinične gorivne ćelije sa protonski provodnom membranom su: kolektorske monopolarne ploče (sa kanalima za protok gasova), gasno difuzioni sloj (GDL), elektrode (anoda i katoda) i membrana (slika 3).



Slika 3. Jedinična PEM gorivna ćelija

2.4.1.1. Membrana

U srcu PEM gorivne ćelije je polimerna membrana (eng. Proton Exchange Membrane, PEM) za koju je karakteristično da je nepropusna za gasove ali je propusna za protone (slika 3). Membrana ima ulogu elektrolita i smeštena je između dve elektronski provodne elektrode. Elektrode predstavljaju sloj katalizatora na gasno difuzionoj podlozi, GDL-u (uglavnom ugljeničnoj tkanini ili vlaknastom karbonskom papiru).

Najkorišćenije PEM membrane za gorivne ćelije su od perfluorokarbon-sulfonskog jonomera (PFSA). Ovo je u suštini kopolimer tetrafluoroetilen (TFE) i raznih perfluorosulfonskih monomera. Najpoznatiji je Nafion koji je sulfonovani politetrafluoroetilen kopolimer tj. perfluoro-sulfonilfluorid-etil-propil-vinil etar (PSEPVE). Nafionske membrane, koje su u potpunosti fluorisani polimeri, pokazuju izuzetno visoku hemijsku i termičku stabilnost na temperaturama do 125°C [35]. Proizvode se u različitim dimenzijama - veličinama i debljinama. Obeležavaju se slovom N iza koga slede 3 ili 4 cifre. Prve dve cifre predstavljaju ekvivalentnu masu podeljenu sa 100, a poslednja cifra ili dve debljinu membrane izraženu u mill-ima (1 mill = 1/1000 inch = 0,0254 mm). Nafion je dostupan u nekoliko veličina: 2; 3,5; 5; 7 i 10 mill (odnosno 50, 89, 125, 178 i 250 µm). Na primer Nafion N117 ima ekvivalentnu težinu 1100 i debljinu od 7 mill, odnosno 178 µm.

Glavne osobine membrana PEM gorivnih ćelija su: provodljivost protona, transport vode i dimenziona stabilnost. Sve ove osobine su u direktnoj vezi sa sadržajem vode u membrani. Sadržaj vode u membrani se obično izražava kao gram vode po gramu suve mase polimera ili kao broj molekula vode po broju molekula sulfonske grupe prisutne u polimeru ($\lambda = N(\text{H}_2\text{O})/N(\text{SO}_3\text{H})$). Provodljivost protona kroz membranu je funkcija sadržaja vode i temperature, pa je održavanje visokog sadržaja vode u membrani od ključne važnosti. Za bolji protok protona kroz membranu, a samim tim i rad gorivne ćelije, najbolje je održavati visok sadržaj vode i to $\lambda > 14$.

2.4.1.2. Elektrode

Elektrode gorivnih ćelija predstavljaju tanak sloj katalizatora između membrane i porozne, elektroprovodne podloge (slika 3). Na elektrodama, odnosno na površini katalizatora odigravaju se elektrohemijske reakcije. S obzirom da tri vrste reaktanata učestvuju u hemijskim reakcijama (gasovi, elektroni i protoni) reakcije će se odvijati na onom delu površine katalizatora na kome sve tri vrste imaju pristup. Reakciona zona se može uvećati hrapavljenjem površine i/ili smanjivanjem veličina čestica katalizatora i/ili inkorporiranjem jonomera u katalitički sloj.

Najčešće korišćeni katalizator u PEM gorivnim ćelijama je platina (Pt) [36]. S obzirom da je bitna površina katalizatora a ne količina, važno je prisustvo malih čestica platine (4 nm ili manje) fino raspršenih po površini nosača katalizatora. Nosač je najčešće ugljenični prah čije su velične čestice od oko 40 nm i specifične površine $> 75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tipičan takav materijal je Vulkan XC72R (Cabot).

Postoje dva načina priprema elektroda tj. katalitičkog sloja i njegovog pripajanja membrani - pripreme membransko elektrodnog sklopa (eng. membrane electrode assembly, MEA). Prvi način pripreme MEA je nanošenje sloja katalizatora na poroznu površinu, takozvani gasno difuzioni sloj (GDL) koji je obično u vidu papira od ugljeničnih vlakana ili ugljenično platno, a zatim sledi toplo presovanje ovog sklopa sa membranom (GDL+katalizator/membrana/katalizator+GDL). Drugi način pripreme MEA je nanošenje sloja katalizatora direktno ili indirektno na membranu i na taj način nastaje takozvana troslojna membrana ili katalizatorska membrana. Porozna površina se može dodati kasnije, bilo kao dodatni korak u pripremi (u tom slučaju se formira petoslojni MEA) ili pri formiranju steka (sistema) gorivnih ćelija.

2.4.1.3. Gasno difuzioni sloj

Osobine gasno difuzionog sloja (eng. gas diffusion layer, GDL) proizilaze iz njegovih osnovnih funkcija. Pre svega GDL mora biti dovoljno porozan da omogući protok gasnih reaktanata i vode (ovi fluksevi su suprotnog smera). Takođe mora biti električno i termički provodan. Pošto je katalizatorski sloj napravljen od diskretnih malih čestica, pore za difuziju gasova nesmeju biti prevelike (slika 3). GDL mora biti dovoljno krut da podrži “labavu” membranu, ali mora imati i određenu fleksibilnost kako bi održao dobar električni kontakt.

Ove osobine najbolje zadovoljavaju karbonska vlakna, od kojih se uglavnom prave karbonski papiri i ugljenične tkanine ili krpice. Ovi difuzioni medijumi prave se da budu hidrofobni kako bi se izbeglo prezasićenje vodom. Najčešće se i katodni i anodni difuzioni slojevi tretiraju polimer tetrafluoroetilenom (PTFE) i to uranjanjem difuzionog medijuma u PTFE rastvor, a zatim se medijum suši i sinteruje. Debljina GDL-a je najčešće između 0,017 cm i 0,04 cm, dok je gustina od 0,21 g cm⁻² do 0,73 g cm⁻², a poroznost između 70% i 80%.

2.4.1.4. Monopolarne i bipolarne ploče

Bipolarne ploče imaju ključnu ulogu u povezivanju više ćelija u nizu tj. steku (eng. Stack) i predstavljaju električnu vezu anode jedne ćelije sa katodom druge ćelije. U sklopu jedinačne gorivne ćelije ne postoje bipolarne ploče, ali se može reći da su ploče sa anodne i katodne strane gorivne ćelije monopolarne tj. dve polovine jedne bipolarne ploče.

Najvažnije osobine bipolarnih ploča su: elektroprovodljivost - jer spajaju gorivne ćelije u steku i nepropusnost za gasove - jer odvajaju gasove među susednim ćelijama. Jedna od važnih funkcija ploča je i ta da odvede toplotu od aktivnih gorivnih ćelija do ćelija za hlađenje i zato moraju biti termoprovodne. S obzirom da obezbeđuju strukturnu podršku steku, moraju imati i odgovarajuću čvrstinu, ali istovremeno moraju biti i dovoljno lagane. Jako je važno i da budu otporne na koroziju.

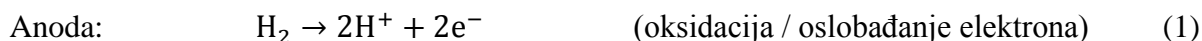
Kako bi se snizili troškovi izrade gorivnih ćelija, ploče se moraju praviti od jeftinih materijala pri čemu ti materijali moraju biti pogodni i za masovnu proizvodnju i obradu. Uglavnom se koriste dva tipa materijala za bipolarne ploče PEM gorivnih ćelija: grafitni (kompozitni) i metalni materijali. Kako su bipolarne ploče izložene korozivnom okruženju ($pH=2-3$ i temperatura oko 60-80°C), tipični metalni materijali kao što su aluminijum, čelik, titanijum i nikl, korodirali bi u ovakvom okruženju, a rastvoreni joni metala difundovali kroz membranu čime bi smanjili njenu jonsku provodljivost i životni vek gorivne ćelije. Pored ovoga, korozioni sloj na bipolarnim pločama povećao bi električnu otpornost. Zbog ovoga, metalne ploče moraju biti adekvatno obložene nekorodirajućim elektroprovodnim slojem, kao što je sloj grafita ili dijamantskog ugljenika ili provodnog polimera ili nekog plemenitog metala. S druge strane, grafitne kompozitne bipolarne ploče prave se od termo-plastike (polipropilena, polietilena) ili od termo-smola (fenola, epoksi ili vinil estara) sa filerima (kao što su ugljenični/grafitni prah, karbon-crno tj. čađ ili koks-grafit). Velika prednost grafitnih ploča u odnosu na metalne je ta što su one hemijski stabilne u ćelijskom radnom okruženju. Međutim, krhkost i glomaznost grafitnih ploča u odnosu na metalne (debljina je minimum 2 mm dok metalne mogu biti i tanje od 1 mm) su njihove velike mane.

2.4.2. Oksido-redukcione reakcije u PEM gorivnim ćelijama

Elektrohemijske reakcije odigravaju se na površini katalizatora, između gasno difuzionog sloja (GDL) i membrane. Gasoviti vodonik (H₂) koji se dovodi na jednu stranu membrane (anodnu) prolazi

kroz GDL do katalizatora gde se oksiduje i nastaju protoni (H^+) i elektroni (e^-). Protoni putuju kroz membranu (propusnu samo za protone), a elektroni prvo kroz GDL, a zatim kroz strujni kolektor i potrošač (gde obavljaju koristan rad) i nastavljaju ka katodnoj strani membrane. Gasoviti kiseonik (O_2) koji se dovodi na drugu stranu membrane (katodnu) prolazi kroz GDL do katalizatora gde se vezuje za protone koji su prošli kroz membranu i elektrone. Kao rezultat ove elektrohemijske reakcije nastaje voda koja napušta ćeliju zajedno sa viškom dovedenog kiseonika (slika 3). Kao krajnji rezultat rada gorivne ćelije je protok elektrona tj. struja kroz spoljašnje električno kolo, toplota i voda.

Vodonična strana gorivne ćelije je negativna (anoda) i na njoj se odvija reakcija oksidacije vodonika (eng. Hydrogen Oxidation Reaction, HOR), dok je kiseonična strana pozitivna (katoda) i na njoj dolazi do redukcije kiseonika (eng. Oxygen Reduction Reaction, ORR). Iako su elektrohemijske reakcije u gorivnim ćelijama prostorno odvojene, one se odigravaju istovremeno [37]:



2.4.2.1. Ćelijski potencijal

Ukupna hemijska reakcija u gorivnim ćelijama je egzotermna, tako da pored nastajanja električne energije dolazi i do oslobađanja toplote ($286,02 \text{ kJ mol}^{-1}$). Oslobođena toplota tj. entalpija reakcije sagorevanja vodonika naziva se još i toplotna vrednost vodonika (hydrogen's heating value, HHV). Deo entalpije reakcije koji se pretvara u električnu energiju u gorivnim ćelijama odgovara Gibsovoj slobodnoj energiji, ΔG [37]:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (4)$$

Na sobnoj tempetaruri (25°C) od ukupno $286,02 \text{ kJ mol}^{-1}$ raspoložive energije, deo od $237,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ može se pretvoriti u električnu energiju, a preostali deo ($48,68 \text{ kJ mol}^{-1}$) pretvara se u toplotu.

Teorijski potencijal gorivne ćelije možemo izračunati iz jednačine Gibsove slobodne energije:

$$E = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = \frac{-237,340 \text{ J mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1,23 \text{ V} \quad (5)$$

gde je n broj elektrona koji učestvuju u reakciji ($n=2$), a F Faradejeva konstanta (96485 C mol^{-1}). Dakle, na 25°C i atmosferskom pritisku teorijska vrednost (vodonik/kiseonik) potencijalne energije gorivne ćelije je $1,23\text{V}$. Ćelijski potencijal je funkcija temperature i pritiska i predstavljen je sledećom jednačinom:

$$E_{T,p} = -\left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{0,5}}{a_{H_2O}} \right] \quad (6)$$

gde su sa a predstavljene aktivnosti ili parcijalni pritisci reaktanata (H_2 i O_2) odnosno produkta (H_2O , na atmosferskom pritisku a_{H_2O} je 1). U tabeli 7 prikazane su teorijske vrednosti ćelijskog potencijala na različitim temperaturama i pritiscima.

Tabela 7. Teorijske vrednosti ćelijskog potencijala na različitim temperaturama i pritiscima

T (K)	1 atm.	200 kPa	300 kPa
298,15	1,230	1,243	1,251
333,15	1,200	1,215	1,223
353,15	1,184	1,200	1,209

2.4.2.2. Efikasnost PEM gorivnih ćelija

Efikasnost bilo kog uređaja računa se kao odnos korisne izlazne i ulazne energije. U slučaju gorivnih ćelija, korisna izlazna energija jednaka je proizvedenoj električnoj energiji, a ulazna energija je entalpija vodonika i to HHV vodonika. HHV vodonika (higher heating value - viša toplotna vrednost) je maksimalna vrednost enegije koja može da se oslobodi pri sagorevanju 1 mola vodonika pri atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi. Pod pretpostavkom da se celokupna Gibsova slobodna energija može pretvoriti u električnu energiju, maksimalna moguća (teorijska) efikasnost gorivne ćelije dobija se kao odnos Gibsove slobodne energije i HHV vodonika:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H_{HHV}} = \frac{237,34}{286,02} = 83\% \quad (7)$$

Za izražavanje efikasnosti gorivne ćelije može se koristiti i LHV vodonika. LHV vodonika (lower heating value - niža toplotna vrednost) je količina toplote koja se oslobodi pri sagorevanju vodonika sa primesama kiseonika (ili vazduha) i ona iznosi $241,98 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kao proizvod dobija se gasoviti H_2O , a entalpija oksido-redukcionne reakcije je tada $228,75 \text{ kJ mol}^{-1}$. Izražavanje efikasnosti na ovaj način je praktično zbog poređenja efikasnosti gorivnih ćelija sa efikasnošću motora sa unutrašnjim sagorevanjem čija se efikasnost računa na osnovu LHV goriva [37]. U tom slučaju maksimalna teorijska vrednost efikasnosti gorivne ćelije iznosi:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H_{LHV}} = \frac{228,75}{241,98} = 94,5\% \quad (8)$$

Realna efikasnost gorivne ćelije može se dobiti iz odnosa napona gorivne ćelije (V_{cell}) i teorijskog (idealnog, V_{ideal}) napona gorivne ćelije. Idealni napon gorivne ćelije, koja radi u uslovima čistog vodonika i kiseonika, na sobnoj temperaturi i pritisku od 1 atm je 1,230 V (tabela 7), pa će realna efikasnost ćelije tada biti:

$$\eta = 0,83 \cdot \frac{V_{cell}}{E_{T,p}} = \frac{0,83 \cdot V_{cell}}{1,230} = 0,675 \cdot V_{cell} \quad (9)$$

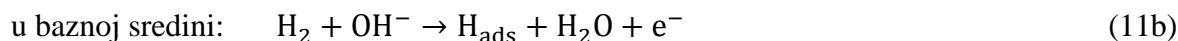
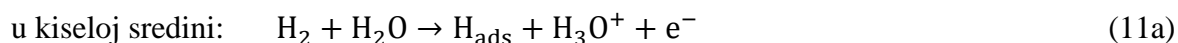
2.4.2.3. Anodna reakcija u PEM gorivnim ćelijama

Anodna reakcija u PEM gorivnim ćelijama predstavlja reakciju oksidacije vodonika, HOR. Mehanizam HOR reakcije na površini platine opisuje se kao kombinacije dva od tri osnovna koraka: disocijativne adsorpcije H_2 , disocijativne jonizacije H_2 i oksidacione desorpcije adsorbovanog vodoničnog jona (H_{ads}) [38,39]:

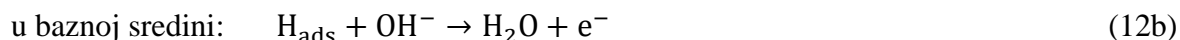
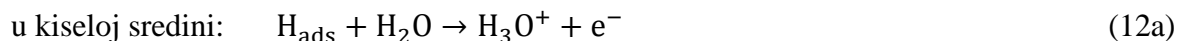
- Reakcija Tafela (disocijativna adsorpcija H_2):



- Reakcija Hejrovskog (disocijativna jonizacija H_2):



- Reakcija Folmera (oksidaciona desorpcija H_{ads}):



Da li će se HOR odigravati kroz Tafel-Folmerov ili Hejrovski-Folmerov mehanizam zavisi od niza faktora. Na primer, za slučaj korišćenja platinskog katalizatora u kiseloj sredini, reakcija oksidacije vodonika na platini odigravaće se kroz Tafel-Folmerov mehanizam.

2.4.3. Anodni katalizatori za PEM gorivne ćelije

Katalizatori u PEM gorivnim ćelijama moraju biti od plemenitih metala kako bi se postigla dobra hemijska kinetika u uslovima rada gorivne ćelije na niskim temperaturama. S obzirom da su plemeniti metali prilično skupi i da cena katalizatora čini čak 40-50% ukupne cene gorivne ćelije, teži se da se oni delimično ili potpuno zamene jeftinijim materijalima.

Najčešće korišćeni katalizator u PEM gorivnim ćelijama je platina na ugljeniku (Pt/C). Kako bi smanjili pad potencijala izazvanog transportom protona i gasovitih reaktanata kroz elektrokatalitički sloj, sloj katalizatora mora biti što tanji. U isto vreme aktivna površina metala za odigravanje elektrodnih reakcija mora biti što veća, što se postiže usitnjavanjem metalnih čestica. Oba ova zahteva zadovoljva Pt/C katalizator. Prve količine platinskog katalizatora koje su se koristile za elektrode u gorivnim ćelijama bile su prilično velike, oko 28 mg platine po cm^2 elektrode [29]. Kasnih devedesetih godina XX veka količine su znatno redukovane na oko 0,3-0,4 $mg_{Pt} cm^{-2}$ [37]. Međutim, količine platine koje se koriste u PEM gorivnim ćelijama i dalje su velike i ekonomski neisplative (pre svega zbog visoke cene platine izazvane nestašicom ovog metala [41]).

2.4.3.1. Trovanje anodnih katalizatora ugljen-monoksidom

Idealno gorivo za PEM gorivne ćelije je čist gasoviti vodonik, međutim njegova komercijalna proizvodnja je i dalje prilično skupa i zato se koriste ekonomičnija goriva. Najčešće korišćeno gorivo za PEM gorivne ćelije dobija se reformisanjem ugljovodonika (prirodnog gasa, metanola) vodenom parom. Reformisanjem se dobija smeša gasova (reformat) koja sadrži oko 30-75% vodonika [42,43], 25% ugljen-dioksida, 1-2% ugljen-monoksida (% izraženi po zapremini) i deo neizreagovanih ugljovodonika [44,45]. Koristeći proces selektivne oksidacije, moguće je smanjiti koncentraciju CO na 2-100 ppm, ali će čak i ova koncentracija ozbiljno uticati na performanse PEM gorivnih ćelija, posebno na radnim temperaturama $< 80^\circ C$. Pri reformisanju ugljovodonici (najčešće CH_4) reaguju sa vodenom parom i nastaje CO [24]:



Dobijena smeša sadrži značajne količine CO koji dalje reaguje sa vodom gradeći ugljen-dioksid:



Ugljen-monoksid se lako adsorbuje na površini platine [46–48] i na taj način smanjuje broj aktivnih mesta za adsorpciju i oksidaciju vodonika [49]. Mehanizam se može predstaviti na sledeći način [50]:

- Disocijativna hemisorpcija:



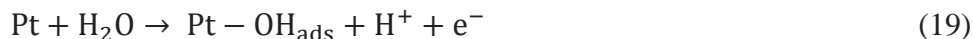
- Reakcija elektro-oksidacije:



Fenomen uticaja CO na reakciju oksidacije vodonika (HOR) i performanse PEM gorivne ćelije, u literaturi se može naći pod nazivom *trovanje ugljen-monoksidom*. Dokazano je i da minimalne količine od svega 10 ppm CO u gorivu [51,52] potpuno pokrivaju površinu Pt katalizatora i umanjuju performanse gorivne ćelije [48,53].

Ugljen-dioksid, CO₂ se smatra inertnim gasom za HOR reakcije, međutim jedan njegov manji deo se reverzibilno reakcijom voda/gas (jednačina 14, eng. reverse water gas shift reaction) pretvara u CO i time postaje otrov [54]. Kako je koncentracija CO₂ oko 25% [55] deo koji se prevodi u CO je veoma mali ali ipak uporediv sa koncentracijom koja se direktno emituje u procesu rada gorivne ćelije (oko 10-100 ppm) [56]. Tako da i potpuno uklanjanje CO iz reformata, a ne uklanjanje CO₂, neće dati performanse PEM gorivne ćelije uporedive sa performansama ćelija koje su „hranjene“ čistim vodonikom.

Eliminacija adsorbovanog ugljen-monoksida, u gorivnim ćelijama koje koriste Pt-katalizatore, može se prikazati sledećim reakcijama:

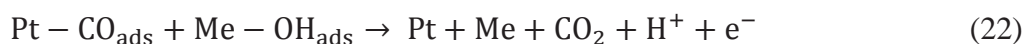
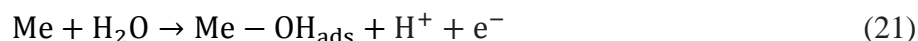


Eliminacija CO je moguća samo pri visokim potencijalima, pa je reakcija (19) moguća na potencijalima većim od 0,5 V vs. RHE, dok reakcija (20) na potencijalima većim od 0,6 V vs. RHE.

2.4.3.2. CO-tolerantni anodni katalizatori

Postoje strategije i metode kojima se može dobiti vrlo čist vodonik, koje uključuju korišćenje naprednih tehnologija i vrlo skupe opreme, ali to podrazumeva i povećanje troškova. Zato je jako veliki broj istraživanja usmeren ka pronalaženju CO tolerantnih anodnih katalizatora, umesto dobijanja „čistog“ goriva. Najčešće se Pt legira sa drugim metalom (binarni katalizatori) ili sa više metala (tercijalni ili kvarteralni katalizatori) koji su tolerantniji na prisustvo CO u gorivu od same platine.

Metal (Me) koji se dodaje platini mora graditi hidroksi-vrste (Me – OH_{ads}) na potencijalima nižim nego sama Pt [57,58]. Hidroksi-vrste biće izvor kiseonika za oksidaciju adsorbovanog CO (CO_{ads}) na platini:



Na ovaj način aktivna mesta na platini se regenerišu i postaju slobodna za odvijanje HOR reakcije [59]. Pojedini autori smatraju da metali koji se dodaju platini moraju imati malu energiju aktivacije za disocijaciju vode (H₂O) i za reakciju CO_{ads} + OH_{ads} → COOH_{ads} [60].

Veliki broj eksperimenata potvrdio je da katalizatori na bazi Pt/Ru imaju znatno veću CO toleranciju pri radu gorivne ćelije na 80°C u odnosu na Pt-katalizatore [61]. Dokazano je da je tolerancija i do 200 ppm CO u gorivu [62]. Gore prikazan mehanizam za oksidacije CO (reakcija 22) je zapravo potvrđen eksperimentalnim podacima dobijenim korišćenjem katalizatora na bazi Pt/Ru [63].

Legiranjem platine rutenijumom umanjuje se stabilnost vezivanja CO na površini katalizatora zbog narušavanja elektronskih svojstava čistog metala (Pt) drugim metalom (Ru) [64]. Takođe, dodatkom rutenijuma platini postiže se suzbijanje reverzibilne reakcije voda/gas (reakcija 14) [56], a time smanjuje i nastajanje nove količine CO (iz CO₂) u gorivu. Zato korišćenje katalizatora na bazi Pt/Ru pokazuju izuzetno veliku toleranciju na prisustvo ugljen-monoksida u gorivu i bolje performanse gorivne ćelije u odnosu na Pt-katalizatore [46,65,66].

Pored Ru, postoji veliki broj ispitivanih CO tolerantnih elektrokatalizatora legiranih sa Pt koji daju znatno bolje performanse gorivnih ćelija u odnosu na Pt-katalizatore:

- a) Binarni katalizatori, PtMe
gde je Me = Mo, Nb, Ta, Sn, Co, Ni, Fe, Cr, Ti, Mn, V, Zr, Pd, Os, Rh [67–74]
- b) Tercijalni katalizatori, PtRuMe
gde je Me = Mo, Nb, Ta, Sn, Co, Ni, Fe, Cr, Ti, Mn, V, Zr, Pd, Os, Rh [67–74]
- c) Kvarteralni katalizatori, PtRuMe₁Me₂
gde su Me₁ = Mo i Me₂ = Nb [68–74]
- d) Katalizatori na bazi Pt i oksida metala:
PtMeO_x, gde je Me = W [75]
i PtRuMeO_x, gde je Me = Sn, W [76,77]
- e) Katalizatori na bazi Pt i kompozitnih materijala, PtRu-H_xMeO₃/C
gde je Me = W, Mo [78]
- f) Katalizatori na bazi Pt i organskih kompleksa [79–81].

2.4.4. Nosači anodnih katalizatora za PEM gorivne ćelije

Nosači katalizatora su materijali koji imaju veliku električnu i toplotnu provodljivost, veliku specifičnu površinu, poroznu strukturu, hemijsku i elektrohemijsku stabilnost, kao i sposobnost interakcije sa česticama katalizatora. Ovi materijali pored toga što moraju obezbediti stabilna mesta za podršku metala, moraju omogućiti i transport mase i elektrona kroz neprekidne porozne kanale [82]. Može se reći da nosači katalizatora igraju kritičnu ulogu u performansama i izdržljivosti PEM gorivnih ćelija.

Važna osobina ovih materijala je otpornost na koroziju, jer bi korozija nosača ubrzala razgradnju elektrokatalizatora [83–85]. Korozija nosača oštećuje mesta za ugradnju metala i na taj način smanjuje interakciju između čestica nosača i nanočestica metala, a time dovodi i do rastvaranja, aglomeracije i/ili odvajanja nanočestica metala [86–88].

2.4.4.1. Ugljenični nosači anodnih katalizatora

Najčešće korišćeni nosač katalizatora za PEM gorivne ćelije je ugljenik. Ugljenik ima veliku električnu provodljivost, relativno veliku hemijsku i elektrohemijsku stabilnost, veliku specifičnu površinu i poroznost, kao i pristupačnu cenu. Međutim, teški radni uslovi PEM gorivne ćelije mogu dovesti do korozije ugljeničnih nosača koja se može opisati sledećom reakcijom:



Snažna korozija izaziva strukturne promene ugljeničnih nosača sa slojem katalizatora i smanjuje broj aktivnih mesta za hemijske reakcije, umanjuje katalitičku aktivnost i prenos mase kroz katalizator. Brojni eksperimenti potvrdili su da tokom rada gorivne ćelije sa katalizatorima na bazi ugljeničnih nosača, dolazi do korozije koja izaziva rastvaranje, aglomeraciju i odvajanje nanočestica metala [87,89,90]. Veliki problem sa korozijom ugljeničnih nosača je što sloj katalizatora postaje hidrofoban i sprečava uklanjanje suvišne vode. U literaturi možemo naći veliki broj najrazličitijih ugljeničnih materijala koji su znatno tolerantiji na koroziju u odnosu na običan ugljenik (eng. carbon black), kao što su: ugljenične nanocevi (1D strukture) [91–94], grafeni (2D strukture) [95–97], nanoporozni ugljenični materijali 3D strukture [98–100], ugljenični nano-kompoziti [101–103], kao i 3D grafeni [104,105]. Grafinizirani ugljenični materijali pokazuju znatno veću stabilnost u odnosu na ugljenične materijale, ali imaju i mnogo manje mesta za depoziciju nanočestica metala. Razvijen je veliki broj metoda kako bi se rešio ovaj problem i obezbedio dovoljan broj mesta za depoziciju nanočestica metala [91,92,106–108].

Pri dužem radu PEM gorivne ćelije, nosači bazirani sa ugljeniku podložni su oksidaciji na katodnoj strani, dok na anodnoj strani ne doprinose otpornosti platinskih nanočestica na trovanje ugljen-monoksidom [109]. Degradacija ugljeničnih nosača smanjuje katalitičku aktivnost katalizatora i time uzrokuje loše performanse PEM gorivnih ćelija [110,111]. Ovo je podstaklo intenzivna istraživanja ka razvoju ne-ugljeničnih nosača katalizatora.

2.4.4.2. Ne-ugljenični nosači anodnih katalizatora

Jako veliki broj istraživanja usmeren je ka razvoju ne-ugljeničnih nosača katalizatora. Opšta svojstva ovih nosača uključuju otpornost na koroziju, potencijalno jake interakcije između nosača i metala, stabilnu ali manje poroznu strukturu, kao i nižu električnu provodljivost (provodni ili poluprovodni materijali). U literaturi možemo videti nosače na bazi oksida: titanijuma (TiO_x) [112–114], volframa (WO_x) [115–120], cerijuma (CeO_x) [121,122], iridijuma (IrO_2) [123], niobijuma (NbO_2) [124], antimona (SnO_2) [125], kao i na bazi karbida [126–130], nitrida [131], borida [132], provodnih polimera [133] i drugih.

Oksidi volframa se obično nalaze u svojim stehiometrijskim oblicima, WO_3 i WO_2 , i u nestehiometrijskom obliku WO_x (gde je $2 < x < 3$). Ovi oksidi su nerastvorni u hladnoj i vrućoj vodi, dok je WO_3 nerastvoran i u kiselinama [134], a WO_2 rastvoran i u kiselinama i u bazama [135]. S obzirom da je volfram-oksidi poluprovodnik (2,6 - 2,8 eV [136]), on se najčešće meša sa ugljenikom kako bi mogao da se koristi kao nosač katalizatora za gorivne ćelije. Shen and Tseung [137] zaključili su da su Pt- WO_3 elektrode vrlo aktivne za oksidaciju otrova kao što je CO. Pokazali su da voda adsorbovana na WO_3 inteaguje sa CO_{ads} adsorbovanim na Pt. Shukla sa saradnicima [138], kao i Jayaraman sa saradnicima [116], zaključili su da tokom ovog procesa volfram menja oksidaciono stanje iz +6 u +5 i oslobađa kiseonik potreban za oksidaciju adsorbovanog CO. Ispitivanjem Pt- WO_x katalizatora, Micoud i saradnici [139] zaključili su da je visoka tolerancija na CO povezana sa stvaranjem metal-oksidnog filma (koji delimično pokriva Pt nanočestice) i nastajanja W-OH grupe nakon ubacivanja H^+ na nižim elektrodnim potencijalima. Dokazano je da je elektrokatalitička aktivnost Pt- WO_x katalizatora znatno veća u odnosu na aktivnost komercijalno dostupnih Pt/C katalizatora.

Volfram-oksidi kao mešoviti protonsko-elektronski provodnik, ima sposobnost skladištenja vodonika, pa se zato može koristiti kao elektroda za gorivne ćelije, ali i kao elektroda za baterije [140] i superkondenzatore [141]. Kada se volfram-oksidi koristi kao katalizator u sistemu za proizvodnju struje i do njega dovodi vodonik (stalni dotok goriva), sistem će imati ulogu gorivne ćelije. Kada dovod

vodonika prestane, sistem će i dalje proizvoditi struju na račun uskladištenog vodonika u rešetci volfram-oksida i tada će sistem imati ulogu baterije [142].

Karbidi volframa su termički stabilna i hemijski inertna jedinjenja sa širokom primenom u industriji. Poznato je da volfram-karbid ima dobru električnu provodljivost (10^5 S cm^{-1} za WC na 20°C) i veliku stabilnost u rastvorima kiselina [143]. Volfram-karbid se javlja u više faza od kojih su najčešća: volfram-monokarbid (WC) i volfram-subkarbid (W_2C), pri čemu je W_2C elektrohemijski i termički manje stabilan na temperaturama ispod 900°C . Zbog svojih hemijskih i fizičkih osobina, volfram-karbid bi mogao da se koristi i kao elektrokatalizator i kao nosač katalizatora za gorivne ćelije. Oksidacija volfram-karbida počinje na oko 600°C [144], što je znatno veća temperatura od radne temperature PEM gorivnih ćelija. Još jedna velika prednost za korišćenje karbida volframa u gorivnim ćelijama je i ta što pokazuju veliku toleranciju na katalitičke otrove kao što je CO [145]. Katalizatori dobijeni nanošenjem Pt na mezoporoznom WC nosaču pokazuju znatno veću aktivnost u odnosu na komercijalne katalizatore. Dokazan je sinergijski efekat između volfram-karbida i platine, kao i stvaranje jake Pt-WC veze [146], što dodatno dovodi do povećanja katalitičke aktivnosti Pt/WC katalizatora [147].

Volfram-karbidi dobijeni tradicionalnim metalurškim metodama imaju malu aktivnu površinu (kao posledica izuzetno velike gustine, 15.72 g cm^{-3} [148]) što predstavlja veliki nedostatak za njihovu primenu kao nosača katalizatora za gorivne ćelije. Veće aktivne površine dobijaju se sintetisanjem mezoporoznih volfram-karbida sa specifičnim površinama preko $90 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ [149].

Metal-karbon-oksidi hibridi su nano kompoziti koji u ulozi nosača katalizatora za PEM gorivne ćelije pokazuju znatnu prednost u odnosu na čist ugljenik ili čiste okside i karbide metala. Pojedinačne prednosti svakog od nosača (ugljenika, oksida i karbida metala) sabrane u jednu celinu daju karakteristike novog, znatno poboljšanog nosača. Znamo da: *i*) oksidi i karbidi metala su stabilniji od ugljenika i mogu zaštititi ugljenične materijale od korozije [150], *ii*) takođe, oksidi i karbidi metala jakom interakcijom (koja postoji između njih i nanočestica metala) mogu stabilisati nanočestice metala [151,152], *iii*) metalni oksidi su uglavnom hidrofilni i mogu pomoći pri regulaciji vode u gorivnim ćelijama [153], *iv*) ugljenik ima jako veliku poroznost, visoku provodljivost i veliku aktivnu površinu [154,155].

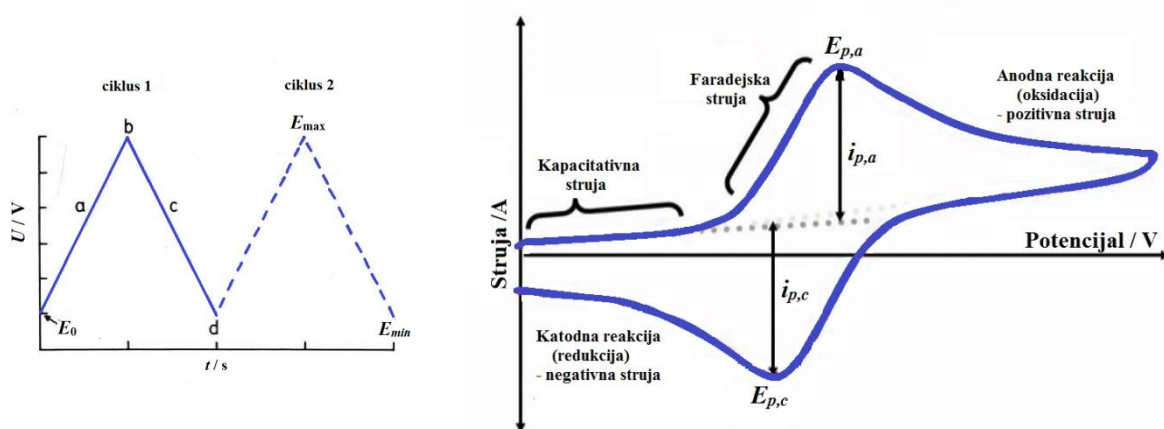
Razvoj metal-karbon-oksidnih hibrida je još uvek u početnoj fazi. Jedan takav primer je indijum-kalaj-oksidi (ITO) ravnomerno nanosen po grafenu [152]. Dokazano je da uniformno nanešene nanočestice ITO na grafenu olakšavaju depoziciju Pt nanočestica. Nanočestice platine ugrađuju se u međuprostor, tj mesto dodira ITO i grafena. U sklopu ove posebne nano-strukture Pt nanočestice direktno kontaktiraju sa ugljeničnim nosačem (grafenom) i sa oksidom metala (ITO). Na ovom primeru se može videti da postoji jaka interakcija između nanočestica Pt i oksida metala, efikasna zaštita ugljeničnog nosača od korozije (kao posledica prisustva oksida metala) i dugoročna provodljivost (izazvana prisustvom ugljenika), što dovodi do pojačane aktivnosti i dugotrajnosti katalizatora. Međutim, grafeni (2D strukture) iako su dobri provodnici oni imaju manju poroznost što može usporiti protok mase i elektrona kroz katalizator [156]. Jedan od načina da se ovaj problem reši jeste *in situ* karbonizacija oksida metala, a zatim nanošenje platinskih nanočestica na dobijeni hibridni nosač [157,158]. Nosači dobijeni karbonizacijom pokazali su vrlo sličnu elektrohemijski aktivnu površinu (nešto manju od $80 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) površini Pt/C katalizatora ($81,54 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$) [82]. Ovaj koncept mogao bi pružiti novi pristup u razvoju alternativnih, poboljšanih nosača katalizatora za gorivne ćelije.

2.5. Elektrohemijska analiza anodnih katalizatora

Katalizatori za gorivne ćelije zahtevaju detaljnu analizu, počevši od analize njihovog sastava, strukture, morfologije i površinskih osobina, do elektrohemijskih analiza za ispitivanje katalitičkih aktivnosti za HOR (i ORR) reakcije. Postoji niz elektrohemijskih analiza kojima se ispituju katalizatori za PEM gorivne ćelije: *i) ex-situ* analize u koje spadaju ciklična voltometrija, voltometrija na rotirajućoj disk elektrodi (RDE) i elektrohemijska analiza katalizatora u polućeliji (eng. half cell); i *ii) in-situ* analize u koje spada strujno-naponska analiza PEM gorivnih ćelija. *Ex-situ* analize su jednostavnije i priprema katalizatora za ove analize je prilično brza. Za cikličnu voltometriju i voltometriju na RDE, katalizator se nanosi u vidu tankog sloja (filma) na radnu elektrodu, a za polućelijsku analizu priprema se polovina MEA sa ispitivanim katalizatorom. Za *in-situ* analize potrebna je složenija priprema koja zahteva pravljenje MEA sa ispitivanim katalizatorom i sklopanje jedinične PEM gorivne ćelije. *In-situ* analizama dobijaju se rezultati koji predstavljaju sumirane doprinose više efekata: elektrodnih reakcija koje se odvijaju na anodi i katodi, provodljivosti i propustljivosti membrane, omskog otpora gasno difuzionog sloja, kao i ostalih efekata koje prate rad PEM gorivne ćelije.

2.5.1. Ciklična voltometrija

Tehnika ciklične voltetrije je jedna od najčešće korišćenih elektroanalitičkih metoda za proučavanje elektroaktivnih vrsta i površina elektroda. Metoda omogućava skeniranje duž širokog opsega potencijala radi redukcije ili oksidacije aktivnih vrsta. Skeniranje se zasniva na linearnoj promeni napona između dve fiksne vrednosti, pri čemu je signal pobude linearni potencijalni sken „trouglastog“ oblika (slika 4, levo).



Slika 4. Šematski prikaz skeniranja potencijala pri snimanju voltamograma (levo) i tipičan ciklovoltamogram (desno)

Skeniranje potencijala (slika 4, levo) počinje od vrednosti E_0 do E_{max} tj. tačke b (što predstavlja anodni sken, a), a zatim se potencijal reverzibilno vraća (katodni sken, c) na potencijal E_{min} (tačka d). Skeniranje od E_0 preko tačke b do tačke d predstavlja jedan ciklus (drugi ciklus na slici prikazan je isprekidanom linijom). Ciklusi se mogu ponavljati željeni broj puta. Brzina skeniranja odražava se nagibom kao napon po jedinici vremena ($V s^{-1}$). Skeniranjem potencijala kao odgovor dobija se struja radne elektrode. Prikaz dobijene struje (vertikalna osa) u zavisnosti od potencijala (horizontalna osa) naziva se ciklični voltamogram ili ciklovoltamogram (slika 4, desno).

Zavisnost struje od potencijala opisuje se sledećom jednačinom [159]:

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x \neq 0} \quad (24)$$

gde je i izmerena struja (A), n broj razmenjenih elektrona, A površina elektrode (cm^2), D difuzioni koeficijent ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C koncentracija elektroaktivnih vrsta (mol cm^{-3}) i x rastojanje između elektroaktivnih vrsta i elektrode (cm). Vidimo da struja direktno zavisi od koncentracionog gradijenta elektroaktivnih vrsta.

Na početku merenja, pri direktnoj polarizaciji u anodnom smeru (slika 4, desno), kada je koncentracioni gradijent približno jednak nuli, struja pokazuje zanemarljivu vrednost (kapacitativna struja). Porastom koncentracionog gradijenta, usled oksidacije redukovanih elektroaktivnih vrsta, dolazi do porasta jačine struje (Faradejska struja). Struja raste sve dok koncentracioni gradijent ne dostigne svoj maksimum i tada se uočava pik na ciklovoltamogramu ($i_{p,a}$, $E_{p,a}$). Nakon ove tačke struja počinje da opada usled smanjenja koncentracionog gradijenta izazvanog iscrpljivanjem elektroaktivnih vrsta u blizini elektrode. Nakon promene smera skeniranja u katodnom smeru, dolazi do redukcije oksidovanih elektroaktivnih vrsta što dovodi do povećanja koncentracionog gradijenta a samim tim i povećanja struje. Struja i u ovom smeru skeniranja dostiže svoj maksimum tj. pik ($i_{p,c}$, $E_{p,c}$), nakon čega struja ponovo počinje da opada. Maksimalna struja i_p za reverzibilni sistem prikazuje se Randles-Seveik-ovom jednačinom [159,160]:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (25)$$

gde je i_p maksimalna struja (A), n broj razmenjenih elektrona, A površina elektrode (cm^2), D difuzioni koeficijent ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C koncentracija elektroaktivnih vrsta (mol cm^{-3}) i v brzina polarizacije (V s^{-1}). Možemo videti da maksimalna struja direktno zavisi od koncentracije elektroaktivnih vrsta ali i brzine polarizacije.

Na osnovu ciklovoltamograma možemo dobiti informacije o reakcijama koje se dešavaju na površini radne elektrode, npr. o oksidaciji ili redukciji nekih vrsta na površini elektrode. U slučaju katalitički aktivnih materijala, iz cikličnog voltamograma možemo dobiti informacije o adsorpciji i desorpciji vodoničnog sloja sa površine elektrode. S obzirom da je adsorpcioni/desorpcioni proces nefaradejski, on će zavisi od zadate brzine promene napona. Ovaj stupanj je analogan punjenju kondenzatora pa se struja koja mu odgovara naziva kapacitativna struja [161,162]:

$$i_c = \left(\frac{E_i}{R_e} - v C_{dl} \right) \frac{-t}{R_e C_{dl}} + v C_{dl} \quad (26)$$

U jednačini (26) E_i je primenjeni početni (inicijalni) potencijal, C_{dl} je kapacitet dvojnog električnog sloja, R_e otpor elektrolita, a t vreme. Eksponencijalni član ove jednačine se sa vremenom vrlo brzo gubi (zbog male vremenske konstante $R_e C_{dl}$), pa je kapacitativna struja srazmerna brzini polarizacije. Vidimo da je kapacitativna struja srazmerna prvom stepenu brzine polarizacije, a maksimalna struja (faradejskog procesa) prema jednačini (25) srazmerna drugom korenu brzine polarizacije. Pošto produkti adsorpcionog procesa ostaju vezani za elektrodu, pri obrtanju smera polarizacije proces se odvija na isti način u suprotnom smeru, pa su odgovarajuća katodna i anodna struja simetrične. Ako se tokom procesa deo produkata adsorbuje, a drugi direktno odlazi u rastvor, ciklovoltamogram će pokazivati adsorpcioni predtalas (predpik). Dakle, adsorpcioni predpik nastaje usled "podpotencijalne depozicije" produkata (eng. under potential deposition, UPD) [161,162].

2.5.2. Metoda rotirajućeg diska

Rotirajuća disk elektroda (RDE) je elektroda u obliku diska ugrađena u „štap“ napravljen od izolacionog materijala. Disk elektroda može biti napravljena od najrazličitijih materijala, a najčešće je od čiste platine, zlata ili staklastog ugljenika (slika 5), dok je izolacioni štap od teflona ili epoksi smole. Štap je direktno (preko ugljeničnih četkica) pričvršćen za rotator elektromotora koji omogućava rotaciju diska (elektrode) željenom frekvencijom f (broj obrtaja po sekundi). Mnogo češće se brzina rotacije prikazuje u vidu ugaone brzine: $\omega = 2\pi f$ (s^{-1}).

Pored ciklične voltametrije za proučavanje elektrohemijjskih sistema, odnosno mehanizama elektrodnih reakcija i adsorbovanih vrsta, kao i za *in vivo* anize [160], koristi se i metoda linearne promene potencijala (eng. Linear Sweep Voltammetry, LSV). Metoda se primenjuje za proučavanje elektrodnih materijala uz korišćenje rotirajuće disk elektrode. Rotacijom elektrode omogućeno je uređeno kretanje elektrolita u prielektrodnom sloju i potpuno ravnomeran dotok mase po čitavoj površini elektrode. Rotacijom umanjuje se uticaj prenosa mase kroz elektrolit i omogućava izračunavanje kinetičkih parametara pri sporom prenosu elektrona u uslovima mešovite kinetike [162]. LSV metoda predstavlja linearnu promenu potencijala sa vremenom, uz rotaciju RDE, a kao rezultat dobija se struja elektrode u funkciji zadatog potencijala.

Mešanje tečnosti, pri rotaciji disk elektrode, utiče na debljinu difuzionog sloja što se može videti i iz sledeće jednačine:

$$\delta = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (27)$$

gde je ν kinetička viskoznost (količnik viskoznosti i gustine), a ω ugaona frekvencija. Ako ovaj izraz ubacimo u izraz za graničnu difuzionu struju koja je izvedena iz Batler-Folmerove jednačine, dobićemo sledeću jednačinu:

$$i_l = nFAD \frac{C^*}{\delta} = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C^* \quad (28)$$

gde je i_l granična difuziona struja za slučaj kada su prenos mase i elektrona spori stupnjevi, a C^* koncentracija date vrste u dubini elektrolita. Iz jednačine proizilazi da granična difuziona struja direktno zavisi od brzine rotacije elektrode. Dakle, povećanjem brzine rotacije elektrode smanjuje se debljina difuzionog sloja a povećava granična difuziona struja i proširuje Tafelovska oblast potencijala. Teorijski, kada bi beskonačnom brzinom rotirali elektrodu, dobili bi $\delta = 0$ i struja ne bi više zavisila od sporosti prenosa mase, već samo od sporosti prenosa elektrona. Ne-granična struja može se prikazati sledećim izrazom:

$$i = 0,62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C^* - C_{x=0}) \quad (29)$$

gde je $C_{x=0}$ koncentracija date vrste u blizini elektrode [161]. Kombinovanjem jednačina (28) i (29) za reakciju $O + ne \leftrightarrow R$, dobićemo izraze za katodnu i anodnu struju:

$$i_c = i_{l,c} \left(\frac{C_O^* - C_O(x=0)}{C_O^*} \right) \quad (30a)$$

$$i_a = i_{l,a} \left(\frac{C_R^* - C_R(x=0)}{C_R^*} \right) \quad (30b)$$

Brzina elektrodne reakcije data je izrazom:

$$i = nF(k_a C_R - k_c C_O) \quad (31)$$



Slika 5. RDE elektrode od: zlata (Au), staklastog ugljenika (CG) i platine (Pt)

Struja, preko konstanti brzine (k_a i k_c), zavisi od potencijala. Pri beskonačnoj brznoj rotaciji elektrode ($\omega = \infty$) debljina difuzionog sloja jednaka je nuli, pa nema razlike između koncentracije na površini i u dubini elektrolita:

$$i_\infty = nF(k_a C_R^* - k_c C_O^*) \quad (32)$$

Struja u ovom slučaju je ograničena isključivo sporošću prenosa elektrona. Povezivanjem jednačina (30b) i (31), dobija se izraz za struju kvazireverzibilne jednostepene reakciju u kojoj prenos mase i elektrona određuju kinetiku:

$$i = nFAk_a C_R^* \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \quad (33)$$

Preuređivanjem jednačine (33) dobija se Koutecky-Levich-eva jednačina [160,161]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{l,a}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0,62nFAD_R^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_R^*} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot \omega^{1/2}} \quad (34)$$

gde je i_k kinetička struja, odnosno struja u odsustvu ograničenja prenosa mase:

$$i_k = nFAk_a C_R^* \quad (35)$$

Ukoliko grafički prikazemo zavisnost i^{-1} od $\omega^{-1/2}$ (slika 6), dobićemo pravu iz koje možemo očitati vrednost kinetičke gustine struje za $\omega^{-1/2} = 0$. Određivanjem i_k za različite vrednosti napona ($E_1, E_2 \dots$) moguće je odrediti kinetičke parametre k_c i n . Kinetičku struju možemo direktno izračunati iz izraza koji dobijamo preuređivanjem Koutecky-Levich-eva jednačine [163]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} \Leftrightarrow i_k = \frac{i_l i}{i_l - i} \quad (36)$$

Iz kinetičke struje, možemo izračunati specifičnu aktivnost (SA) kao odnos kinetičke struje i realne aktivne površine ($A \text{ cm}_p^{-2}$) [164]:

$$SA = \frac{i_k}{ESA} \quad (37)$$

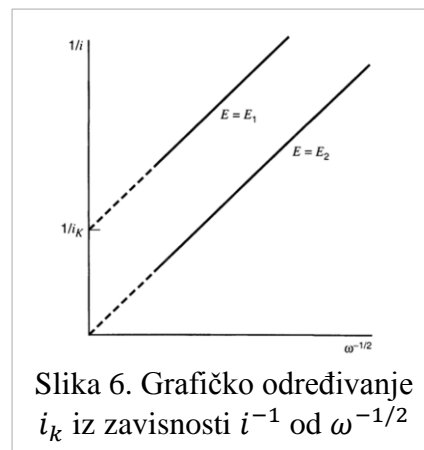
ESA je elektrohemijski aktivna površina (eng. electrochemical surface area) koja se za katalizatore na bazi platine, može odrediti iz adsorpcionog/desorpcionog pika vodonika ili oksidacionog pika adsorbovanog monosloja ugljen-monoksida (CO_{ads}):

$$ESA = \frac{Q}{q} \quad (38)$$

Q je količina naelektrisanja (izražena u kulonima, C) dobijena iz ciklovoltamograma (površina adsorpcionog/desorpcionog pika vodonika ili oksidacionog CO_{ads} pika), a q je količina naelektrisanja koja odgovara monosloju nataloženog metala. Količina naelektrisanja potrebnog za desorpciju monosloja vodonika sa površine platine (q_{H_2}) je $210 \mu\text{C cm}^{-2}$, dok je količina naelektrisanja potrebnog za uklanjanje monosloja adsorbovanog CO sa površine platine (q_{CO}) $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ [165].

Ako je poznata količina katalizatora nanosena po površini elektrode, iz vrednosti i_k možemo odrediti i specifičnu masenu aktivnost, i_m [163]:

$$i_m = \frac{i_k}{L} \quad (39)$$



Slika 6. Grafičko određivanje i_k iz zavisnosti i^{-1} od $\omega^{-1/2}$

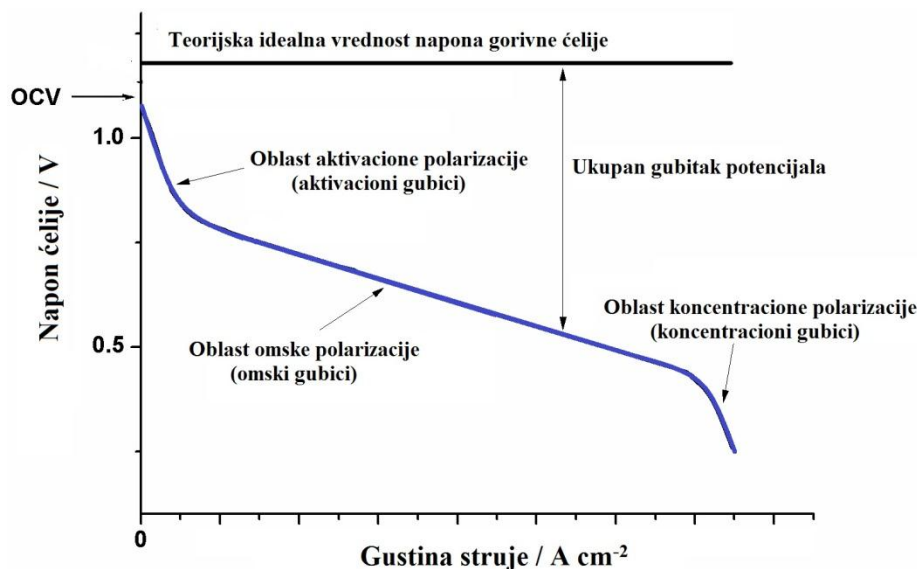
U jednačini (39) L je količina katalizatora raspoređena po geometrijskoj površini elektrode (mg cm^{-2}). Masena aktivnost se izražava u $\text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ili $\text{A mg}_{\text{metala}}^{-1}$ koji ulazi u sastav analiziranog katalizatora. Kako bi dobro procenili masenu aktivnost, potrebno je da se katalizator nanese u vrlo tankom sloju na elektrodi kako bi se izbegla difuziona otpornost [166].

2.5.3. Polarizaciona kriva PEM gorivnih ćelija

Pri radu gorivne ćelije, realna efikasnost koja se postiže je za 30-40% niža od teorijski dobijene vrednosti zbog pada potencijala u samoj gorivnoj ćeliji. Potencijal gorivne ćelije (E) umanjuje se za vrednosti gubitaka izazvanih padom potencijala na anodi, katodi i u elektrolitu:

$$E = E_r - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{ohm} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} \quad (40)$$

U jednačini (40) E_r predstavlja termodinamički reverzibilni potencijal, $\eta_{act,a}$ i $\eta_{act,c}$ su padovi napona na anodi i katodi izazvani transportom elektrona (aktivacioni gubici), η_{ohm} je omski pad potencijala u ćeliji (omski gubici), a $\eta_{conc,a}$ i $\eta_{conc,c}$ su padovi potencijala na anodi i katodi izazvani transportom mase (koncentracioni gubici). Za gubitke potencijala češće se koristi termin polarizacija. Tipična potencijalna kriva koja predstavlja zavisnost potencijala ćelije od gustine struje, prikazana je slici 7.



Slika 7. Idealna i realna strujno-naponska zavisnost gorivne ćelije

Aktivaciona polarizacija je dominantna pri niskim gustinama struje i naglo raste sa povećanjem struje. Ona je prisutna kada je brzina elektrohemijske reakcije na površini elektrode kontrolisana sporom elektrodnom kinetikom. Dakle, može se reći da je aktivaciona polarizacija direktno povezana sa brzinom elektrohemijske reakcije. U slučaju elektrohemijske reakcije sa $\eta_{act} > 50-100$ mV, η_{act} se može opisati Tafelovom jednačinom:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (41)$$

gde je α koeficijent prenosa elektrona, a i_0 struja izmene. Tafelova jednačina se češće prikazuje kao:

$$\eta_{act} = \frac{-2,3 RT}{\alpha nF} \log i_0 + \frac{-2,3 RT}{\alpha nF} \log i = a + b \log i \quad (42)$$

Konstanta b naziva se Tafelov nagib (krive $\eta_{act} = f(\log i)$). Na osnovu jednačine možemo zaključiti da ukoliko je nagib b veliki, povećanje gustine struje usloviće i povećanje aktivacione polarizacije. Zato se teži da se razviju elektrokatalizatori sa malim Tafelovim nagibima za elektrohemijske reakcije.

Omska polarizacija direktno zavisi od jačine struje i povećava se linearno čitavim strujnim opsegom. Ona nastaje usled otpornosti protoka jona u elektrolitu i otpornosti protoka elektrona kroz elektrodu. Omski gubici kroz elektrolit se smanjuju sa smanjivanjem rastojanja između elektroda čime se istovremeno povećava jonska provodljivost elektrolita. Omski gubici se mogu opisati jednačinom:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (43)$$

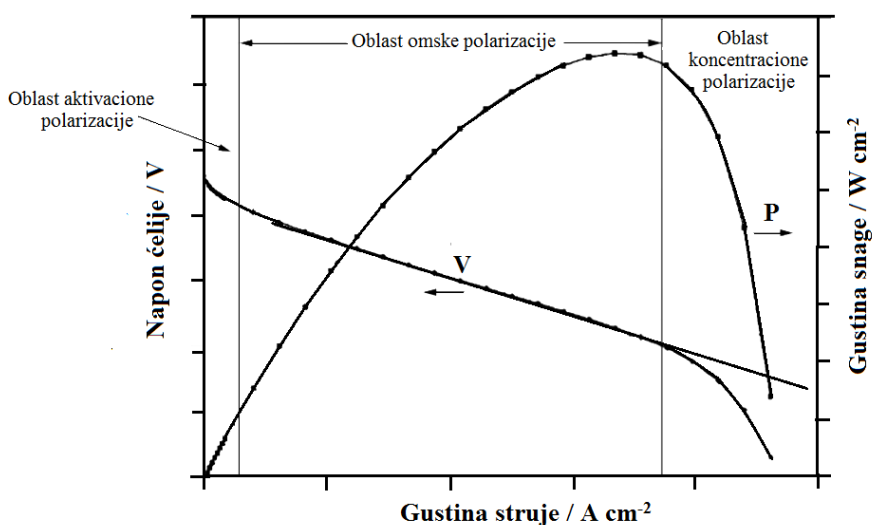
gde je i struja koja protiče kroz ćeliju, a R ukupni otpor ćelije (jonski, elektronski i kontaktni otpor).

Koncentraciona polarizacija javlja se duž čitavog strujnog opsega, ali postaje dominantna pri visokim strujama pri kojima nastaje koncentracioni gradijent u gorivnoj ćeliji. Koncentracionu polarizaciju može izazvati rastvaranje reaktanata i/ili produkata u elektrolitu, zatim spora difuzija gasne faza kroz pore elektroda, kao i difuzija reaktanata i/ili produkata od ili do mesta na kome se odvija elektrohemijska reakcija. Difuzija reaktanata i/ili produkata kroz elektrolit najviše doprinosi koncentracionoj polarizaciji, pa se ova polarizacija može opisati sledećom jednačinom:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_l} \right) \quad (44)$$

Cilj velikog broja istraživanja vezanih za gorivne ćelije je minimalizacija polarizacije, što se postiže modifikovanjem elektroda i elektrokatalizatora, povećanjem provodljivosti elektrolita, smanjivanjem debljina komponenti gorivnih ćelija itd.

Na performanse gorivnih ćelija utiču pre svega radne varijable (temperatura, pritisak, protok gasova, iskorišćenje reaktanata, gustina struje), ali i drugi faktori (nečistoće, životni vek ćelije) koji utiču na veličinu potencijalnih gubitaka. Na slici 8 prikazane su tipične krive zavisnosti napona i gustine snage od gustine struje gorivne ćelije.



Slika 8. Tipične krive zavisnosti napona i gustine snage od gustine struje gorivne ćelije

Na osnovu podataka dobijenih iz ovih krivi mogu se predvideti optimalni uslovi rada gorivne ćelije. Bilo bi logično dizajnirati gorivnu ćeliju koja će raditi pri maksimalnoj gustini snage što se postiže pri vrlo visokim gustinama struje. Međutim, rad ćelije pri visokim gustinama struje

podrazumeva rad na nižim naponima (i sa manjom efikasnošću). Ukoliko bi ćelija radila na maksimumu svoje snage došlo bi do oscilovanja radne struje između većih i manjih vrednosti oko maksimalne vrednosti (koja odgovara piku snage) što bi izazvalo nestabilan rad gorivne ćelije. Zato se u praksi biraju optimalni uslovi rada gorivne ćelije koji odgovaraju nižim vrednostima od maksimalne vrednosti struje i to u tački kompromisa između niskih operativnih troškova (visoke efikasnosti ćelije - viši napon / niža gustina struje) i niskih kapitalnih troškova (manja radna površina - niži napon / veća gustina struje).

3. Cilj istraživanja

Cilj istraživanja doktorske disertacije je razvijanje novih, efikasnih nestehiometrijskih oksida i karbida volframa kao nosača anodnih katalizatora baziranih na Pt i PtRu, za primenu u gorivnim ćelijama sa protonski provodnom membranom.

U skladu sa postavljenim ciljem, prvi deo istraživanja obuhvata:

- sintezu nestehiometrijskih volfram-oksida i volfram-karbid-oksida kao nosača;
- ispitivanje provodljivosti nosača;
- pripremu katalizatora sa sintetisanim nosačima baziranih na Pt i PtRu;
- strukturnu i morfološku karakterizaciju pripremljenih nosača i katalizatora.

Drugi deo istraživanja, odnosi se na elektrohemijsko ispitivanje komercijalnih i pripremljenih katalizatora. Elektrohemijska merenja započinju se ispitivanjem kinetike reakcija oksidacije vodonika uz korišćenje H_2/O_2 i H_2+CO/O_2 gasova, na sobnoj temperaturi. Ispitivanja obuhvataju sledeće metode:

- cikličnu voltametriju uz korišćenje H_2/O_2 gasova;
- voltametriju na rotirajućoj disk elektrodi (H_2/O_2);
- elektrooksidaciju adsorbovanog ugljen-monoksida uz korišćenje H_2+CO/O_2 gasova;
- kinetiku reakcije oksidacije vodonika u prisustvu ugljen-monoksida (H_2+CO/O_2).

Treći deo istraživanja odnosi se na pripremu membransko elektrodnih sklopova, MEA i polu-MEA, sa komercijalnim i pripremljenim anodnim katalizatorima i njihovo testiranje u polućeliji i jediničnim PEM gorivnim ćelijama. Posebna pažnja se posvećuje ispitivanju performansi PEM gorivnih ćelija koje kao gorivo koriste reformat na povišenim temperaturama čime se simuliraju realni uslovi rada jedinične PEM gorivne ćelije. Ispitivanja obuhvataju:

- pripremu polu-MEA i MEA sa sintetisanim i komercijalnim katalizatorima;
- testiranje pripremljenih polu-MEA u polućeliji na sobnoj temperaturi uz korišćenje goriva sa primesama ugljen-monoksida;
- testiranje pripremljenih MEA u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji na sobnoj temperaturi uz korišćenje H_2 kao goriva i O_2 kao oksidansa;
- testiranje pripremljenih MEA u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji na sobnoj temperaturi u prisustvu CO u gorivu;
- testiranje pripremljenih MEA u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji uz korišćenje reformata kao goriva i vazduha kao oksidansa, na sobnoj i povišenim radnim temperaturama.

4. Eksperimentalni deo

4.1. Sinteza nosača anodnih katalizatora

4.1.1. Sinteza nestehiometrijskog volfram-oksida

Materijali koji sadrže volfram u svom sastavu mogu igrati različite uloge u gorivnim ćelijama: mogu se koristiti kao katalizatori, kao nosači ili aditivi katalizatora, ali i kao protonski provodni materijali za membrane gorivnih ćelija [135]. Volfram se obično kombinuje sa kiseonikom gradeći stehiometrijske oblike: volfram (VI) oksid (WO_3 , prah limun žute boje) i volfram (IV) oksid (WO_2 , prah smeđe boje), kao i nestehiometrijske volfram-oksidi (WO_x , $2 < x < 3$).

Nanočestice volfram-oksida mogu biti sintetisane raznim tehnikama, među kojima su: piroliza [167,168], termičko razlaganje [169], "mokri" hemijski procesi kao što su sol-gel procesi [170] i metoda kiselog taloženja [171], koloidni procesi [172] i metode jonske izmene [173]. S obzirom da je volfram-oksid poluprovodnik, uglavnom se kombinuje sa ugljenikom kako bi mogao da se koristi kao katalizator ili nosač katalizatora za PEM gorivne ćelije.

Volfram-oksid, za potrebe ove disertacije, sintetisan je tako što je najpre 1g praškastog (metala) volframa suspendovan u 25 cm^3 dejonizovane vode. Ovoj suspenziji dodato je 25 cm^3 30% (masena %) vodonik-peroksida, a nakon 15 minuta još 20 cm^3 30% H_2O_2 . Suspenzija je zatim ostavljena kako bi iz nje ispario višak tečnosti, a zatim je sušena na 110°C . Dobijen je praškasti uzorak, limun žute boje, označen kao WO_x odnosno nestehiometrijski volfram-oksid.

4.1.2. Sinteza nestehiometrijskog volfram-karbid-oksida

Volfram-karbid-oksid predstavlja hibrid nano čestica volfram-karbida i volfram-oksida koji se koriste kao nosači katalizatora za PEM gorivne ćelije. Kao što je već naznačeno u poglavlju 2.4.4.2., ovakvi nosači pokazuju znatne prednosti u odnosu na nosače bazirane na čistim oksidima ili karbidima metala (u ovom slučaju volframa). Pojedinačne prednosti svakog od nosača sabrane u jednu celinu daju poboljšane karakteristike novog nosača.

Volfram-karbid-oksid korišćen za eksperimente u ovoj disertaciji, sintetisan je na sledeći način: Najpre je napravljen volfram-rezorcinol-formaldehidni (RF) gel procedurom koju su predložili Pekala i saradnici [174] - polikondenzacijom rezorcinolom ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) sa formaldehidom (HCHO). Za sintezu su korišćeni: rezorcinol visoke čistoće 99,9% (Merck), formaldehid (Fluka Chemie), natrijum karbonat (p.a. kvaliteta, Merck), destilovana i dejonizovana voda. Natrijum-karbonat (Na_2CO_3) korišćen je kao osnovni katalizator u ovoj sintezi, a amonijum-metavolframat-hidrat (AMT, Fluka Chemie) kao izvor volframa. Početna koncentracija rastvora RF bila je 20% (težinskih procenata), a odnos rezorcinola prema karbonatu je bio 100:1. Molarni odnos ugljenika i volframa bio je 1:1. Rastvor je dekantiran kroz staklenu cev (unutrašnjeg prečnika 10 mm), zatvoren (zapečaćen) i ostavljen jedan dan na 25°C , zatim jedan dan na 50°C i još dva dana na 80°C . Od ovog rastvora napravljen je volfram-RF kriogel postupkom liofilizacije po proceduri koju su predložili Tamon i saradnici [175]. Volfram-RF gel je uronjen u 10 puta veću zapreminu t-butanola (p.a. kvaliteta, Centrohem) i ostavljen da ostoji jedan dan, a zatim je ispiran t-butanolom kako bi se uklonio višak tečnosti iz gela. Postupak ispiranja gela ponovljen je dva puta a zatim je gel osušen. Liofilizacija je rađena korišćenjem modularnog sistema za sušenje i zamrzavanje (Modulyo Freeze Dryer System Edwards, England) koji poseduje jedinicu za zamrzavanje/sušenje pod visokim vakuumom (High Vacuum Pump E2M8 Edwards). Uzorak je zamrznut na temperaturi od -30°C tokom 24h, pod visokim vakuumom od oko 4 mbar, a zatim sušen u akrilnim komorama sa policama postavljenim direktno na vrhu kondenzatora. Uzorak je zatim termički

obrađen u konvencionalnoj peći na temperaturi od 850°C, tokom 2h u protoku argona. Peć je zatim ohlađena do sobne temperature čime je postupak termičke obrade završen. Kao rezultat ove dugotrajne sinteze dobijen je praškasti uzorak, crne boje, koji je nazvan nestehiometrijski volfram-karbid-oksidi: $W_xC_yO_z$.

4.2. Priprema anodnih katalizatora

4.2.1. Priprema anodnih katalizatora na bazi nestehiometrijskog volfram-oksida

Kako bi pripravili anodne katalizatore na bazi nestehiometrijskog volfram-oksida, najpre je sintetisan i sam volfram-oksidi (poglavlje 4.1.1.). Za potrebe ove disertacije dobijeni volfram-oksidi korišćen je kao: *i*) aditiv katalizatora, WO_x i *ii*) nosač katalizatora, WO_x-C . Za pripremu katalizatora korišćeni su još i: 40% Pt/C (40 wt% Pt, HiSPEC™ 4000, Alfa Aesar), heksahloro-platinska kiselina (H_2PtCl_6 , Merck) i rutenijum-hlorid ($RuCl_3$, Merck), kao izvori metala.

Priprema katalizatora na bazi volfram-oksida vršena je na dva načina:

- Impregnacijom komercijalnog 40% Pt/C katalizatora sa sintetisanim volfram-oksidiom,
- Redukcijom metala (Pt i PtRu) na WO_x-C nosač natrijum-borhidridom u kiseloj sredini.

Za pripremu po 100 mg svakog katalizatora unapred je izračunata količina metala, odnosno Pt/C, H_2PtCl_6 i $RuCl_3$, kao i sintetisanog nosača/aditiva WO_x , kako bi dobili katalizatore sa željenim masenim udelom metalnih jona (tabela 8).

Tabela 8. Priprema katalizatora – željeni maseni udeli metala i oznake katalizatora

Nosač/aditiv katalizatora	Željeni udeli metala (maseni procenti)	Oznake pripremljenih katalizatora
WO_x	38% Pt	Pt/C+ WO_x (1)
	37% Pt	Pt/C+ WO_x (2)
	35% Pt	Pt/C+ WO_x (3)
	34% Pt	Pt/C+ WO_x (4)
	33% Pt	Pt/C+ WO_x (5)
WO_x+C	10% Pt	10% Pt/ WO_x-C
	20% Pt	20% Pt/ WO_x-C
	40% Pt	40% Pt/ WO_x-C
	6,7% Pt + 3,3% Ru	10% PtRu/ WO_x-C
	13,3% Pt + 6,7% Ru	20% PtRu/ WO_x-C
	20,0% Pt + 10,0% Ru	30% PtRu/ WO_x-C
$W_xC_yO_z$	3,3% Pt + 1,7% Ru	5% PtRu/ $W_xC_yO_z$
	6,7% Pt + 3,3% Ru	10% PtRu/ $W_xC_yO_z$
	13,3% Pt + 6,7% Ru	20% PtRu/ $W_xC_yO_z$
	20,0% Pt + 10,0% Ru	30% PtRu/ $W_xC_yO_z$

Impregnacija komercijalnog Pt/C katalizatora sa aditivom WO_x : Odmerene (prethodno izračunate) količine komercijalnog 40% Pt/C katalizatora i sintetisanog aditiva WO_x , najpre su dispergovane u 25 cm³ 0,001 mol dm⁻³ kalijum-hidroksida (KOH). Disperzija je stavljena na pola sata u ultrazvučno kupatilo, a zatim je još 2 sata snažno mešana na magnetnoj mešalici uz dodavanje razblaže hlorovodonične kiseline (HCl) do neutralne reakcije. Disperzija je zatim filtrirana kroz filter papir (No 44) i ispirana dejonizovanom vodom (18 MΩ cm⁻¹). Prah je pažljivo spran sa filter papira u

petrijevu šolju i sušen na 50°C tokom 24h. Dobijeni katalizatori označeni su kao Pt/C+WO_x(N), gde je N broj uzorka (veće N odgovara većoj količini WO_x aditiva dodatog komercijalnom Pt/C katalizatoru).

Redukcija metala na WO_x+C nosaču natrijum-borhidridom u kiseloj sredini: Odmerenim količinama komercijalne H₂PtCl₆ i sintetisanog nosača WO_x, dodato je 35 ml 0,005 mol cm⁻³ rastvora perhlorne kiseline (HClO₄). Disperzija je stavljena na pola sata u ultrazvučno kupatilo, a zatim je snažno mešana na magnetnoj mešalici tokom pola sata. Po isteku vremena disperziji je dodato 5 ml 0,1 mol dm⁻³ vodenog natrijum-borhidrida (18,915 mg NaBH₄ + 5 ml dejonizovane H₂O) i to kap po kap uz stalno mešanje na magnetnoj mešalici. Disperzija je mešana još pola sata a zatim joj je dodata odmerena količina ugljenika (Vulcan XC72R). Nastavljeno je sa mešanjem disperzije dodatnih pola sata, a zatim je ostavljena da odstoji kako bi se talog izdvojio. Talog je ceđen kroz filter papir (No 44) i ispiran dejonizovanom vodom (18 MΩ cm⁻¹), a zatim pažljivo prenesen u petrijevu šolju i sušen na 50°C tokom 24h. Serija ovih uzoraka označena je kao Pt/WO_x-C: 10% Pt/WO_x-C, 20% Pt/WO_x-C i 40% Pt/WO_x-C.

Na identičan način dobijeni su i uzorci serije PtRu/WO_x-C: 10% PtRu/WO_x-C, 20% PtRu/WO_x-C i 30% PtRu/WO_x-C, uz jednu bitnu razliku u prvom koraku redukcije gde se umesto mešanja komercijalne H₂PtCl₆ i nosača WO_x, mešaju: komercijalni H₂PtCl₆ i RuCl₃ sa nosačem WO_x.

4.2.2. Priprema anodnih katalizatora na bazi nestehiometrijskog volfram-karbid-oksida

Za pripremu anodnih katalizatora na bazi nestehiometrijskog volfram-karbid-oksida (W_xC_yO_z) najpre je sintetisan sam nosač (poglavlje 4.1.2.), a zatim su redukovani metali na njemu. Kao izvori metala korišćeni su: heksahloro-platinska kiselina (H₂PtCl₆) i rutenijum-hlorid (RuCl₃). Ova serija katalizatora dobijena je redukcijom jona metala (Pt i Ru) na sintetisan nosač katalizatora pomoću etanola. Etanol je odabran zbog svojih slabih redukcionih osobina, jer je cilj redukovati i deponovati Pt i Ru na nosač a da se pri tom ne naruši struktura samog nosača. Za pripremu po 100 mg katalizatora unapred je izračunata količina metala, odnosno H₂PtCl₆ i RuCl₃, kao i pripremljenog W_xC_yO_z nosača, kako bi dobili katalizatore sa željenim masenim udelom metalnih jona (tabela 8).

Redukcija metala na W_xC_yO_z nosaču etanolom: U erlenmajer je najpre stavljena odmerena količina W_xC_yO_z nosača i 20 ml etanola (96%, Zorka Šabac). Ova disperzija stavljena je na 15 minuta u ultrazvučno kupatilo. Zatim je u erlenmajer dodato još 80 ml etanola i odmerene količine H₂PtCl₆ i RuCl₃. Ova disperzija je snažno mešana na magnetnoj mešalici tokom sat vremena (slika 9), a zatim vraćena u ultrazvučno kupatilo na još pola sata. Nakon toga, erlenmajer je povezan sa kondenzatorom i disperzija grejana na 80°C uz refluks i stalno mešanje oko 2 sata. Nakon završetka redukcije, disperzija je ostavljena da se ohladi do sobne temperature. Talog je ceđen kroz filter papir (No 44) i ispiran dejonizovanom vodom (18 MΩ cm⁻¹). Dobijeni katalizatori sušeni su na 50°C tokom 24h.



Slika 9. Priprema katalizatora

Serija ovih uzoraka označena je kao PtRu/W_xC_yO_z: 5% PtRu/W_xC_yO_z, 10% PtRu/W_xC_yO_z, 20% PtRu/W_xC_yO_z i 30% PtRu/W_xC_yO_z (tabela 8).

Tokom izrade ove disertacije, analizirani su i komercijalni katalizatori: 40% Pt/C (masenih %, Alfa Aesar) i 30% PtRu/C (20% Pt i 10% Ru, Aldrich), kao referentni katalizatori u odnosu na koje se procenjuje kvalitet i performanse pripremljenih katalizatora za primenu u PEM gorivnim ćelijama.

4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija

Strukturna i morfološka karakterizacija pripremljenih nosača/aditiva i katalizatora odrađena je nizom specifičnih analiza kojima utvrđujemo: sastav, specifičnu površinu, strukturu i poroznost pripremljenih uzoraka.

Za ispitivanje morfologije i elementarnog sastava uzoraka korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (eng. Scanning Electron Microscope, SEM) sa energetske-disperzivnim spektroskopom X-zračenja (EDS). Uzorci su direktno ispitivani, bez premazivanja provodnim slojem, jer je provodljivost uzoraka bila dovoljno velika. Ova snimanja su rađena na SEM instrumentu JEOL JSM-6610LV na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, kao i na Field emission SEM Tescan Mira instrumentu na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Za ispitivanje kristalne strukture pripremljenih nosača katalizatora (WO_x i $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$) korišćen je Philips PW-1710 rendgensko-strukturni difraktometar za anлізу praškastih uzoraka (eng. X-ray powder diffraction, XRPD). Uređaj poseduje grafitni monohromator i ksenonski gasni proporcionalni brojač, a kao izvor zračenja koristi Cu rendgensku cev (K_{α} linija, $\lambda = 0.154056$ nm) na naponu od 40 kV i struji od 30 mA. Snimanje je rađeno između 2θ od 10 - 80°, sa vremenom 0,25 s po koraku i veličinom koraka od 0,02°.

Za analizu kristalne strukture pripremljenih katalizatora na bazi Pt i PtRu (na WO_x i $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ nosačima) korišćen je automatizovani višenamenski Rigaku Smartlab rendgenski-strukturni difraktometar za anлізу praškastih uzoraka (XRPD). Uzorci su snimani u θ - θ , tj. vodoravnom položaju, parafokusirajući Bragg-Brentano-vu geometriju, korišćenjem D/teX Ultra 250 detektora traka u 1D standardnom režimu. Kao izvor zračenja koristi Cu rendgensku cev ($K_{\alpha 1,2}$ linija) na naponu od 40kV i struji od 30mA. Snimanje je rađeno između 2θ od 10 - 90°, sa brzinom prikupljanja podataka od 5 ° min^{-1} i korakom od 0,01°. Kristalne faze indetifikvane su korišćenjem Rigaku PDXL 2.0 softvera (sa implementiranom ICCD PDF-2 2016 bazom podataka).

Za određivanje specifične površine pripremljenog nosača korišćen je McBainov metod [176] iz adsorpciono/desorpcione izoterme azota na -196°C (BET izoterma, eng. Brunauer–Emmett–Teller isotherm). Pored specifične površine (S_{BET}), iz BET izoterme dobija se i: spoljašnja površina mezopora (S_{meso}), spoljašnja površina mikropora (S_{mic}), zapremina mikropora (V_{mic}), kao i raspodela veličina pora (korišćenjem BJH metode [177]) analiziranih uzoraka.

Provodljivost pripremljenih WO_x i $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ nosača/aditiva katalizatora ispitivana je korišćenjem G^WINSTEK LCR-6100, preciznog LCR metra (10 Hz – 100 kHz). LCR metar je uređaj koji meri induktivnost (L), kapacitivnost (C) i otpornost (R) ispitivanih uzoraka, odakle i potiče njegovo ime. Ispitivani uzorci (WO_x i $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$) najpre su presovani u vidu cilindričnih peleta, tačno definisane geometrije, pod pritiskom od 2t (500 MPa). Električna otpornost (R) merena je na 1 kHz i na osnovu njene vrednosti izračunata je specifična provodljivost (σ) analiziranih uzoraka.

4.4. Elektrohemijska ispitivanja katalizatora u troelektrodnoj ćeliji

Za elektrohemijska ispitivanja pripremljenih i komercijalnih katalizatora korišćena je klasična troelektrodna ćelija sa odeljcima za radnu, kontra i referentnu elektrodu (slika 10). Kao radna elektroda korišćena je zlatna (Au) rotirajuća disk elektroda (RDE) na kojoj je nanošen tanak film analiziranih katalizatora. Kako bi naneli katalizator na elektrodu, pripremana je suspenzija od 2 mg katalizatora i 0,98 ml dejonizovane vode sa 12.5 μl 5% rastvora jonomera Nafiona (Du Pont) u acetonu. Pre nanošenja na elektrodu, suspenzija je mešana tokom pola sata u ultrazvučno kupatilo, a zatim je mikropipetom nanošena na RDE tako da čitava površina zlatne elektode bude prekrivena tankim slojem katalizatora. Količina nanosene suspenzije određuje se tako da na elektrodi uvek bude ista količina

platine: 20 μg ili 40 μg platine po cm^2 elektrode, $\mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ (radi lakšeg poređenja dobijenih rezultata). RDE elektroda sušena je na sobnoj temperaturi, nakon čega je bila spremna za testiranje.



Slika 10. Fotografija korišćene troelektrodne ćelije za elektrohemijiska ispitivanja

Kao kontra elektroda korišćena je platinska mrežica, znatno veće površine od površine radne elektrode, smeštena u zaseban odeljak troelektrodne ćelije. Kao referentna elektroda korišćena je reverzibilna vodonična elektroda (RHE) proizvođača Hydroflex, smeštena u odeljak sa Luginovom kapilaram čiji vrh se nalazi u blizini površine radne elektrode. A kao elektrolit korišćen je $0,5 \text{ mol cm}^{-3}$ rastvor perhlorne kiseline (HClO_4). Gasovi su uvedeni preko cevi za uvođenje gasova.

Za sva elektrohemijiska merenja korišćen je Gamry G750 Potentiostat/Galvanostat uređaj.

4.4.1. Ispitivanje katalizatora cikličnom voltametrijom

Kako bi započeli testiranje katalizatora, u klasičnu troelektrodnu ćeliju sipan je elektrolit ($0,5 \text{ mol cm}^{-3} \text{ HClO}_4$) a zatim u njega su uranjane elektrode: radna (RDE sa slojem katalizatora), referentna i kontra elektroda (svaka u svoj odeljek). Električnim kontaktima, elektrode se povezuju za Gamry G750 potenciostat/galvanostat. Ovako pripremljen sistem prođuvavan je azotom (N_2) tokom pola sata, a zatim su snimani ciklovoltamogrami. Snimanja su vršena cikličnim promenama potencijala u opsegu od $0,03 \text{ V}$ do $1,2 \text{ V}$ u odnosu na RHE, brzinom od 100 mV s^{-1} . Snimano je po 10 ciklusa, iako su stabilni ciklovoltamogrami dobijeni već nakon nekoliko ciklusa. Podaci su obrađivani korišćenjem Gamry Echem Analyst softvera.

4.4.2. Ispitivanje katalizatora korišćenjem RDE

Analizom polarizacionih krivi snimanih uz rotaciju RDE elektrode prati se oksidacija vodonika. Snimane su: *i*) LSV krive uz uvođenje čistog vodonika u elektrolit; *ii*) ciklovoltamogrami uz uvođenje smeše vodonika i ugljen-monoksida ($98\% \text{ H}_2 + 2\% \text{ CO}$) u elektrolit.

i) Za praćenje oksidacije vodonika u prisustvu čistog vodonika, snimane su krive na sledeći način: Elektrolit je prođuvavan vodonikom (H_2) tokom pola sata i snimane su LSV krive (eng. Linear sweep voltammetry, LSV). Krive su snimane uz rotaciju RDE elektrode od 1000, 1500, 2000 i 2500 obrtaja po minuti (eng. rotation *per* minute, rpm). Potencijal je pri tom menjan u opsegu od 0 V do $0,3$

V *vs.* RHE brzinom od 5 mV s^{-1} . Tokom snimanja korišćena je „current-interrupt” tehnika kojom se polarizacione krive koriguju na *IR* pad.

Iz dobijenih LSV krivih izračunata je kinetička gustina struje (j_k) korišćenjem Koutecky-Levich-eve jednačine (36) na nadnaponu od 20 mV koji odgovara anodnom nadnaponu u PEM gorivnim ćelijama. Iz dobijenih vrednosti za kinetičku gustinu struje izračunata je masena aktivnost katalizatora (j_{m,H_2}) korišćenjem jednačine (39).

ii) Za praćenje oksidacije vodonika u prisustvu smeše vodonika i ugljen-monoksida, snimane su krive na sledeći način: Sistem je prođuvavan smešom vodonika sa 2% ugljen-monoksida (98% H_2 + 2% CO) tokom 2000 s na 0,05 V *vs.* RHE, kako bi se CO adsorbovao na površinu katalizatora. Zatim je sniman ciklovoltamogram uz promenu potencijala do 0,9 V i nazad do 0 V (brzinom od 5 mV s^{-1}) i rotaciju RDE elektrode od 2000 rpm.

Iz dobijenih ciklovoltamograma izračunata je masene aktivnosti ($j_{m,CO}$) dobijena na anodnom nadnaponu od 30 mV *vs.* RHE. Kao parametar tolerancije katalizatora na ugljen-monoksid, odnosno meru sposobnosti katalizatora da oslobodi površinu od adsorbovanog CO, pored $j_{m,CO}$ može se uzeti i potencijal na kome dolazi do porasta anodne struje na voltametrijskoj krivi pri snimanju u anodnom smeru, E_{onset} [161].

4.4.3. Ispitivanje katalizatora cikličnom voltametrijom u prisustvu CO

Snimanjem ciklovoltamograma u prisustvu CO tj. snimanjem stripping voltamograma, analizira se desorpcija ugljen-monoksida sa površine katalizatora. Analiza je vršena na sledeći način: Nakon adsorpcije ugljen-monoksida na 0,05 V *vs.* RHE uvođenjem smeše 98% H_2 + 2% CO tokom 2000 s (odjeljak 4.4.2. pod *ii*), sistem je prođuvavan azotom (N_2), a potencijal elektrode menjan od 0 V do 1,2 V *vs.* RHE, brzinom od 100 mV s^{-1} . Snimani su ciklovoltamogrami od po dva ciklusa. U prvom (CO stripping) ciklusu ciklovoltamograma, beleži se pik oksidacije odnosno desorpcije adsorbovanog ugljen-monoksida, okarakterisan potencijalom $E_{CO_{des}}$. Dok je drugi ciklus (osnovni ciklovoltamogram) vrlo sličan ciklovoltamogramu snimljenom u atmosferi azota (odjeljak 4.4.1.), čime se potvrđuje da je površina radne elektrode očišćena od adsorbovanog ugljen-monoksida.

4.5. Priprema membransko elektrodnog sklopa

4.5.1. Priprema MEA za jediničnu PEM gorivnu ćeliju

Membransko elektrodni sklop (MEA) PEM gorivne ćelije, čine membrana i dve elektrode (anoda i katoda). Elektrode dobijamo nanošenjem katalizatora na gasno difuzioni sloj (GDL) tj. ugljenični papir. Ugljenični papir sačinjen je od pravilno raspoređenih ugljeničnih vlakana koja omogućuju efikasan protok gasova: kiseonika, vazduha, vodonika i smeše gasova. Dodavanjem teflona ugljeničnim vlaknima obezbeđuje se efikasno dovođenje i odvođenje vode od i do elektroda u PEM gorivnim ćelijama. Za pripremu elektroda, sa komercijalnim i pripremljenim katalizatorima (poglavlje 4.2.), korišćen je komercijalni ugljenični papir proizvođača Sigracet, oznake SGC24BC, koji u svom sastavu sadrži teflon.

Pripremljeni katalizatori (odjeljak 4.2.) korišćeni su kao anodni katalizatori, dok je komercijalni 40% Pt/C katalizator (40 wt% Pt, HiSPECT™ 4000, Alfa Aesar) korišćen kao katodni katalizator. Postupak pripreme je bio isti za obe elektrode (anodu i katodu): Najpre su računskim putem određene količine katalizatora koje će biti nanošene na GDL, tako da količina platine na elektrodi bude 0,2 mg po cm^2 elektrode. Odmerenim katalizatorima dodat je po 1 ml izopropanola i dobijene suspenzije

stavljene u ultrazvučno kupatilo na pola sata. Suspenzije su pipetom ravnomerno nanošene po čitavoj površini ugljeničnih papira (GDL, 5 cm^2). Elektrode (GDL sa katalizatorima) su sušene na 50°C a zatim je na njih nanosena određena količina 5% rastvor Nafiona u acetonu (količina Nafiona izračunata je tako da iznosi 30% od mase nanetog katalizatora). Elektrode su zatim sušene na sobnoj temperaturi, nakon čega su bile spremne za pripajanje membrani u membransko elektrodnom sklopu.

Za potrebe ove disertacije, korišćene su komercijalne membrane: Nafion117 (Du Pont) i NafionXL (Du Pont). Ove membrane predstavljaju poseban tip sulfonovanih politetrafluoroetilen kopolimera (Nafion-a) razvijenih u vidu folija debljina $117,8 \mu\text{m}$ (Nafion117) i $25,4 \mu\text{m}$ (NafionXL). Membrana Nafion117 je hemijski tretirana pre sklapanja u MEA, dok je membrana NafionXL korišćena bez ikakvog predtretmana. Hemijski tretman izvođen je kroz dva koraka: *i*) najpre je membrana Nafion117, isečena po željenoj dimenziji, potopljena u 3% rastvoru H_2O_2 (Merck) i kuvana sat vremena na 80°C ; *ii*) zatim je membrana kuvana još sat vremena u 1 mol dm^{-3} rastvoru H_2SO_4 (Merck). Prvim korakom su uklonjene organske nečistoće iz membrane, a drugim korakom su protonizovane sulfonske grupe polimera.

Membransko elektrodni sklop dobijen je presovanjem elektroda na membranu. Za presovanje korišćen je teflonski kalup koga čine dve teflonske ploče sa prorezima od 5 cm^2 za elektrode. Najpre je nafionska membrana postavljena između dve teflonske ploče kalupa, a zatim su te ploče pričvršćene jedna za drugu. Pripremljene elektrode stavljene su u otvore teflonskog kalupa sa jedne i druge strane membrane. Ovako pripremljen kalup stavljen je u presu i MEA presovan pod pritiskom od 10 MPa, na 120°C tokom 10 minuta. Za testiranje pripremljenih MEA sa aktivnim površinama od 5 cm^2 (slika 11) korišćena je jedinična PEM gorivna ćelija proizvođača Arbin Instruments.



Slika 11. MEA sa komercijalnim 40% Pt/C katalizatorom

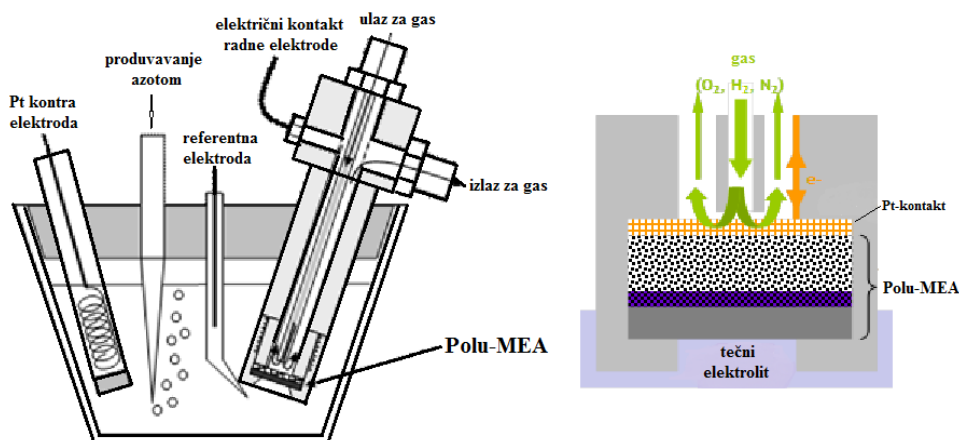
MEA sa aktivnom površinom od 25 cm^2 , pripremljen je u CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) u Grenoblu, Francuskoj. Anoda ovog MEA napravljena je nanošenjem 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora na GDL (sa količinom platine od $0,25 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$), dok je katoda napravljena nanošenjem komercijalnog PtCo/C (46,4%Pt i 6,5%Co, Tanaka) katalizatora na GDL (sa količinom platine od $0,68 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Ovaj MEA testiran je u jediničnoj gorivnoj ćeliji proizvođača Paxitech.

4.5.2. Priprema polu-MEA za polućeliju

Za ispitivanje katalizatora u polućeliji pripremljeni su polu-MEA sa odabranim sintetisanim katalizatorima na bazi PtRu (odjeljak 4.2.). Polu-MEA, kako i samo ime kaže, predstavlja polovinu membransko elektrodnog sklopa koga čine anoda od sintetisanog katalizatora na GDL-u i membrana. Najpre je odmerenoj količini katalizatora dodat 1 ml izopropanola i suspenzija stavljena u ultrazvučno kupatilo na pola sata. Zatim je suspenzija pipetom ravnomerno nanošena po čitavoj površini ugljeničnog papira (GDL, Sigracet SGC24BC) tako da količina platine uvek bude $0,2 \text{ mg po cm}^2$ elektrode. GDL sa tankim slojem katalizatora (anoda) sušena je na 50°C . Na ovako dobijenu anodu nanošen je 5% rastvor Nafiona u acetonu (količina nanosenog rastvora Nafiona izračunava se tako da iznosi 30% od mase nanetog katalizatora). Anoda je zatim sušena na sobnoj temperaturi, nakon čega je presovana na NafionXL membranu. Za presovanje anode na membranu (polu-MEA) korišćen je isti kalup i uslovi (pritisak od 10 MPa i temperatura od 120°C) kao i za presovanje MEA (odjeljak 4.5.1.). Na ovaj način dobijeni su polu-MEA koji su testirani u posebno konstruisanoj polućeliji.

4.6. Elektrohemijsko ispitivanje katalizatora u polućeliji

Šematski prikaz troelektrodnog sistema korišćenog za elektrohemijska testiranja polu-MEA prikazan je na slici 12. Pripremljen polu-MEA (odjeljak 4.5.2.) sa aktivnom elektrodnom površinom od $0,28 \text{ cm}^2$, stavlja se u specijalno napravljenu polućeliju od teflona, valjkastog oblika (slika 12). Polućelija na donjem kraju ima otvor kružnog oblika ($0,28 \text{ cm}^2$) kroz koji polu-MEA dolazi u kontakt sa elektrolitom. Polu-MEA postavlja se tako da sa donje strane, ka elektrolitu, bude Nafion-ska membrana, a sa gornje strane karbonski papir koji je u direktnom kontaktu sa gasovima i platinskom žicom (koja predstavlja električni kontakt između polu-MEA i mernog instrumenta - Gamry G750 Potentiostat/Galvanostat). U ovako pripremljenoj polućeliji, polu-MEA je istovremeno u direktnom kontaktu sa elektrolitom (preko Nafion-ske membrane) i suvim reaktivnim gasovima (preko karbonskog papira).



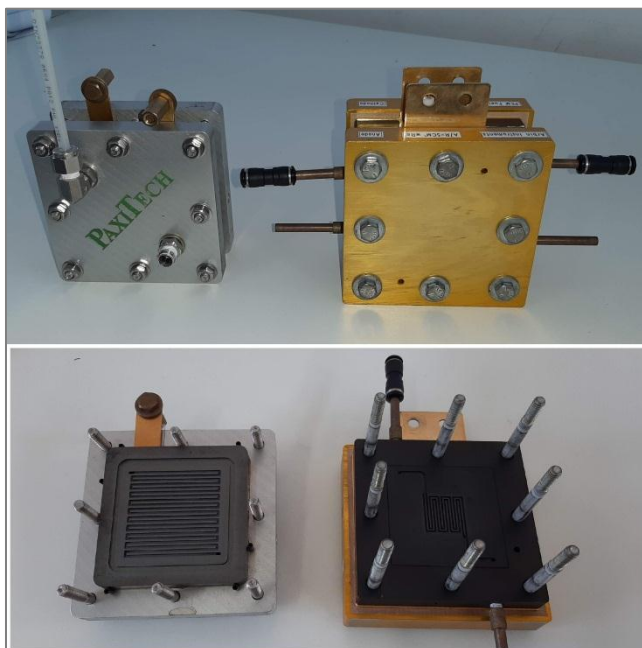
Slika 12. Šematski prikaz troelektrodne ćelije za elektrohemijska ispitivanja polu-MEA (levo) i presek radne elektrode sa polu-MEA (desno)

Elektrohemijska merenja rađena su u $0,5 \text{ mol cm}^{-3}$ rastvoru H_2SO_4 (elektrolit) na sobnoj temperaturi. Ulogu radne elektrode imala je polućelija tj. polu-MEA, kontra elektrode - platinska mrežica, a referentne – živa/živa sulfat ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). Sva merenja rađena su uz iste protoke svih korišćenih gasova (33 ml min^{-1}).

Elektrohemijska karakterizacija započeta je snimanjem ciklovoltamograma cikliranjem između $0,03 \text{ V}$ i $1,2 \text{ V}$, brzinom od 20 mV s^{-1} na sobnoj temperaturi u $0,5\text{M}$ H_2SO_4 elektrolitu, uz prethodno produvanje sistema azotom. Zatim je elektrolit produvan gasovitim vodonikom i nakon nekoliko minuta započeto je snimanje ciklovoltamograma od 300 ciklusa uz promenu potencijala od 0 do 100 mV vs. RHE , uz brzinu polarizacije od 20 mV s^{-1} (oko 3000 s). Pri istim uslovima sniman je i ciklovoltamogram od 300 ciklusa uz stalni protok smeše ($\text{H}_2 + 100\text{ppm CO}$) gasova. Po završetku snimanja, zaustavljen je dotok gasova (pošto je sistem već prezasićen CO-om) i sniman je ciklovoltamogram od dva ciklusa. Ovaj ciklovotamogram sniman je cikliranjem između $0,03 \text{ V}$ i $1,2 \text{ V}$, brzinom od 20 mV s^{-1} na sobnoj temperaturi. U prvom ciklusu ciklovoltamograma javlja se izraženi pik oksidacije adsorbovanog CO iz kog je izračunata ESA_{CO} (po jednačini 38). Izmereni naponi korigovani su za omski pad $E-IR$ u V/RHE , gde je E napon u V (V/RHE) , I struja (A) i R je omski otpor (Ω).

4.7. Određivanje performansi PEM gorivnih ćelija

Pri testiranju PEM gorivne ćelije, iz strujno-naponske zavisnosti moguće je odrediti i izračunati glavne parametre gorivne ćelije, odnosno njene performanse. Za testiranje i određivanje performansi korišćene su jedinične PEM gorivne ćelije proizvođača: Paxitech (slika 13, levo) i Arbin Instruments (slika 13, desno). Obe ćelije poseduju: *i*) Delove za ulaz i izlaz gasova (vodonika/reformata sa jedne i kiseonika/vazduha sa druge strane); *ii*) Grafitne monopolarne ploče sa urezanim kanalima kroz koje protiču gasovi (do/od elektroda) i odvodi voda. Monopolarne ploče istovremeno predstavljaju i električni kontakt između elektroda (karbonskog papira) i spoljnih metalnih izvoda; i *iii*) Metalne ploče (izvodi) koje predstavljaju električni kontakt između grafitnih ploča i instrumenta za testiranje PEM gorivnih ćelija. Ove ploče poseduju otvore za električne grejače, čime se obezbeđuje testiranje PEM gorivnih ćelija u uslovima rada pri povišenim temperaturama.



Slika 13. Jedinične PEM gorivne ćelije i njihove monopolarne ploče sa kanalima za protok gasova: Paxitech (levo) i Arbin Instruments (desno)

Arbin-ova gorivna ćelija korišćena je za testiranje MEA sa aktivnim površinama od 5 cm^2 (sa komercijalnim i sintetisanim katalizatorima) na sobnoj temperaturi, dok je Paxitech-ova gorivna ćelija korišćena za testiranje MEA sa aktivnim površinama od 25 cm^2 (sa odabranim katalizatorom) na sobnoj i povišenim temperaturama.

4.7.1. Priprema jedinične gorivne ćelije za testiranje katalizatora

Pripremljeni MEA (videti odeljak 4.5.1.) sa aktivnim elektrodnim površinama od 5 cm^2 postavljeni su između silikonskih dihtunga Arbin-ove ćelije, a pripremljen MEA sa aktivnim elektrodnim površinama od 25 cm^2 između teflonskih dihtunga Paxitech-ove ćelije. Preko dihtunga stavljene su monopolarne ploče i na kraju metalne ploče. Cela konstrukcija pričvršćena je i fiksira šrafovim kako bi se obezbedilo dobro dihtovanje kao i ravnomerna raspodela pritiska monopolarne ploče na MEA.

Sklopljena jedinična PEM gorivna ćelija je zatim povezana sa uređajem za merenje strujno-naponskih karakteristika - Hephas Mini Test Station. Električni anodni i katodni kontakti ćelije povezani su na Hepas Load, a gasovi dovedeni do odgovarajućih otvora za gasove na anodnom i katodnom delu ćelije. Hepas Load predstavlja promenljivi otpornik sa akvizicijom za podatke koga pokreće softver - Hephas eLoad test, Hephas eLoad, Hephas eGalvanostat. Ovaj softver razvijen je u laboratoriji za fizičku hemiju, Instituta za nuklearne nauke "Vinča".

Strujno-naponska kriva dobijena je merenjem napona u funkciji struje koja se "izvlači" iz gorivne ćelije (određenim strujnim korakom, ΔI). Struja koja se "izvlači" iz gorivne ćelije kreće se od najmanje ka najvećoj vrednosti, pri čemu se kao odgovor dobija napon koji se kreće od maksimalne U_{\max} (OCV) do minimalne vrednosti, U_{\min} .

4.7.2. Protokoli za testiranje jediničnih gorivnih ćelija

Protokol za testiranje gorivnih ćelija (eng. performance test protocol) predstavlja tačno definisnu proceduru po kojoj se testiraju jedinične PEM gorivne ćelije kako bi se simulirali radni uslovi pri kojima ćelija daje najbolje performanse. Praćenjem zadatog protokola podešavaju se radni uslovi gorivne ćelije tako što se reguliše radna temperatura gorivne ćelije, kao i pritisak, protok i vlažnost gasova. Pri izvođenju eksperimenata, korišćena su dva protokola: protokol za testiranje ćelije na sobnoj temperaturi i protokol za testiranje ćelije na povišenim temperaturama.

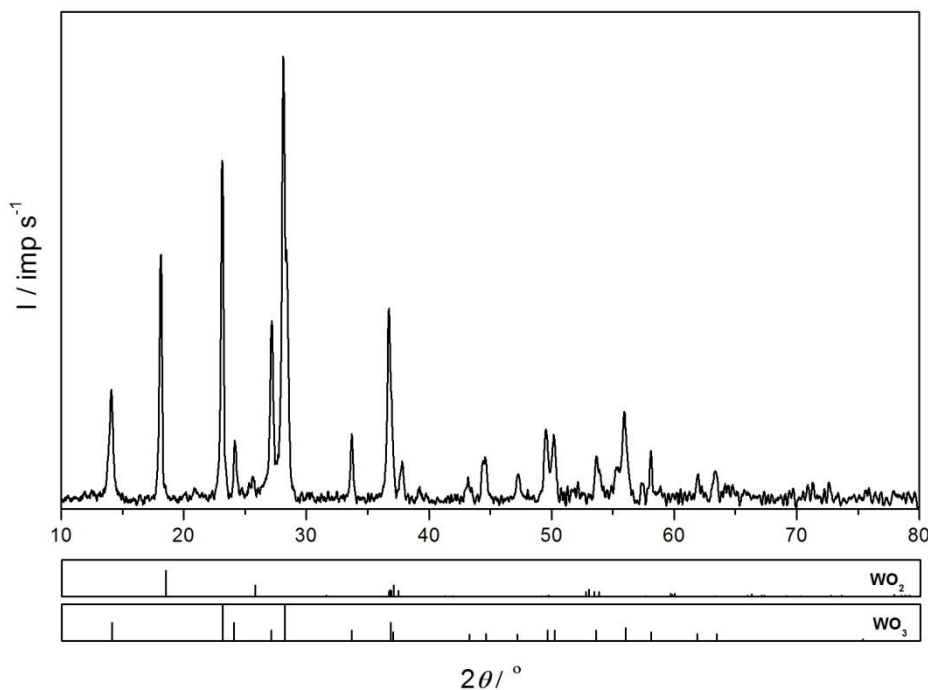
Protokol za testiranje PEM gorivne ćelije na sobnoj temperaturi: Po ovom protokolu ćelija se testira na sobnoj temperaturi. Najpre se do elektroda ćelije (i do anode i do katode) dovodi azot (N_2) tokom 15 minuta, pod pritiskom od 1 bar i protoku od $0,2 \text{ ml min}^{-1}$. Zatim se do ćelije dovode vodonik i kiseonik (ili vazduh) i podešavaju unapred određeni parametri: pritisak gasava od 1,2 bara, protoci gasova od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ za vodonik i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ za kiseonik (odnosno vazduh) i 100% vlažnost gasova. Sačeka se par minuta kako bi se postigla stabilna vrednost OCV-a, a zatim se gorivna ćelija opterećuje (galvanostatski) strujom dovoljno velikom (najčešće oko $0,1 \text{ A cm}^{-2}$) da izmereni napon ćelije bude veći od 0,5 V. Tokom 2 sata kontinuirano se meri napon gorivne ćelije, odnosno performanse, pomoću Hephas eLoad-a. Nakon isteka 2 sata, na anodu se dovodi smeša vodonika i CO ili reformat (10 ppm CO, 17,9% CO_2 , 2,80% CH_4 , ostatak H_2), a na katodu vazduh. Gasovi se dovode pod pritiskom od 1,2 bara, sa protocima od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ za smešu gasova/reformat i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ za vazduh. Ćelija se ponovo galvanostatski opterećuje i snima strujno-naponska kriva. Na kraju se kroz gorivnu ćeliju propušta azot tokom 15 minuta (protokom od $0,2 \text{ ml min}^{-1}$), kako bi se elektrode (anoda i katoda) isprale od korišćenih gasova i sačuvao MEA za buduća testiranja.

Protokol za testiranje PEM gorivne ćelije na povišenim temperaturama. Kao i u prethodnoj proceduri, kroz gorivnu ćeliju se najpre propušta azot tokom 15 minuta, pod pritiskom od 1 bara i protokom od $0,2 \text{ ml min}^{-1}$. Zatim se uvode vodonik i vazduh pod pritiskom od 1,2 bara i protokom od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ za vodonik i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ za vazduh. Sačeka se par minuta kako bi se postigla stabilna vrednost OCV-a, a zatim se gorivna ćelija galvanostatski optereti strujom od $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Temperatura grejača gorivne ćelije se postepeno, tokom 12 sati podiže do 70°C . Za to vreme se temperatura ovlaživača gasova održava na vrednosti koja je za 10°C niža od radne temperature gorivne ćelije. Snima se strujno-naponska kriva gorivne ćelije na ovoj temperaturi uz vlažnost gasova od 80/100% (H_2 /vazduh). Zatim se na anodu uvodi reformat, a na katodu vazduh, pod pritiskom od 1,2 bara i protoku od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ za reformat i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ za vazduh. Ćelija se galvanostatski opereti strujom od $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ tokom 4 sata, a zatim meri strujno-naponska kriva na postignutoj temperaturi od 70°C , pri vlažnosti gasova od 80/100% (reformat/vazduh). Nakon merenja, temperatura grejača se podiže do 90°C . Ćelija se optereti galvanostatski strujom od $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, i meri se strujno-naponska kriva uz vlažnost gasova od 68/46 % (reformat/vazduh). Na kraju se kroz gorivnu ćeliju propušta azot tokom 15 minuta (protokom od $0,2 \text{ ml min}^{-1}$) kako bi se elektrode isprale od korišćenih gasova.

5. Rezultati i diskusija

5.1. Ispitivanje morfologije i sastava katalizatora i njihovih nosača/aditiva

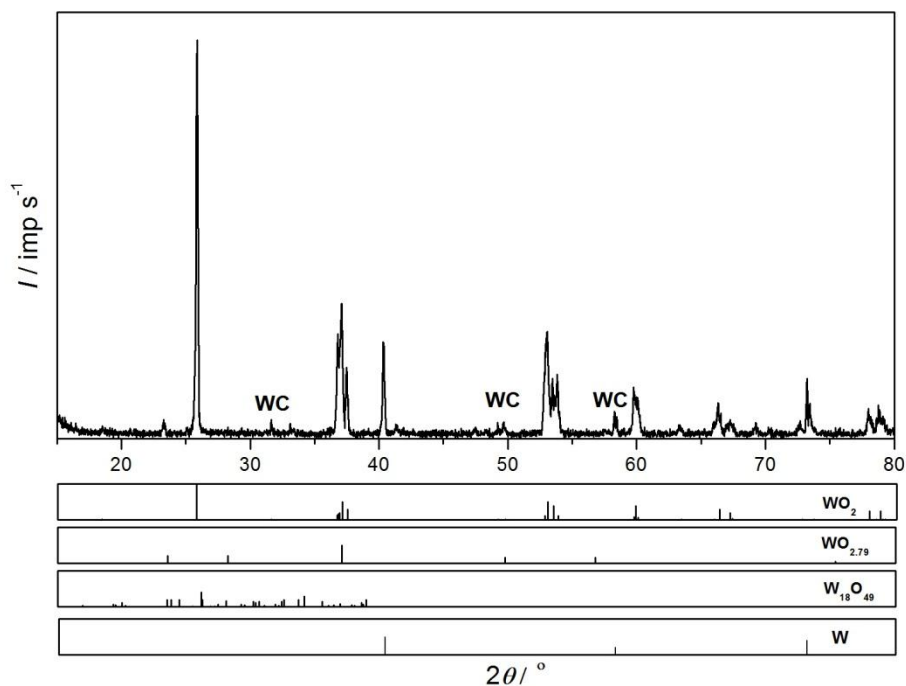
Nakon pripreme nosača/aditiva rađena je njihova morfološka i strukturna karakterizacija. Sintetisani volfram-oksidi (WO_x) dobijeni su u vidu prašina žute boje. Ovakva boja prašina potiče od prisustva WO_3 u uzorku što potvrđuje i XRPD difraktogram prikazan na slici 14.



Slika 14. XRPD difraktogram nestehiometrijskog volfram-oksida

Iz XRPD difraktograma (slika 14) vidi se da pored dominantnog prisustva volfram (VI) oksida, WO_3 , u pripremljenom uzorku postoji i volfram (IV) oksid, WO_2 , ali u znatno manjoj količini. Ovaj nestehiometrijski volfram-oksidi (WO_x) korišćen je i kao nosač i kao aditiv za pripremu katalizatora na bazi Pt i PtRu.

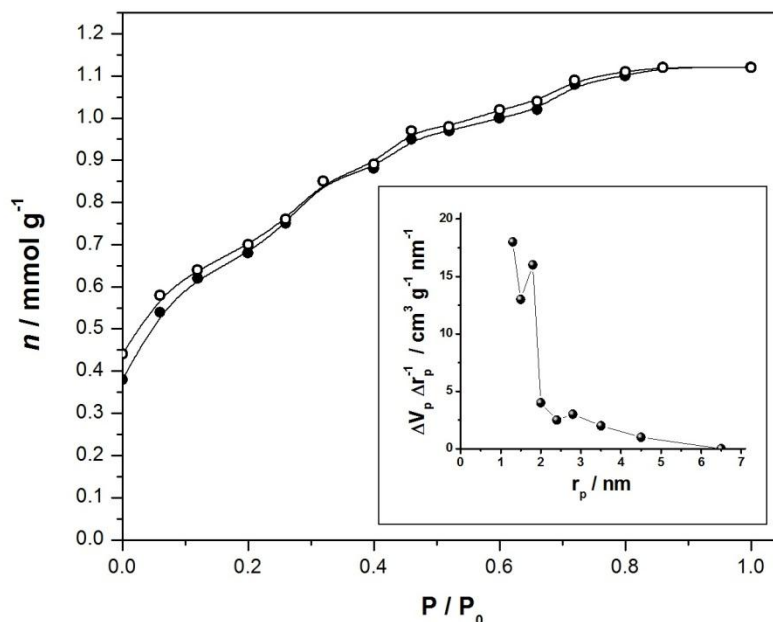
Sintetisani volfram-karbid-oksidi ($\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$) dobijeni su u obliku prašina crne boje i njegov XRPD difraktogram prikazan je na slici 15. Očitavanjem pikova vidi se da je ovaj nosač katalizatora sastavljen od oksida i karbida volframa, kao i metalne W faze. Jasno se vidi dominantno prisustvo volfram-oksidne faze u odnosu na volfram-karbidnu fazu. Korišćenjem Rigaku PDXL 2.0 softvera potvrđeno je prisustvo sledećih oblika volfram-oksida: WO_2 (ICDD PDF kartica broj 86-0134), $\text{WO}_{2.76}$ (PDF 64-0773) i $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (PDF 36-0101). Dakle, zaključuje se da je uzorak sastavljen od faza nestehiometrijskih volfram-oksida i volfram-karbida.



Slika 15. XRPD difraktogram nestehiometrijskog volfram-karbid-oksida [178]

Snimanjem adsorpciono-desorpcione izoterme azota (BET izoterme) dobijaju se specifične površine i veličine pora ispitivanih nosača. BET izoterma predstavlja zavisnost količine adsorbovanog/desorbovanog azota (mmol g^{-1}) i relativnog pritiska (p/p_0) na -196°C . Snimanjem sintetisanog nosača/aditiva WO_x , BET izoterma nije dobijena, što ukazuje na jako malu specifičnu površinu analiziranog uzorka. U naučnoj literaturi može se videti da se vrednost specifične površine WO_3 praha kreće između 5 i $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (5 - $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [179], oko $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [180], 35 - $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [181]).

Na slici 16 prikazana je BET izoterma sintetisanog volfram-karbid-oksida.



Slika 16. BET izoterma nosača $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$: ● - adsorpcija N_2 , ○ - desorpcija N_2 ;
Umetnuta slika - raspodela veličina pora nosača $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$

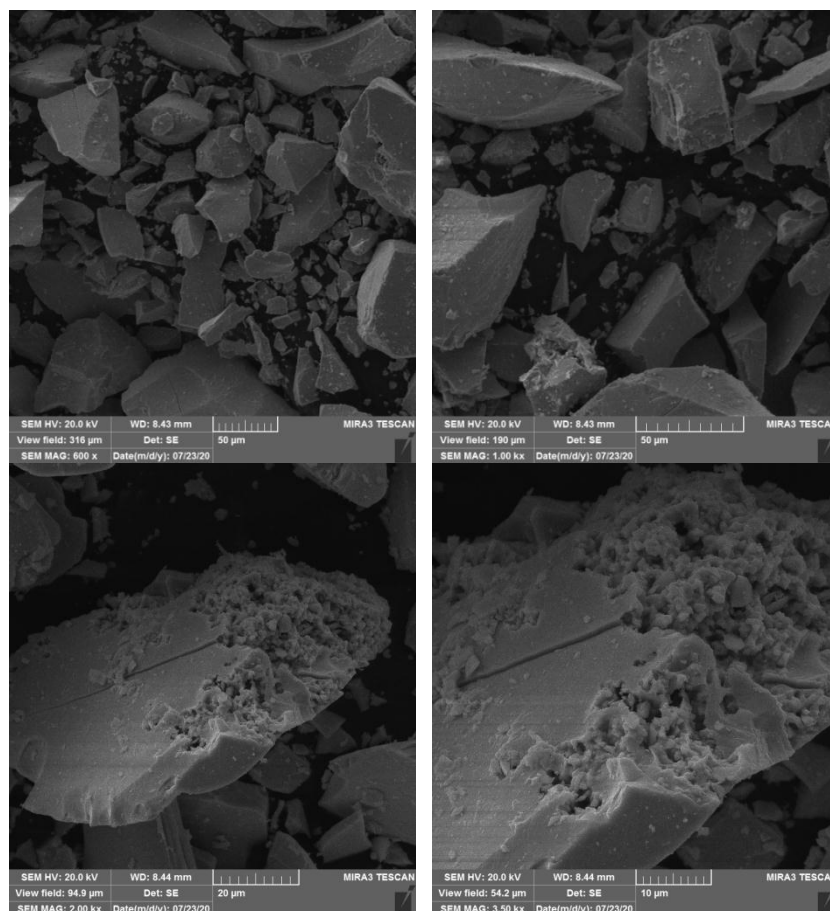
Dobijena izoterma (slika 16) ima oblik histerezisa i prema IUPAC-ovoj klasifikaciji adsorpciono/desorpcionih izotermermi azota, $W_xC_yO_z$ nosač pripada tipu IV [182]. Ovim je pokazano da je dobijeni $W_xC_yO_z$ mezoporozan materijal sa mikro i mezo porama nepravilnog oblika. Na umetnutom grafikonu na slici 16, prikazana je raspodela veličina pora $W_xC_yO_z$ nosača. Vide se dva oštra pika kojima odgovaraju radijusu pora od 1,0 nm i 1,8 nm, kao i jedan manje izraženi pik kome odgovara veličina pora od 2,8 nm. Po veličinama pora, $W_xC_yO_z$ nosač pripada mikroporoznim materijalima.

U tabeli 9 prikazane su vrednosti specifične površine (S_{BET}), spoljnje površine mezopora (S_{meso}) i mikropora (S_{mic}), kao i zapremina mikropora (V_{mic}) za $W_xC_yO_z$ nosač. Iz ove tabele vidi se da je specifična površina $W_xC_yO_z$ nosača $73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Izmerena specifična površina je znatno manja u odnosu na specifične površine ugljeničnih nosača koje iznose i preko $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Iz dostupne literature može se videti da jedino Carbon black ima specifičnu površinu svega $56,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [183], dok Vulkan XC-72 ima $\sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a Black Pearls 2000 oko $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [184].

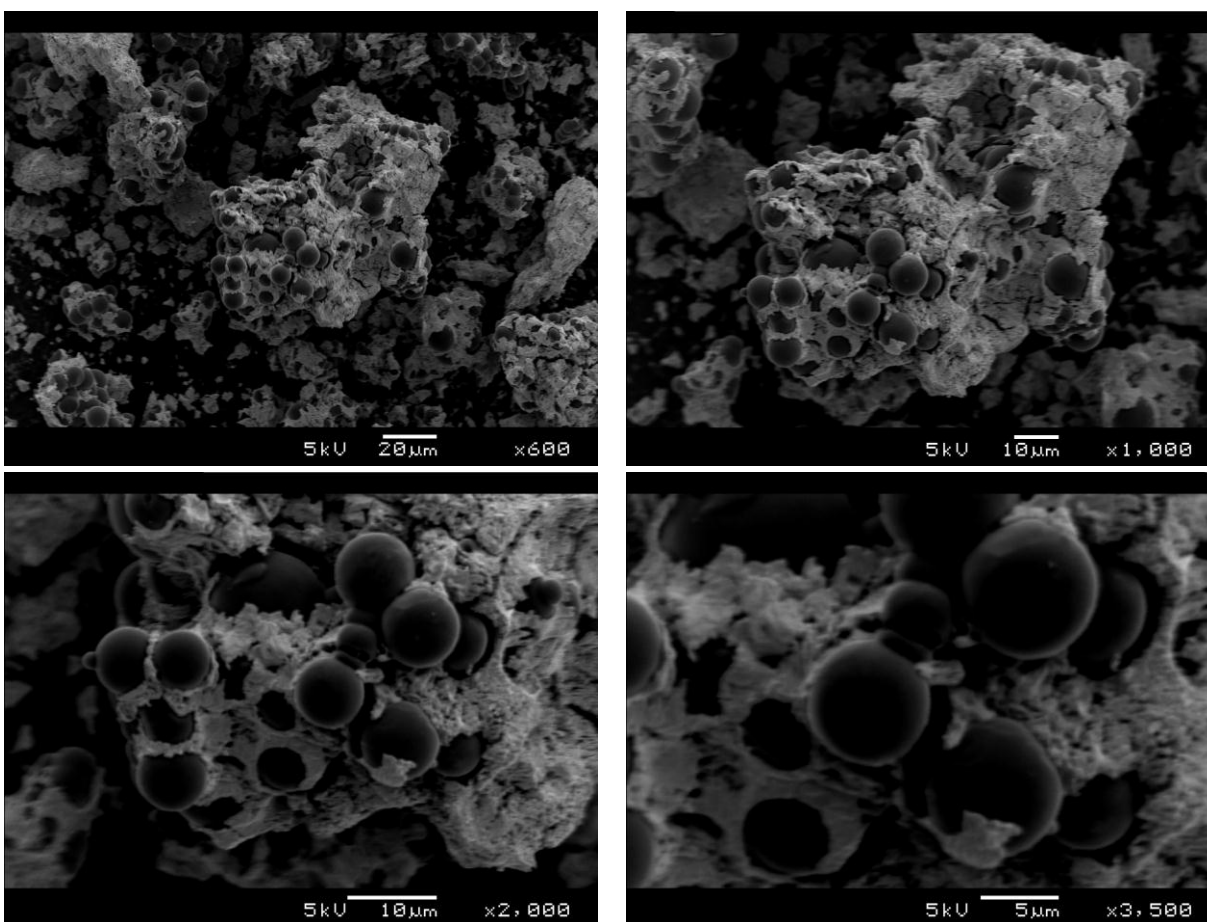
Tabela 9. Veličine pora nosača $W_xC_yO_z$

Nosač	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{meso} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$S_{mic} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{mic} / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
$W_xC_yO_z$	73	2	71	0,040

Površine oba nosača (WO_x i $W_xC_yO_z$) snimane su skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) sa uveličanjem od 600 do 3500 puta. Na slici 17 prikazane su SEM mikrografije WO_x nosača sa uveličanjem od 600, 1000, 2000 i 3500 puta, sa kojih se vidi fina, slojevita struktura volfram-oksidnih faza sa mikro i mezo porama.

Slika 17. SEM mikrografije nosača WO_x sa uveličanjem od 600, 1000, 2000 i 3500 puta

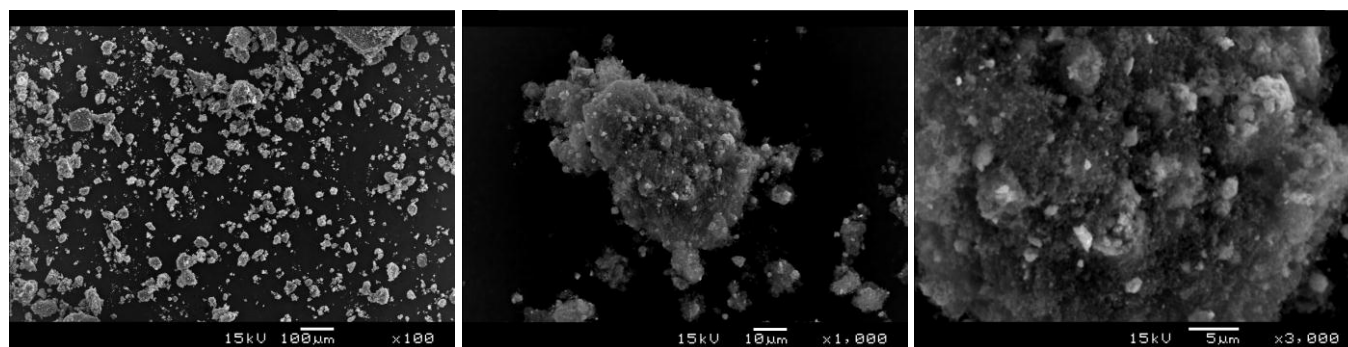
Na slici 18 prikazane su SEM mikrografije nosača $W_xC_yO_z$ sa uveličanjem od 600, 1000, 2000 i 3500 puta. Vide se volfram-karbidne faze sfernog oblika, prekrivene fino raspoređenim volfram-oksidskim fazama. SEM mikrografijama potvrđuju se rezultati dobijeni iz BET izoterme, da je nosač $W_xC_yO_z$ mezoporozan sa mikro i mezo porama nepravilnog oblika.



Slika 18. SEM mikrografije nosača $W_xC_yO_z$ sa uveličanjem od 600, 1000, 2000 i 3500 puta

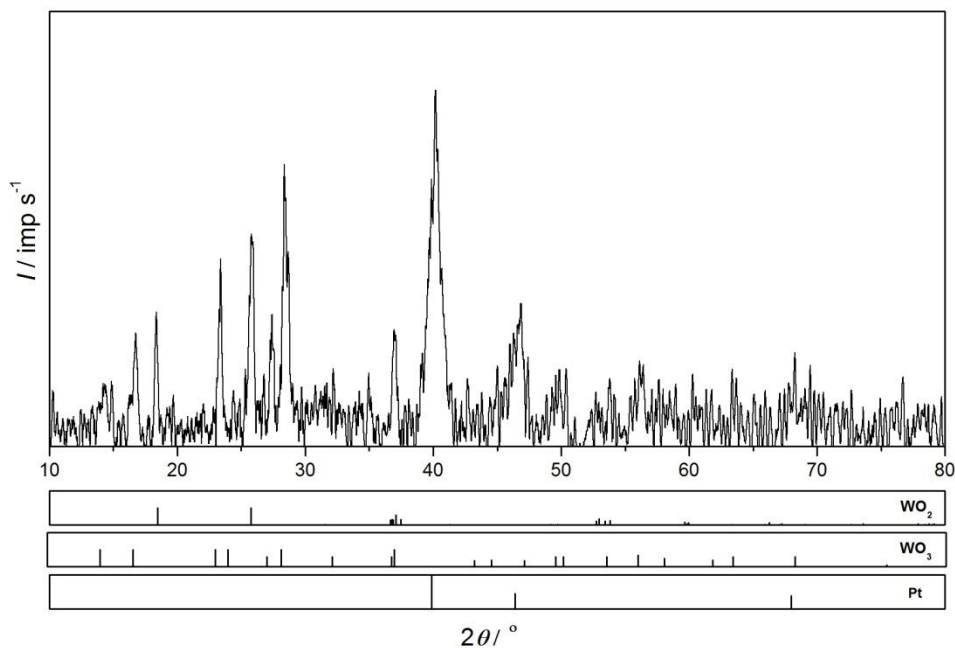
Pripremljeni katalizatori, Pt i PtRu na nosačima WO_x i $W_xC_yO_z$, analizirani su XRPD-om, EDS-om i SEM-om. Deo rezultata ovih analiza biće prikazan u nastavku teksta.

Kao predstavnik serije Pt/ WO_x +C katalizatora, odabran je 40% Pt/ WO_x +C katalizator čije su SEM mikrografije sa uveličanjima od 100, 1000 i 3000 puta prikazane na slici 19. Sa SEM mikrografija vidi se fina raspodela nanočestica platine po nosaču WO_x sa lokalnim aglomeracijama.



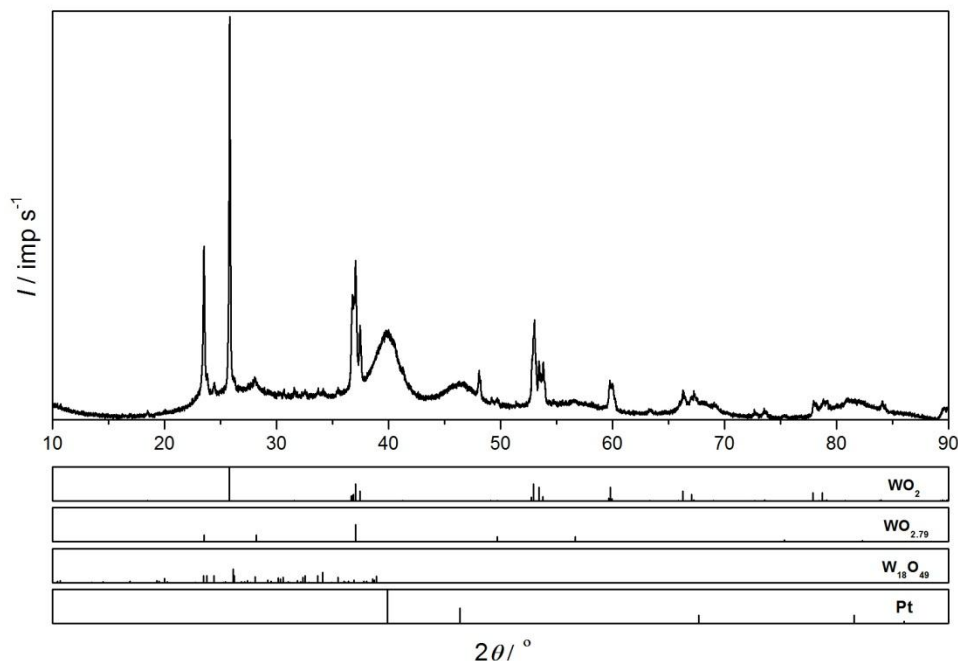
Slika 19. SEM mikrografije 40% Pt/ WO_x +C katalizatora sa uveličanjem od 100, 1000 i 3000 puta.

Na slici 20 prikazan je XRPD difraktogram 40% Pt/WO_x+C katalizatora. Difraktogram potvrđuje prisustvo Pt faze, kao i faze nosača: WO₃ i WO₂ faze. Široki difrakcioni maksimumi na 40°, 46° i 67° 2θ odgovaraju Pt fazi.



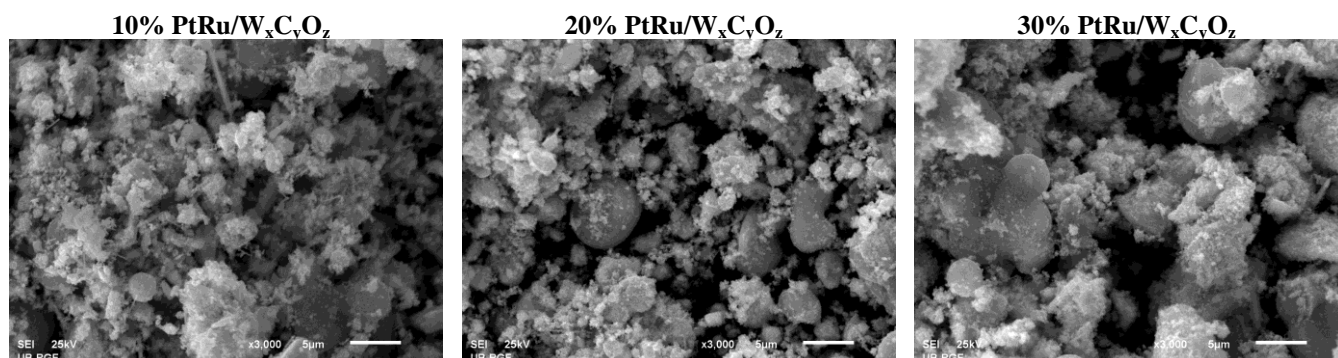
Slika 20. XRPD difraktogram 40% Pt/WO_x+C katalizatora

Kao reprezentativan primer serije PtRu/W_xC_yO_z katalizatora odabran je 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator i na slici 21 prikazan je njegov XRPD difraktogram. Vide se široki difrakcioni pikovi koji odgovaraju veličinama kristalita od 5 nm. Ova faza identifikovana je kao Pt (87-0640) i pripisuje se nano veličini PtRu faze. Široki difrakcioni pikovi sa najizraženijim refleksijama na oko 25° 2θ, najverovatnije potiču od prisustva amornog ugljenika. Nije evidentirana refleksija čiste Ru faze, što potvrđuje efikasno mešanje Pt i Ru i nastajanje jedne metalne PtRu faze.



Slika 21. XRPD difraktogram 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora [178]

Snimanjem 10% PtRu/W_xC_yO_z, 20% PtRu/W_xC_yO_z i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora, skenirajućim elektronskim mikroskopom sa uveličanjem od 3000 puta, dobijene su mikrografije prikazane na slici 22. Sa prikazanih SEM mikrografija vidi se relativno ujednačena distribucija PtRu faze po čitavoj površini nosača W_xC_yO_z sa lokalnim aglomeracijama.



Slika 22. SEM mikrografije 10%, 20% i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora, sa uveličanjem od 3000 puta

Elementarni sastav svih pripremljenih katalizatora (tabela 8) određen je pomoću EDS-a. Ovom metodom potvrđen je željeni sastav katalizatora sa manjim odstupanjima od ciljanog masenog procenta za Pt i Ru. Rezultati analize, tj. maseni udeli Pt, W, O i C dobijeni za katalizatore: Pt na WO_x prikazani su u tabeli 10, dok su u tabeli 11 prikazani maseni udeli Pt, Ru, W, O i C dobijeni za katalizatore: Pt i Ru na WO_x i W_xC_yO_z nosačima.

Tabela 10. Rezultati dobijeni EDS analizom katalizatora na bazi Pt i WO_x nosača/aditiva

Katalizatori	Pt (maseni %)	W (maseni %)	O (maseni %)	C (maseni %)
Pt/C+WO _x (1)	37.8	<0.1	5.6	56.6
Pt/C+WO _x (2)	37.3	0.8	5.9	56.0
Pt/C+WO _x (3)	35.3	3.0	6.1	55.6
Pt/C+WO _x (4)	33.7	5.9	6.2	54.2
Pt/C+WO _x (5)	33.1	6.5	6.4	53.9
10% Pt/WO _x -C	10,2	15,9	11,9	62,0
20% Pt/WO _x -C	22,1	15,0	10,2	52,7
40% Pt/WO _x -C	41,5	14,8	8,6	35,1

Tabela 11. Rezultati dobijeni EDS analizom katalizatora na bazi Pt i Ru na WO_x i W_xC_yO_z nosačima

Katalizatori	Pt (maseni %)	Ru (maseni %)	W (maseni %)	O (maseni %)	C (maseni %)
10% PtRu/WO _x -C	7,0	3,5	15,9	11,8	61,8
20% PtRu/WO _x -C	14,0	7,4	15,1	10,4	53,1
30% PtRu/WO _x -C	20,7	10,1	14,7	9,3	45,2
5% PtRu/W _x C _y O _z	4,2	1,9	59,9	20,1	13,9
10% PtRu/W _x C _y O _z	10,4	3,8	57,1	17,0	11,7
20% PtRu/W _x C _y O _z	17,4	7,7	48,4	16,2	10,3
30% PtRu/W _x C _y O _z	25,8	9,9	40,7	14,9	8,7

Najveće odstupanje se javlja u seriji uzoraka PtRu/W_xC_yO_z (tabela 11). Veći maseni procenti Pt i Ru u PtRu/W_xC_yO_z katalizatorima su najverovatnije posledica rastvaranja W_xC_yO_z nosača tokom

procesa sinteze katalizatora, kao i promene relativnih frakcija volfram-oksidnih faza tokom istog procesa. Ovo nije od presudnog značaja, jer se veća količina Pt i Ru konstantno javlja u čitavoj seriji, a koncentracije metala su poznate u svakom pripremljenom uzorku. Željeni odnos Pt : Ru = 2 : 1 je postignut sa odstupanjima do 20%.

5.2. Ispitivanje specifične provodljivosti nosača/aditiva katalizatora

Imajući u vidu da je provodljivost vrlo važna osobina katalizatora za gorivne ćelije, ispitivana je specifična provodljivost pripremljenih nosača/aditiva WO_x i $W_xC_yO_z$. LCR metrom izmerena je električna otpornost (R) nosača/aditiva i izračunata njihova specifična provodljivost iz formule [185]:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} \quad (45)$$

gde je l debljina peleta (cm), a A geometrijski presek (cm^2). Dobijeni podaci prikazani su u tabeli 12.

Tabela 12. Električna otpornost (R) i specifična provodljivost (σ) nosača/aditiva

Nosač/aditiv	l / cm	A / cm^2	R / Ω	σ / $S\ cm^{-1}$
WO_x	0,064	0,785	$3,83 \times 10^5$	$0,213 \cdot 10^{-6}$
$W_xC_yO_z$	0,086	0,785	0,760	0,141

Kao što se može videti iz tabele 12, dobijena je očekivano velika otpornost za WO_x ($383 \cdot 10^3 \Omega$). S obzirom da se WO_x koristi i kao aditiv i kao nosač katalizatora, vrlo je važno povećati njegovu provodljivost što se može postići dodavanjem ugljenika.

Pri pripremi serije Pt/C+ WO_x (N) katalizatora u kojoj WO_x ima ulogu aditiva, WO_x je mešan sa 40% Pt/C komercijalnim katalizatorom koji u svom sastavu već ima ugljenik. Na ovaj način postignuta je dovoljno velika električna provodljivost katalizatora za elektrohemjska ispitivanja, što je potvrđeno i EDS analizom (tabela 10). Iz EDS rezultata vidi se da je količina WO_x aditiva znatno manja u odnosu na količine C i Pt (a Pt nanočestice su u direktnom kontaktu sa elektronski provodnim ugljenikom odnosno platinom).

Takođe, WO_x je korišćen i kao nosač katalizatora za Pt i PtRu nanočestice. Tokom procesa redukcije WO_x je mešan sa Vulkanom kako bi se postigla dovoljna električna provodljivost i ovih sintetisanih katalizatora. Ovako pripremljeni katalizatori (serija Pt/ WO_x +C i serija PtRu/ WO_x +C) takođe imaju znatno veći procenat C u odnosu na WO_x nosač (videti tabele 10 i 11) čime se postiže željena električna provodljivost pripremljenih katalizatora.

Osnovna pretpostavka o provodljivosti nosača $W_xC_yO_z$ potvrđena je merenjem električne otpornosti ovog nosača. Iz tabele 12 vidi se da je njegova specifična provodljivost $0,141\ S\ cm^{-1}$, što je za šest reda veća veličina od specifične provodljivosti WO_x ($0,213 \cdot 10^{-6}\ S\ cm^{-1}$). Specifična provodljivost dobijenog nosača $W_xC_yO_z$ je istog reda veličine kao i provodljivost ugljeničnih nosača tipa Black Pearls 2000 ($0,070 - 0,447\ S\ cm^{-1}$) [186], aktivnog ugalja ($0,1 - 1,0\ S\ cm^{-1}$) [187], grafitnog praha ($0,086 - 0,177\ S\ cm^{-1}$) [188], kao i polikristalnog grafita ($3,1\ \Omega$) [189]. Dakle, sintezom nestihiometrijskog volfram-karbid-oksida dobijen je nosač sa velikom električnom provodljivošću i velikim brojem volfram-oksidnih aktivnih mesta (slika 18) koja poboljšavaju toleranciju katalizatora na ugljen-monoksid.

5.3. Elektrohemijska ispitivanja analiziranih katalizatora

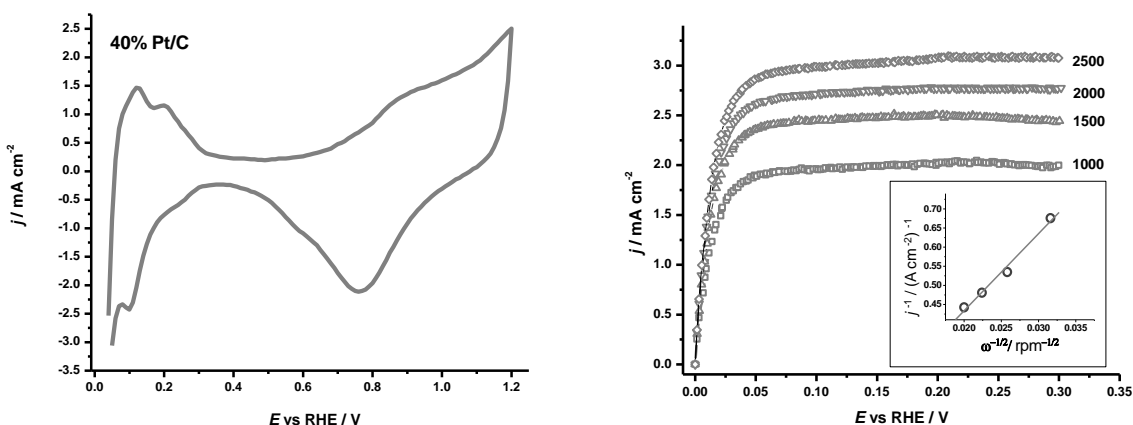
5.3.1. Ciklična voltametrijia i kinetika HOR

Nakon potvrđenog sastava svih pripremljenih katalizatora (tabele 10 i 11) i provodljivosti nosača, rađena su elektrohemijska ispitivanja. Na zlatnu rotirajuću disk elektrodu (RDE) nanosena je pripremljena suspenzija sa katalizatorom u vidu tankog filma (videti odeljak 4.4.). Količina nanosene suspenzije određena je tako da na elektrodi uvek bude ista količina platine i to 40 μg platine po cm^2 elektrode (izuzetak je serija Pt/C+WO_x(N) sa 20 μg_{Pt} cm^{-2}). Kako bi zaključili da li su pripremljeni katalizatori dobri za praktičnu primenu u PEM gorivnim ćelijama, oni su upoređeni sa katalizatorima koji već imaju komercijalnu primenu: 40% Pt/C i 30% PtRu/C. Iz tog razloga su elektrohemisjka merenja rađena za sve pripremljenje (tabela 8) i komercijalne katalizatore.

Nakon 30 minuta neprestanog prođuvavanja elektrolita (0,5 mol dm^{-3} HClO₄) azotom na sobnoj temperaturi, započeta su elektrohemijska merenja cikličnom voltametrijom kako bi se dobio opis površinskih procesa na elektrodi. Sve elektrode (RDE sa nanosenim katalizatorima) su intenzivno ciklirane između 0,03 V i 1,2 V u odnosu na RHE (vs. RHE), brzinom skeniranja od 100 mV s^{-1} , sledeći uobičajenu proceduru ispitivanja katalizatora za gorivne ćelije [163].

Zatim je ispitivana kinetika HOR snimanjem polarizacionih krivi sa linearnom promenom potencijala (LSV krive) u istom elektrolitu, na sobnoj temperaturi, uz zasićenje sistema gasovitim vodonikom. Snimanje je vršeno u potencijalnom opsegu od 0 do 0,3 V vs. RHE, brzinom promene potencijala od 5 mV s^{-1} , uz rotaciju RDE elektrode od 1000, 1500, 2000 i 2500 rpm. Iz LSV krivih za HOR očitavani su podaci potrebni za izračunavanje kinetičke gustine struje (j_k) i masene aktivnosti (j_m) svih ispitivanih katalizatora. Kinetička aktivnost računata je po Koutecky-Levich-ovoj jednačini (36), a masena aktivnost po jednačini (39) na nadnaponu od 20 mV.

Komercijalni Pt/C katalizator: Na slici 23 prikazane su krive dobijene elektrohemijskim ispitivanjem komercijalnog 40% Pt/C katalizatora u atmosferi azota i vodonika. Ciklovoltamogram (slika 23, levo) za komercijalni katalizator pokazuje tipično ponašanje karakteristično za platinske katalizatore sa tri naponske oblasti: oblast adsorpcije/desorpcije vodonika ($0,03 < E < 0,35\text{V}$ vs. RHE), oblast “dvojnog sloja” i oblast oksidacije/redukcije nastalog oksida ($E > 0,5\text{V}$ vs. RHE).



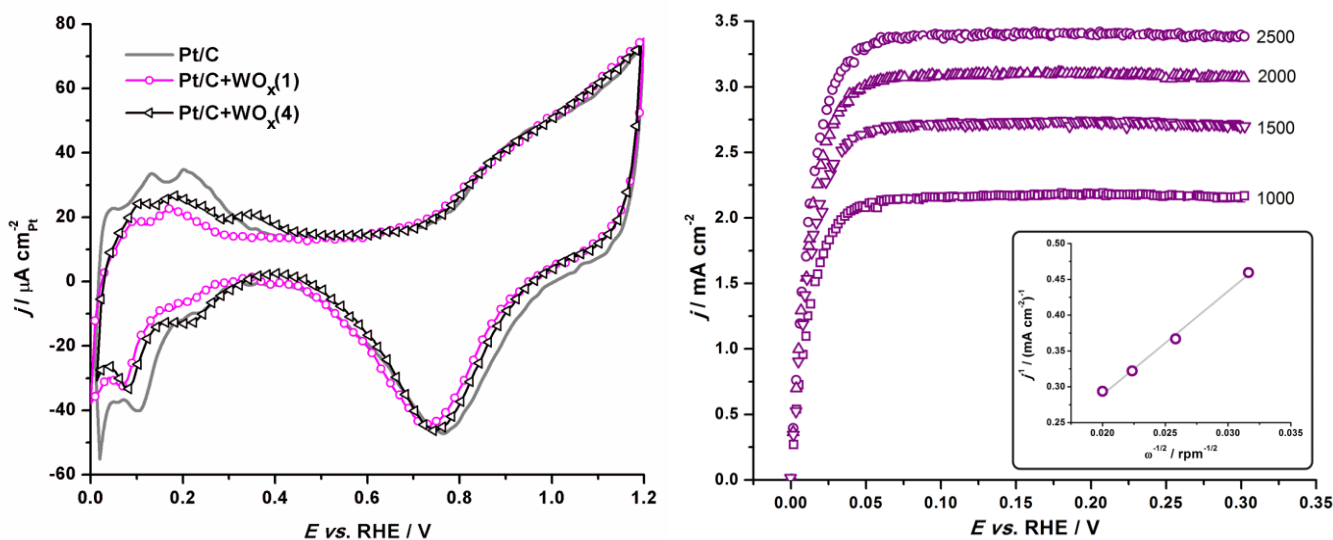
Slika 23. Komercijalni 40% Pt/C katalizator - Ciklovoltamogram (levo) i LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom na 0,02 V vs. RHE (desno)

Na desnoj strani slike 23 prikazane su HOR krive za komercijalni 40% Pt/C katalizator, pri različitim brzinama rotacije (1000, 1500, 2000 i 2500 rpm). Može se videti da se granična difuziona

gustina struje dostiže vrlo brzo na nadnaponu od oko 70 mV i da je ova granična struja dobro definisana u širokoj oblasti potencijala. Ova oblast potencijala odgovara anodnom potencijalu aktivne PEM gorivne ćelije i zato je jako važno da struja bude stabilna u ovoj oblasti.

Sa LSV krivih očitavane su vrednosti gustina struje na 20 mV vs. RHE i korišćenjem Koutecky-Levich-ove jednačine (34) dobijena je prava prikazana na umetnutoj slici slike 23 (desno). Iz preseka ove prave sa j^{-1} -osom očitava se vrednost kinetičke gustine struje koja se može dobiti i računskim putem korišćenjem jednačine (36). Na osnovu vrednosti kinetičke gustine struje na 20 mV vs. RHE, izračunata je masena aktivnost po jednačini (39).

Pt/C+WO_x(N) serija katalizatora: Na slici 24 (levo) prikazani su ciklovoltamogrami komercijalnog i dva odabrana katalizatora iz ove serije. Kao što se vidi, katalizatori Pt/C+WO_x(1) i Pt/C+WO_x(4) pokazuju skoro identična ponašanja kao i komercijalni katalizator. Uočavaju se tri oblasti potencijala: oblast adsorpcije/desorpcije vodonika ($E < 0,35$ V vs. RHE), oblast “dvojnog sloja” ($0,35 < E < 0,5$ V vs. RHE) i oblast oksidacije/redukcija oksida ($E > 0,5$ V vs. RHE).

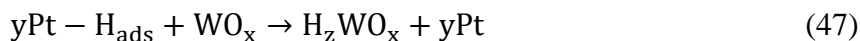


Slika 24. Poređenje ciklovoltamograma komercijalnog Pt/C i dva Pt/C+WO_x(N) katalizatora (levo); LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije za Pt/C+WO_x(4) katalizator, sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom na 0,02 V vs. RHE (desno) [190]

Oblast visokih potencijala je identična za sva tri prikazana katalizatora sa jednom vrlo malom razlikom, a to je položaj vrha redukcije oksida koji varira unutar 50 mV. Može se zaključiti da na kinetiku oksidacije platine praktično ne utiče impregnacija WO_x aditiva. U oblasti niskih potencijala ($0,03 < E < 0,35$ V vs. RHE) uočavaju se razlike između komercijalnog i sintetisanih katalizatora. U ovoj oblasti katalizator sa najmanjom količinom WO_x (Pt/C+WO_x(1) katalizator), pokazuje i najmanje adsorpciono/desorpcione pikove vodonika, što pokazuje ometenost adsorpcije vodonika u manjoj meri. Povećanjem količine WO_x u uzorku povećava se i površina za adsorpciju/desorpciju vodonika, što se može objasniti formiranjem volframove bronz u ovoj oblasti potencijala. Zapravo, dolazi do ubacivanja vodonika u WO_x:



ili prelaza H_{ads} sa Pt na WO_x:

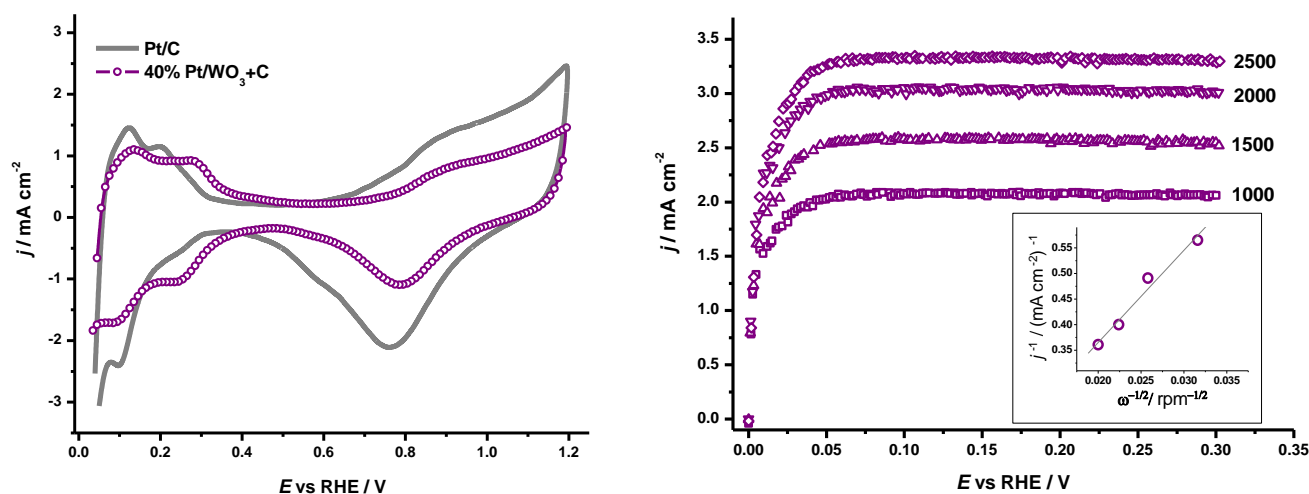


Kako bi bolje razumeli uticaj aditiva WO_x, snimana je kriva HOR pomoću RDE u elektrolitu (0,5 M HClO₄) zasićenom vodonikom. Na slici 24 (desno) prikazani su LSV voltamogrami za odabrani

Pt/C+WO_x(4) katalizator pri različitim brzinama rotacije RDE elektrode (1000, 1500, 2000 i 2500 rpm). Može se videti da se granična gustina struje dostiže vrlo brzo na nadnaponu od oko 70 mV. Dobro definisana granična difuziona struja (j_l) može se posmatrati u širokom potencijalu koji odgovara anodnom potencijalu aktivne PEM gorivne ćelije.

Sa LSV krivih očitane su vrednosti gustina struje na 20 mV vs. RHE za sve katalizatore ove serije i po Koutecky-Levich-ovoj jednačini (36) izračunate j_k , kao i j_m . Poređenjem izračunatih vrednosti vidi se da katalizator Pt/C+WO_x(4) ima najveće j_k i j_m vrednosti što ukazuje da ima najbolju kinetiku HOR u okviru Pt/C+WO_x(N) serije katalizatora. Kinetička gustina struje za ovaj katalizator je 10,99 mA cm⁻², a masena aktivnost 0,275 A mg_{Pt}⁻¹, što su značajno veće vrednosti nego za komercijalni 40% Pt/C katalizator (7,80 mA cm⁻² i 0,195 A mg_{Pt}⁻¹). Na slici 24 desno na umetnutoj slici prikazana je Koutecky-Levich-eve prava za ovaj katalizator.

Pt/WO_x+C serija katalizatora: Poređenje ciklovoltamograma komercijalnog i odabranog katalizatora iz ove serije, prikazano je na slici 25 (levo). Vidi se da ciklovoltamogram za 40% Pt/WO_x+C katalizator ima jasne tri oblasti potencijala: oblast adsorpcije/desorpcije vodonika, oblast "dvojnog sloja" i oblast oksidacije/redukcije oksida. Oba prikazana ciklovoltamograma pokazuju skoro identičan oblik krivih sa različitim "razvijenostima" oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika ($0,03 < E < 0,35$ V vs. RHE), kao i oblasti oksidacije/redukcije oksida ($E > 0,5$ V vs. RHE).



Slika 25. Poređenje ciklovoltamograma komercijalnog i 40% Pt/WO_x+C katalizatora (levo); LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije RDE sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom na 0,02 V vs. RHE za 40% Pt/WO_x+C katalizator (desno)

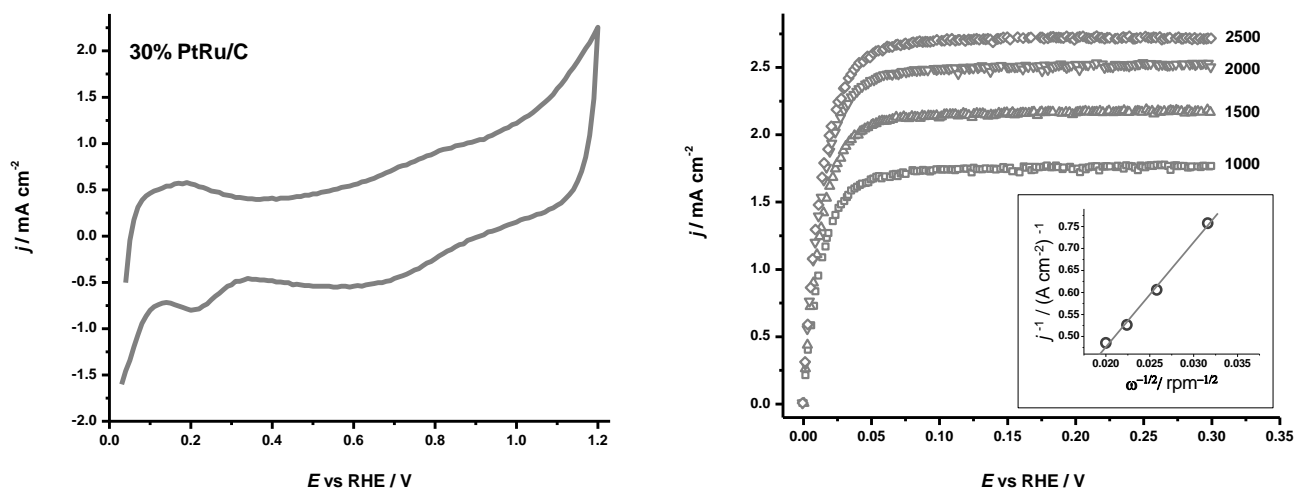
U oblasti niskih potencijala ($0,03 < E < 0,35$ V vs. RHE) 40% Pt/WO_x+C katalizator pokazuje manje adsorpciono/desorpcione pikove vodonika u odnosu na komercijalni katalizator. Manji pikovi ukazuju na ometenost adsorpcije vodonika, koja se može objasniti formiranjem volframove bronzne u ovoj oblasti potencijala (po jednačini 46 ili 47). U oblasti visokih potencijala ($E > 0,5$ V vs. RHE), u kojoj dolazi do oksidacije/redukcije oksida, vidi se znatno manja razvijenost za 40% Pt/WO_x+C katalizator, kao i vrlo malo pomeranje pika redukcije oksida (za oko 30 mV vs. RHE) ka većim vrednostima potencijala u odnosu na komercijalni katalizator. Ovo se može objasniti ometenom, odnosno usporenom disocijacijom molekula vode na nosaču WO_x sa Pt nanočesticama, kao što su to već objasnili Micoud i saradnici [139].

Na slici 25 (desno) prikazani su LSV voltamogrami pri različitim brzinama rotacije RDE (1000, 1500, 2000 i 2500 rpm) i Koutecky-Levich-eve prava (umetnuta slika) za odabrani 40% Pt/WO_x+C

katalizator. Vidi se da se i kod ove serije katalizatora, granična difuziona gustina struje dostiže vrlo brzo, na naponima od oko 60 mV vs. RHE. Korišćenjem Koutecky-Levich-ove jednačine iz LSV voltamograma (snimljenih na 2000 rpm) izračunati su j_k i j_m . Iz izračunatih vrednosti j_k i j_m za katalizatore ove serije, vidi se da katalizator 40% Pt/WO_x+C pokazuje najbolju HOR kinetiku u okviru ove serije katalizatora, sa 11,80 mA cm⁻² za kinetičku gustinu struje i 0,295 A mg_{Pt}⁻¹ za masenu aktivnost. Za komercijalni 40% Pt/C katalizator te vrednosti su 7,80 mA cm⁻² i 0,195 A mg_{Pt}⁻¹, odnosno značajno manje u odnosu na sintetisani 40% Pt/WO_x+C katalizator.

Velikim brojem eksperimenata potvrđeno je da katalizatori na bazi PtRu imaju znatno veću toleranciju na CO u odnosu na Pt katalizatore. Tolerancija na CO je vrlo bitna karakteristika anodnih katalizatora PEM gorivnih ćelija. Shodno ovoj činjenici, pripremljeni su i analizirani katalizatori na bazi PtRu koji su upoređivani sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom.

Komercijalni PtRu/C katalizator: Na slici 26 (levo) prikazan je ciklovoltamogram za komercijalni PtRu/C katalizator. Može se videti da u tipičnoj oblasti za adsorpciju/desorpciju vodonika (0,03 V < E < 0,35 V vs. RHE) PtRu/C katalizator pokazuje izvesne simetrične anodne i katodne karakteristike koje se mogu pripisati adsorpciji/desorpciji vodonika. Ova oblast je manje razvijena u poređenju sa komercijalnim Pt/C katalizatorom (slika 23, levo), kao posledica elektronskog efekta koji nastajaje u prisustvu Ru [191].

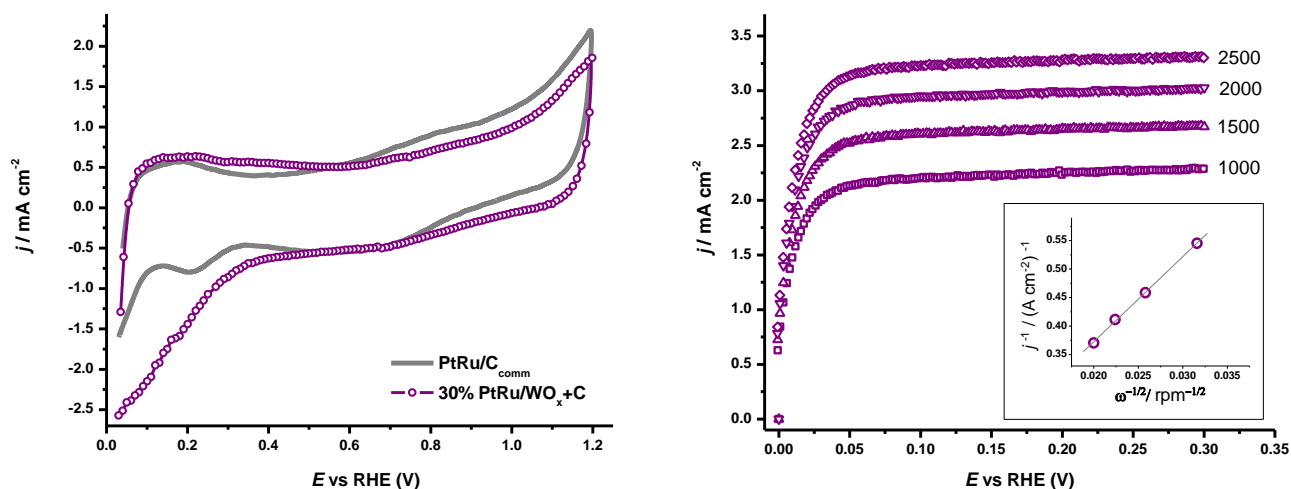


Slika 26. Komercijalni PtRu/C katalizator - Ciklovoltamogram (levo) i LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom na 0,02 V vs. RHE (desno)

Krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom, za komercijalni 30% PtRu/C katalizator, prikazane su na slici 26 (desno). I za ovaj katalizator može se primetiti da se granična difuziona gustina struje dostiže jako brzo (na nadnaponu od oko 60 mV) uz dobru definisanost i stabilnost u širokoj oblasti potencijala (oblasti anodnog potencijala aktivne PEM gorivne ćelije). Iz HOR krivih, pri različitim brzinama rotacije, očitavaju se gustine struje na 20 mV vs. RHE i konstruiše Koutecky-Levich-eva prava prikazana na umetnutoj slici slike 26 (desno). Pomoću jednačine (36) izračunata je kinetička gustina struje na nadnaponu od 20 mV (7,86 mA cm⁻²), a jednačine (39) masena aktivnost (0,197 A mg_{Pt}⁻¹).

PtRu/WO_x+C serija katalizatora: Na slici 27 (levo) prikazano je poređenje ciklovoltamograma komercijalnog 30% PtRu/C i odabranog katalizatora ove serije (30% PtRu/WO_x+C). Mogu se videti neke male razlike između ovih katalizatora. U oblasti niskih potencijala (0,03 V < E < 0,35 V vs.

RHE), koja odgovara oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika, komercijalni 30% PtRu/C katalizator pokazuje izvesne simetrične anodne i katodne karakteristike. Međutim, kod 30% PtRu/WO_x+C katalizatora vidi se očigledna asimetrija u ovoj oblasti - katodna grana je izraženija. Ovo se pripisuje stvaranju volframove bronzne na nosaču WO_x [116]. Bronza nastaje po jednom od dva mehanizma: ubacivanjem vodonika u WO_x po jednačini (46) ili prelazom H_{ads} sa Pt na WO_x po jednačini (47). U oblasti formiranja oksida metala/redukcije oksida metala ($E > 0,5$ V vs. RHE), ciklovoltamogrami za komercijalni 30% PtRu/C i 30% PtRu/WO_x+C katalizator su potpuno različiti. U ovoj oblasti oksidacioni pikovi metala/redukcije oksida potpuno nestaju kod 30% PtRu/WO_x+C katalizatora, dok su vidljivi kod komercijalnog PtRu/C katalizatora. Veruje se da je ova promena u izgledu ciklovoltamograma posledica prisustva međufaznog prostora između legure metalnih nanočestica (PtRu) i nosača WO_x. Postojanje ovog međufaznog prostora (PtRu|WO_x) dovodi do znatne promene hemisorpcionih svojstva metala. Ali se to ne može tvrditi sa sigurnošću u ovom koraku analize.

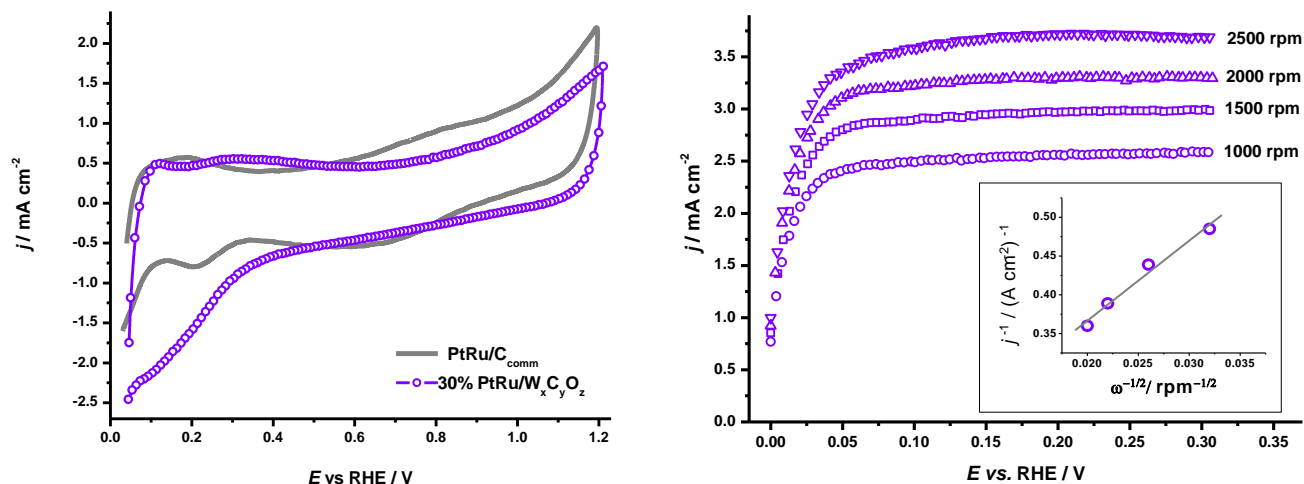


Slika 27. Poređenje ciklovoltamograma komercijalnog i 30% PtRu/WO_x+C katalizatora (levo) i LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije RDE sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom na 0,02 V vs. RHE za 30% PtRu/WO_x+C katalizator (desno)

Krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom, za 30% PtRu/WO_x+C katalizator, prikazane su na slici 27 (desno). Granična difuzija se vrlo brzo dostiže - na HOR nadnaponu od oko 60 mV. Iz HOR krivih svih katalizatora ove serije (PtRu/WO_x+C), snimljenih na 2000 rpm, dobijeni su podaci za izračunavanje kinetičke gustine struje (na nadnaponu od 20 mV) i masene aktivnosti. Iz izračunatih vrednosti za j_k i j_m (za sve katalizatore ove serije) jasno se vidi da je najaktivniji 30% PtRu/WO_x+C katalizator sa kinetičkom aktivnošću od 12,97 mA cm⁻² i masenom aktivnošću od 0,324 A mg_{Pt}⁻¹.

PtRu/W_xC_yO_z serija katalizatora: Na slici 28 (levo) prikazano je poređenje ciklovoltamograma komercijalnog 30% PtRu/C i odabranog katalizatora ove serije (30% PtRu/W_xC_yO_z). Vidi se da se sintetisani 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator skoro identično ponaša kao i sintetisani 30% PtRu/WO_x+C katalizator (slika 27, levo), što je i očekivano s obzirom da volfram-oksidna frakcija dominira u nosaču W_xC_yO_z. Asimetrija u katodnom delu, oblasti niskih potencijala (0,03 V < E < 0,35 V vs. RHE), i ovde se obajšnjava stvaranjem volframove bronzne, i to u volfram-oksidoj frakciji nosača W_xC_yO_z. Ova asimetričnost bi mogla da ukazuje i na neki katodni proces, ali u ovom trenutku se to ne može potvrditi. U oblasti visokih potencijala ($E > 0,5$ V vs. RHE), vrhovi oksidacije metala/redukcije oksida potpuno nestaju za 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator (kao i za 30% PtRu/WO_x+C katalizator), dok je vidljiv kod komercijalnog 30% PtRu/C katalizatora. Ove promene u izgledu ciklovoltamograma i ovde se mogu

objasniti kao posledica prisustva međufaznog prostora između legure metalnih nanočestica (PtRu) i nosača $W_xC_yO_z$, koja znatno menja hemisorpciona svojstva metala. Takođe, na višim oksidacionim potencijalima dolazi i do smanjene provodljivosti nosača usled delimične oksidacije, što dovodi do smanjivanja elektrohemijjskog odgovora.



Slika 28. Poređenje ciklovoltamograma komercijalnog i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora (levo) i LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije RDE sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom na 0,02 V vs. RHE za 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator (desno) [178]

Na slici 28 (desno) prikazane su LSV krive oksidacije H₂ pri različitim brzinama rotacije RDE (1000, 1500, 2000 i 2500 rpm) sa umetnutom Koutecky-Levich-evom pravom za 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator. Može se videti da se granična difuzija vrlo brzo dostiže na HOR nadnaponu od oko 60 mV, što je karakteristično za čitavu ovu seriju. Za sve katalizatore ove serije (PtRu/W_xC_yO_z) izračunate su kinetička i masena aktivnost iz HOR krivih snimljenih na 2000 rpm. Na osnovu dobijenih vrednosti zaključuje se da je 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator najaktivniji u okviru ove serije, sa j_k od 8,33 mA cm^{-2} i j_m od 0,208 $\text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$. Ove vrednosti su manje od j_k i j_m vrednosti za katalizatore sa WO_x nosačem/aditivom, ali su ipak veće od j_k i j_m vrednosti za komercijalne katalizatore.

Poređenjem dobijenih vrednosti za kinetičku gustinu struje (j_k) i masenu aktivnost (j_m), može se proceniti koji od ispitivanih katalizatora ima najbolju kinetiku HOR. Dobijene j_k i j_m vrednosti za sve ispitivane katalizatore prikazane su u tabeli 13. Kao što se može videti većina pripremljenih katalizatora ima veću aktivnost za oksidaciju vodonika u odnosu na komercijalne katalizatore (40% Pt/C i 30% PtRu/C). Takođe, vidi se i da najveću kinetičku gustinu struje, kao i masenu aktivnost, ima 30% PtRu/WO_x-C katalizator.

Tabela 13. Kinetička gustina struje i masena aktivnost za HOR ispitivanih katalizatora

Katalizatori	$j_k / \text{mA cm}^{-2}$	$j_m / \text{A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ na $\eta = 20 \text{ mV}$
40% Pt/C	7,80	0,195
30% PtRu/C	7,86	0,197
Pt/C+WO _x (1)	8,68	0,217
Pt/C+WO _x (2)	7,47	0,187
Pt/C+WO _x (3)	9,33	0,233
Pt/C+WO _x (4)	10,99	0,275
Pt/C+WO _x (5)	9,29	0,232
10% Pt/WO _x -C	5.81	0.145
20% Pt/WO _x -C	7.49	0.187
40% Pt/WO _x -C	11.80	0.295
10% PtRu/WO _x -C	10,51	0,263
20% PtRu/WO _x -C	11,40	0,285
30% PtRu/WO _x -C	12,97	0,324
5% PtRu/W _x C _y O _z	5.33	0.133
10% PtRu/W _x C _y O _z	6.14	0.153
20% PtRu/W _x C _y O _z	6.56	0.164
30% PtRu/W _x C _y O _z	8.33	0.208

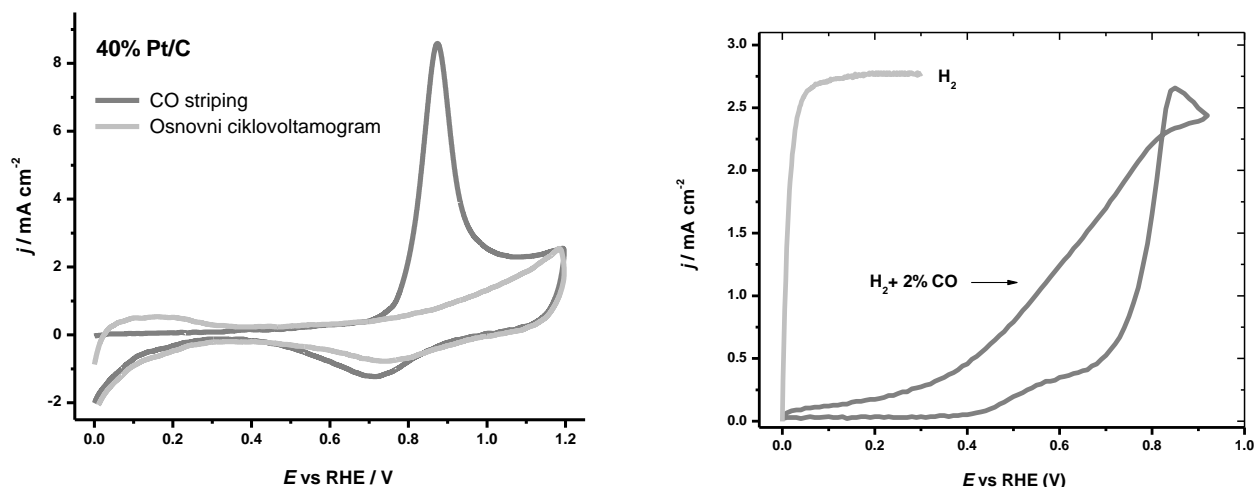
S obzirom da su pripremljeni katalizatori sintetisani za primenu u PEM gorivnim ćelijama, jako je bitno da imaju što veću toleranciju prema trovanju ugljen-monoksidom. Iz ovog razloga svi pripremljeni katalizatori analizirani su u atmosferi vodonika sa udelom ugljen-monoksida (98% H₂ + 2% CO) simulirajući reformat [46] koji se u realnim sistemima koristi kao gorivo za PEM gorivne ćelije. Snimanjem i analiziranjem krivi elektrooksidacije adsorbovanog CO i HOR krivih u prisustvu ugljen-monoksida, može se proceniti tolerancija katalizatora na CO trovanje.

5.3.2. Elektrooksidacija CO_{ads} i kinetika HOR u prisustvu ugljen-monoksida

Ispitivanje tolerancije katalizatora na ugljen-monoksid rađeno je na sobnoj temperaturi, u istom elektrolitu (0,5 mol dm⁻³ HClO₄) koji je prethodno zasićen smešom gasova - vodonika (98%) i ugljen-monoksida (2%). Ugljen-monoksid je najpre adsorbovan na površinu katalizatora tokom 2000 s, na 50 mV vs. RHE. Skeniranje potencijala započeto je od 50 mV do 0,9 V vs. RHE (brzinom od 5 mV s⁻¹) i završeno povratkom potencijala do 0 V vs. RHE, uz rotaciju RDE od 2000 rpm. Oksidacija adsorbovanog CO i njegovo uklanjanje sa površine katalizatora, vršeno je cikliranjem potencijala od 0V do 1,2 V vs. RHE kroz dva ciklusa, uz brzinu promene potencijala od 100 mV s⁻¹. Prvi ciklus ciklovoltamograma (CO stripping) predstavlja krivu oksidacije CO_{ads} sa izraženim CO pikom oksidacije, a drugi ciklus (osnovni ciklovoltamogram) je kriva koja bi trebalo da se poklapa sa ciklovoltamogramom snimljenim u atmosferi čistog vodonika (odeljak 5.3.1.). Iz snimljenih ciklovoltamograma i HOR krivi u prisustvu CO, određeni su: ESA_{CO} (cm²), kao i $E_{\text{CO}_{\text{des}}}$ (V), E_{onset} (V) i $j_{m,\text{CO}}$ (A mg_{Pt}⁻¹) vrednosti.

Komercijalni Pt/C katalizator: Na slici 29 (levo) prikazan je ciklovoltamogram oksidacije/desorpcije CO (CO stripping voltamogram) komercijalnog 40% Pt/C katalizatora. Kriva obeležena kao CO stripping je prvi ciklus ciklovoltamograma i pokazuje izraženi, oštar pik koji

odgovara količini adsorbovanog CO na površini katalizatora. Na osnovu veličine površine CO pika (Q u mC) izračunata je ESA_{CO} po jednačini (38): $ESA_{CO} = Q / 420 \mu\text{C cm}^{-2}$. Takođe, iz ovog ciklovoltamograma može se očitati i napon koji odgovara adsorpcionom piku CO ($E_{CO_{des}}$), odnosno napon kome odgovara najveća gustina struje. $E_{CO_{des}}$ za Pt/C katalizator jednak 0,870 V vs. RHE.

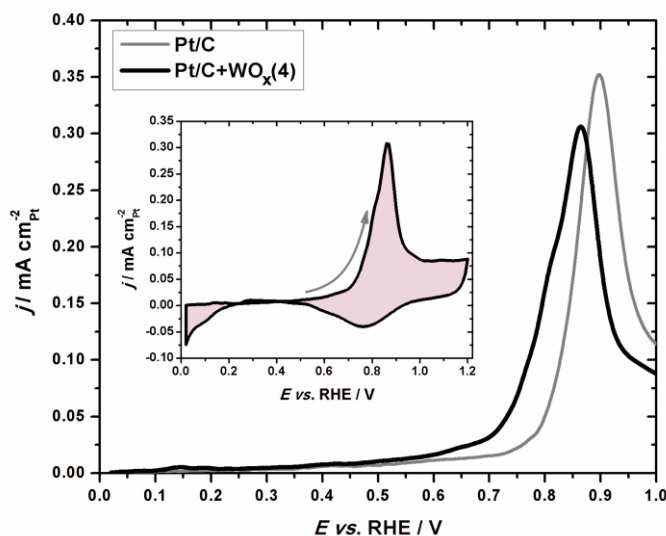


Slika 29. Komercijalni 40% Pt/C katalizator – ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} (levo) i HOR kriva u smeši $H_2 + 2\% CO$ na 2000 rpm (desno)

Na slici 29 (desno) prikazane su HOR krive snimljene u čistom vodoniku i smeši 98% $H_2 + 2\% CO$ uz brzinu rotacije RDE od 2000 rpm i brzinu polarizacije od 5 mV s^{-1} . Posmatranjem krive snimljene u smeši gasova, vidi se da struja u anodnom smeru počinje da raste na određenom potencijalu, E_{onset} . Ovaj potencijal predstavlja potencijal oksidacije adsorbovanog ugljen-monoksida, odnosno desorpcije CO_{ads} sa platinskih nanočestica. Vidi se da je za komercijalni 40% Pt/C katalizator ova vrednost oko 0,4 V vs. RHE. Takođe, vidi se da je struja snimljena u anodnom smeru, u smeši $H_2 + 2\% CO$, znatno manja od anodne struje snimljene u čistom vodoniku. Potencijal je skeniran do 0,9 V vs. RHE, pri kom ne dolazi do potpunog čišćenja površine od CO_{ads} već do delimičnog, i nazad do 0 V vs. RHE. U povratnoj strujnoj grani (katodni smer struje) zabeležene su veće strujne vrednosti u odnosu na anodne struje. Iz ovog dela očitana je struja na nadnaponu od 30 mV i izračunata je masena aktivnost $j_{m,CO}$.

Pt/C+ $WO_x(N)$ serija katalizatora: Snimanjem ciklovoltamograma desorpcije CO_{ads} za seriju Pt/C+ $WO_x(N)$ katalizatora uočavaju se određene promene u odnosu na ciklovoltamogram snimljen za komercijalni 40% Pt/C katalizator. Te promene se uočavaju jedino u oblasti visokih potencijala na kojima dolazi do čišćenja elektroda od CO_{ads} . Za sve pripremljene katalizatore ove serije, primećeno je da se pikovi oksidacije CO_{ads} pomeraju za 10 do 60 mV ka negativnijem potencijalu u odnosu na strujni maksimum oksidacije CO_{ads} za komercijalni katalizator. Na slici 30 prikazani su visokopotencijalni delovi ciklovoltamorgama komercijalnog Pt/C i odabranog Pt/C+ $WO_x(4)$ katalizatora.

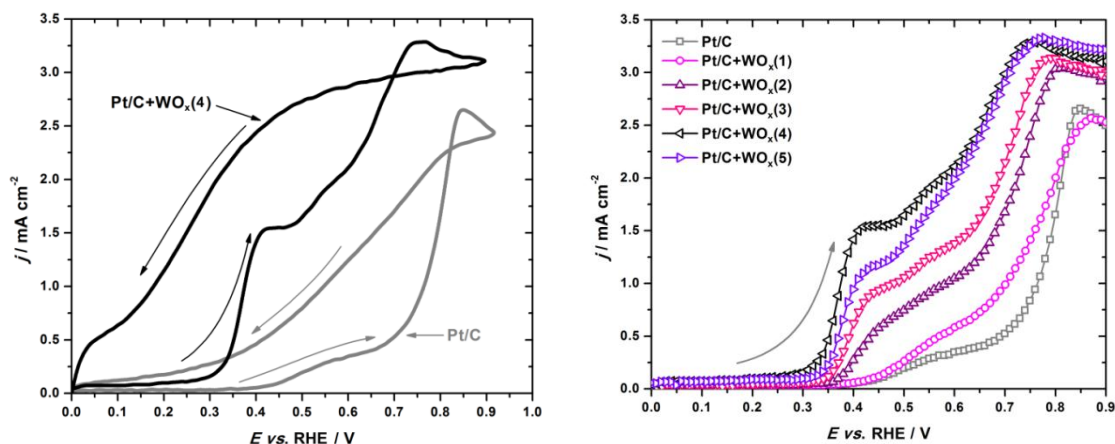
S obzirom da impregnacija WO_x aditiva ne utiče na kinetiku oksidacije Pt površine (slika 24, levo), pomeranje pikova oksidacije CO_{ads} se ne može povezati sa pojačanim formiranjem Pt- H_{ads} u ovoj oblasti, pa se predpostavlja da ovo poboljšano uklanjanje CO_{ads} potiče od postojanja međufaznog prostora između Pt nanočestica i aditiva WO_x (Pt/ WO_x). Treba uočiti da gustina struje oksidacije CO_{ads} počinje da raste od $\sim 0,5 \text{ V vs. RHE}$, gde vrste WO_x mogu dati OH grupe za oksidaciju CO_{ads} (iz međufaznog prostora, Pt/ WO_x) i time pojačati uklanjanje adsorbovanog CO [139]. Ove OH grupe potiču od protonizacije WO_x analogno jednačini (46) [192,193] i/ili hemisorpcije H_2O [194,195].



Slika 30. Poređenje pikova desorpcije CO_{ads} komercijalnog i $\text{Pt/C}+\text{WO}_x(4)$ katalizatora; umetnuta slika prikazuje ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} komercijalnog Pt/C katalizatora [190]

Na visokim potencijalima elektrode ($E > 0,6 \text{ V vs. RHE}$), na kojima se uklanja veći deo CO_{ads} , volfram-oksidi je u svom stehiometrijskom obliku WO_3 [116] i ne može obezbediti snabdevanje OH za oksidaciju CO_{ads} . Zato se pretpostavlja da je uklanjanje CO_{ads} moguće usled nastajanja poremećene distribucije adsorbovanih CO na nižim potencijalima na faznoj granici Pt/WO_x . Treba napomenuti da postoji jako mala razlika u gustinama struje pre formiranja pika oksidacije CO_{ads} za $\text{Pt/C}+\text{WO}_x(N)$ i Pt/C (oko 2 mA cm^{-2}) koja se može pripisati kapacitativnom doprinosu volfram-oksidnih vrsta i/ili izvesnoj oksidaciji CO_{ads} . Oksidacija adsorbovanih CO se ne uočava na potencijalima nižim od $0,5 \text{ V vs. RHE}$, što je u suprotnosti sa oksidacijom CO_{ads} na Pt/WO_x katalizatorima kod kojih se oksidacija CO_{ads} opaža duž čitavog opsega potencijala, počevši od vrlo niskih vrednosti [119,139,196].

Snimanjem HOR krivi u prisustvu ugljen-monoksida, možemo dobiti više informacija o slobodnim aktivnim Pt mestima za oksidaciju vodonika. Iz tog razloga snimane su LSV krive za sve analizirane katalizatore ove serije. Dobijene HOR krive prikazane su na slici 31.



Slika 31. HOR krive u smeši $\text{H}_2 + 2\% \text{ CO}$ na 2000 rpm – Poređenje $\text{Pt/C}+\text{WO}_x(4)$ i komercijalnog katalizatora (levo); Poređenje anodnih grana komercijalnog i $\text{Pt/C}+\text{WO}_x(N)$ katalizatora (desno) [190]

Sa prikazanih krivi (slika 31) uočava se postojanje tri potencijalne oblasti. Prva oblast je oblast niskih potencijala od 0 do $0,3 \text{ V vs. RHE}$, koja odgovara oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika (slika

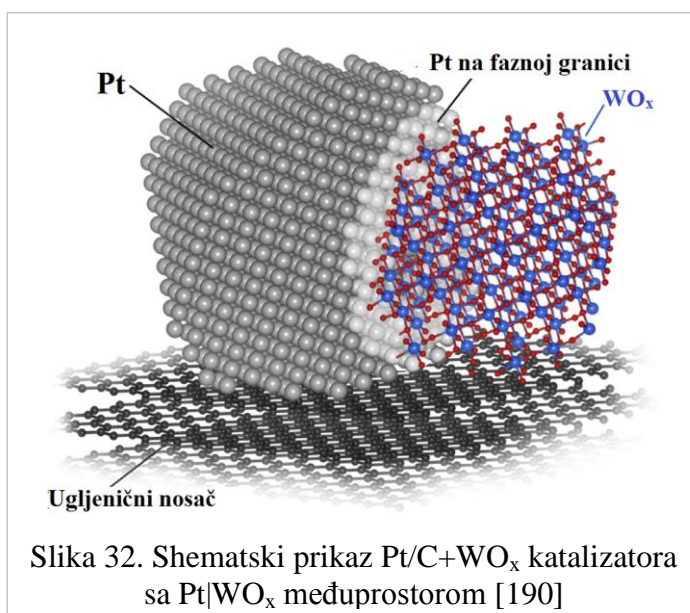
24). U ovoj oblasti uočavaju se jako male struje, svega oko $80 \mu\text{A cm}^{-2}$ koje se povećavaju sa količinom WO_x u uzorku. Ova mala ali konstantna struja ukazuje da: ili ne postoji progresivno uklanjanje CO_{ads} sa površine katalizatora ili da se mala količina uklonjenog CO_{ads} nadoknađuje adsorpcijom novih CO iz elektrolita. Mala struja potvrđuje da u ovoj oblasti postoji jako malo aktivnih mesta za HOR.

Druga oblast je oblast srednjih potencijala od 0,3 V do 0,5 V vs. RHE i odgovara oblasti “dvojnog sloja”. U ovoj oblasti uočava se rast gustine struje sa porastom potencijala i sa povećanjem količine WO_x u uzorku. Na ovim potencijalima nema opsežne oksidacije Pt površine, ali ima stabilne H_yWO_x faze [116], pa se OH može obezbediti za uklanjanje CO_{ads} . Može se videti i vrlo interesantano ponašanje krive pri rastu HOR struje, posebno pojava malog strujnog platoa (kod Pt/C+ $\text{WO}_x(4)$ katalizatora) koji podseća na graničnu difuziju (slika 31, desno).

Treća oblast je oblast visokih potencijala ($E > 0,5$ V vs. RHE). U ovoj oblasti postoji aktivno uklanjanje CO_{ads} koje potiče od nastajanja Pt-OH_{ads} bez obzira na prisustvo WO_x faza. Za sve ispitane katalizatore ove serije (Pt/C+ $\text{WO}_x(N)$) vidimo povećanje HOR struje povezane sa progresivnim uklanjanjem CO_{ads} (slika 31, desno). Za komercijalni Pt/C katalizator HOR difuziona struja nije dostignuta, što je već i istaknuto u drugim radovima [46]. Ipak, katalizatori Pt/C+ $\text{WO}_x(N)$ sa najvećim sadržajem W dostižu difuzionu struju HOR. Na ovako visokim potencijalima ($E > 0,5$) WO_x se nalazi u svom stehiometrijskom obliku WO_3 i ne može obezbediti OH vrste za oksidaciju CO_{ads} . Stoga, postavlja se pitanje kako se uopšte dostižu difuzione struje za HOR? Veruje se da odgovor leži u postojanju međufaznog prostora između Pt nanočestica i aditiva WO_x . Stvaranjem kontakta između Pt i WO_x dolazi do smanjenja površinske energije Pt, odnosno smanjivanja reaktivnosti Pt. Ovaj efekat je čisto elektronski jer nastaje usled promene hemijske sredine i bez promene Pt-Pt veze (nema efekta naprezanja). Ovaj argument i proračun dobijen primenom teorije funkcionala gustine (eng. Density Functional Theory, DFT) [126], pokazuje da smanjena reaktivnost Pt korelira sa povećanom tolerancijom na CO, kao posledica olakšane rekombinacije CO_{ads} sa OH_{ads} usled slabijeg vezivanja CO za površinu platine. Međutim, kada se govori o elektronskim strukturama, smanjena reaktivnost jednaka je stabilizaciji centara d-trake platine [197] koja utiče i na adsorpciju CO i formiranje OH_{ads}. Zaključuje se da je formiranje Pt-OH_{ads} takođe malo ometeno u ovom međufaznom prostoru Pt/ WO_x . Dakle, može se zaključiti da u oblasti visokih potencijala postoji određen broj aktivnih centara za HOR koja omogućuju da katalizatori dostignu graničnu difuzionu struju HOR, iako je veći deo površine oksidovan po ciklovoltamogramu sa slike 24 (levo).

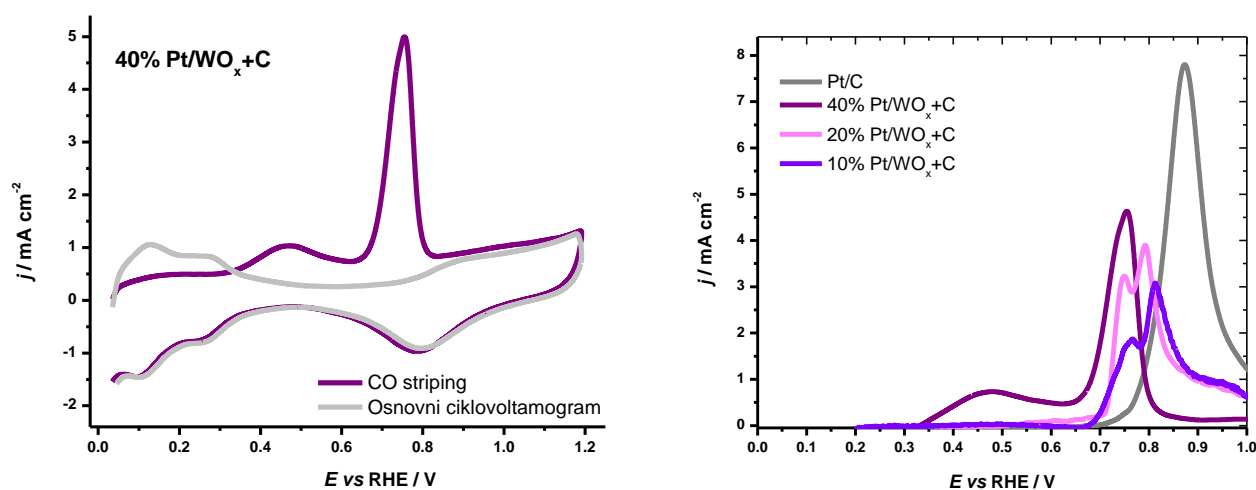
Sasvim prirodno se nameće pitanje: „Koliko se daleko od međufaznog kontakta Pt/ WO_x ovaj efekat zaista oseća?“ Prethodni DFT proračuni pokazali su da tanki filmovi katalizatora ne mogu da „osete“ nosač kada je njihova debljina tri ili više slojeva [198] (govoreći o čistom elektronskom efektu). Kada se ovaj zaključak primeni na lateralne dimenzije može se zaključiti da dva do tri reda Pt-atoma u nanočesticama Pt „osećaju“ fazu WO_x . Ovo dovodi do zaključka da ovih nekoliko redova atoma u blizini međufaznog kontakta Pt/ WO_x u osnovi definišu ponašanje Pt/C katalizatora impregniranog aditivom (WO_x) dok se ostatak površine Pt nanočestica manje-više ponaša kao čista platina (slika 32).

Poređenjem komercijalnog katalizatora sa najaktivnijim Pt/C+ $\text{WO}_x(4)$ katalizatorom (slika 31, levo) vidi se mnogo veća aktivnost pri anodnom



skeniranju i znatno manja aktivnost pri katodnom skeniranju Pt/C+WO_x(4) katalizatora u odnosu na komercijalni. Na osnovu prethodne diskusije, ovo se može objasniti: *i*) postojanjem aktivnih centara za HOR kao rezultat spore oksidacije površine u oblasti visokih potencijala i *ii*) OH vrste koje obezbeđuje aditiv WO_x, za uklanjanje CO_{ads} u oblasti srednjih potencijala. Tokom ovih eksperimenata CO_{ads} nije dobro izbalansiran sa CO rastvorenim u elektrolitu i zato CO_{ads} sloj na Pt/C+WO_x(4) katalizatoru nije kompaktan što rezultira приметно malim strujama u oblasti niskih potencijala.

Pt/WO_x+C serija katalizatora: Ova serija katalizatora sadrži iste komponente kao i serija Pt/C+WO_x(N). Ipak, treba pomenuti da su katalizatori ove dve serije sintetisani na različite načine: serija Pt/C+WO_x(N) dobijena je mešanjem komercijalnog Pt/C katalizatora i aditiva WO_x, dok je serije Pt/WO_x+C dobijena redukcijom platine na nosaču WO_x. Dakle, razlike u ponašanju katalizatora ove dve serije, pre svega proizilaze iz razlika u njihovim pripremama.



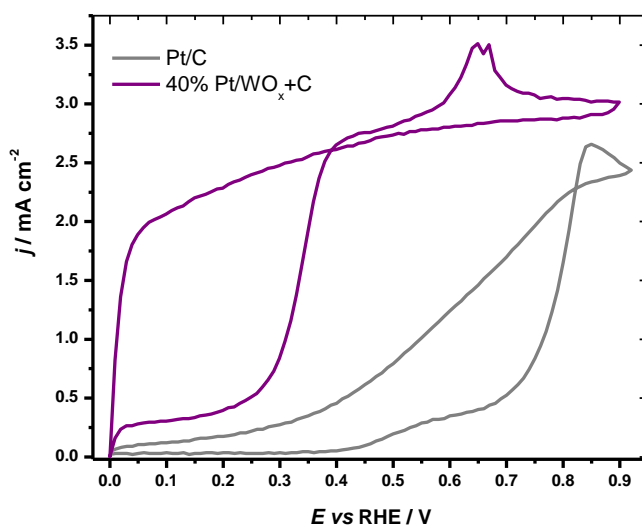
Slika 33. Ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} 40% Pt/WO_x+C katalizatora (levo); poređenje pikova oksidacije CO_{ads} komercijalnog, 10%, 20% i 40% Pt/WO_x+C katalizatora

Na slici 33 prikazani su ciklovoltamogrami serije Pt/WO_x+C katalizatora. Na levoj strani slike prikazan je ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} na 40% Pt/WO_x+C katalizatoru. Poređenjem prvog (CO stripping) i drugog ciklusa (osnovnog ciklovoltamograma) dobijamo pikove oksidacije CO_{ads} na katalizatoru. Dobijeni pikovi CO_{ads} oksidacije (za sve katalizatore ove serije) prikazani su na desnoj strani slike 33.

Snimanjem ciklovoltamograma desorpcije CO_{ads} na Pt/WO_x+C katalizatorima uočavaju se značajne razlike u odnosu na ciklovoltamogram snimljen za komercijalni Pt/C katalizator (slika 29). Te promene se uočavaju u širokoj oblasti potencijala, tj. na svim potencijalima većim od 0,3 V vs. RHE. Pojavu CO_{ads} oksidacije ispod 0,5 V vs. RHE, počevši od vrlo niskih vrednosti potencijala, zabeležili su i drugi autori [119,139,196]. Ono što je interesantno primetiti kod sintetisanih Pt/WO_x+C katalizatora je pojava dvostrukog oksidacionog pika. Na slici 33 (desno) vide se predpikovi i glavni pikovi oksidacije, koji se ne pojavljuju kod komercijalnog katalizatora, kao ni kod katalizatora serije Pt/C+WO_x(N). Prema Guerin-u i njegovim saradnicima [199] pojava višestrukih pikova na ciklovoltamogramu desorpcije CO_{ads} pripisuje se oksidaciji CO_{ads} na „terasama“ i ivicama Pt nanočestica. Dok Maillard sa saradnicima [119] ovu pojavu objašnjava stvaranjem aglomeracija Pt nanočestica i formiranjem nanozrnastih struktura. SEM mikrografije sintetisanih uzoraka (slika 19) potvrđuju lokalne aglomeracije koje bi mogle biti uzrok pojave dvostrukih pikova oksidacije CO_{ads}. Jayaraman i saradnici [116] takođe su uočili predpikove na ciklovoltamogramima oksidacije CO_{ads} na

Pt-WO_x/C katalizatorima i primetili su da se pozicije predpikova pomeraju sa promenom udela Pt u Pt-WO_x/C katalizatorima.

Takođe, sa slike 33 (desno) vidi se da se glavni pikovi oksidacije CO_{ads} značajno pomeraju ka negativnijim potencijalima, za 55 mV do 120 mV vs. RHE, u odnosu na pik oksidacije CO_{ads} komercijalnog katalizatora. Poboljšano uklanjanje adsorbovanih CO na $E > 0,5V$ vs. RHE, može se objasniti pojačanim formiranjem Pt-H_{ads} u ovoj oblasti potencijala, što potvrđuje i promenjen izgled ciklovoltamograma u oblasti oksidacije/redukcije Pt površine (slika 25, levo). Poboljšana oksidacija CO_{ads} se može objasniti i postojanjem međufaznog prostora Pt|WO_x. Gustina struje oksidacije CO_{ads} počinje da raste od ~0,5 V vs. RHE (osim za 40% Pt/WO_x+C, već od ~0,35 V vs. RHE), gde WO_x vrste mogu obezbediti OH vrste za oksidaciju CO_{ads} iz međufaznog prostora Pt|WO_x i time pojačati uklanjanje adsorbovanog CO [139]. Ove OH grupe potiču od protonizacije WO_x i/ili hemisorpcije H₂O na WO_x, kao i za seriju Pt/C+WO_x(N) katalizatora. Na potencijalima $E > 0,6$ V vs. RHE, volfram-oksidi su u svom WO₃ obliku [116] i ne mogu obezbediti snabdevanje OH, pa je uklanjanje CO_{ads} omogućeno usled nastajanja poremećene distribucije CO_{ads} na nižim potencijalima na granici faza Pt|WO_x.



Slika 34. Poređenje HOR krivi komercijalnog Pt/C i 40% Pt/WO_x+C katalizatora, u smeši H₂+ 2% CO na 2000 rpm

Na slici 34 prikazano je poređenje HOR krivi odabranog 40% Pt/WO_x+C i komercijalnog Pt/C katalizatora. I ovde se mogu posmatrati tri oblasti potencijala: oblast niskih potencijala ($E < 0,3$ V vs. RHE), oblast srednjih potencijala ($0,3 < E < 0,45$ V vs. RHE) i oblast visokih potencijala ($E > 0,45$ V vs. RHE). Prva oblast, oblast niskih potencijala od 0 V do 0,3 V vs. RHE, odgovara oblasti adsorpcije/desorpcije vodnika. U ovoj oblasti uočava se mala, konstantna gustina struje od oko 40 mA cm⁻² (koja je nešto manja za druga dva katalizatora ove serije). Ova mala ali konstantna struja potiče od vraćanja (eng. back spillover) primarnih oksida na površinu platine [139]. Jayaraman i saradnici [116] navode da u ovoj oblasti potencijala dolazi do menjanja oksidacionih stanja volframa između +6 i +5, i time se obezbeđuju kiseonične vrste potrebne za uklanjanje CO_{ads}. Dakle, postojanje male struje na ovim potencijalima potvrđuje postojanje i manjeg broja aktivnih mesta za HOR.

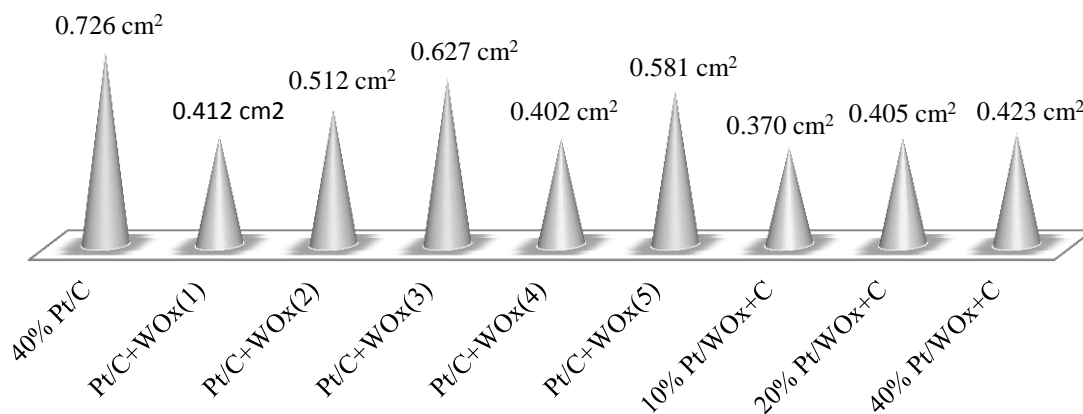
Druga oblast je oblast srednjih potencijala od 0,3 V do 0,45 V vs. RHE i odgovara oblasti "dvojnog sloja". U ovoj oblasti uočava se nagli rast gustine struje sa porastom potencijala za 40% Pt/WO_x+C katalizator, dok je rast struje za komercijalni Pt/C katalizator vrlo mali. Ovaj nagli rast struje se može objasniti postojanjem stabilne H_yWO_x faze [116]. Volframova bronza obezbeđuje dovoljno OH potrebnih za uklanjanje CO_{ads}.

Treća oblast je oblast visokih potencijala, većih od 0,45 V vs. RHE. U ovoj oblasti aktivno uklanjanje CO_{ads} je omogućeno nastajanjem Pt-OH_{ads} bez obzira na prisustvo WO_x faza. Kao što je već

pomenuto, komercijalni Pt/C katalizator ne dostiže difuzionu struju HOR, ali je Pt/WO_x+C katalizatori dostižu. Na visokim naponima ($E > 0,5$ V) WO_x se nalazi u svom stehiometrijskom obliku WO₃ i ne može obezbediti OH vrste za oksidaciju CO_{ads}. Pa se uklanjanje adsorbovanog CO na visokim potencijalima objašnjava postojanjem međufaznog kontakta između Pt nanočestica i nosača WO_x. Detaljna analiza je već opisana za seriju Pt/C+WO_x(N) katalizatora i zaključuje se da u oblasti visokih potencijala postoji određeni broj aktivnih centara za HOR koji omogućuju dostizanje granične difuzione struje HOR.

Interesantno je primetiti da na potencijalima $> 0,4$ V vs. RHE, dolazi do pojave sporijeg rasta struje sa pojavom pika na oko 0,650 V vs. RHE kod 40% Pt/WO_x+C katalizatora. Dvostruki pik se ne uočava kod druga dva katalizatora ove serije, kao ni kod katalizatora Pt/C+WO_x serije. Treba još jednom pomenuti da su ove dve serije sintetisane na različite načine, pa se može zaključiti da dobijeni uzorci imaju i različite morfologije. Maillard sa saradnicima [119] pojavu dvostrukih pikova objašnjavaju stvaranjem aglomeracija Pt nanočestica i formiranjem nanozrnastih struktura. Može se pretpostaviti da 40% Pt/WO_x+C katalizator ima više formiranih aglomeracija Pt nanočestica ili nanozrnastih struktura u odnosu na 10% i 20% Pt/WO_x+C katalizatore, pa da je posledica toga pojava dvostrukog pika pri snimanju HOR krive 40%Pt/WO_x+C katalizatora.

Na slici 35 prikazane su ESA_{CO} vrednosti svih katalizatora na bazi Pt i WO_x nosača/aditiva. Jasno se vidi da svi uzorci imaju značajno manje elektrohemijske aktivne površine za oksidaciju CO_{ads} u odnosu na komercijalni Pt/C katalizator. Može se videti da kod serije Pt/C+WO_x(N) katalizatora ne postoji neko pravilo u ponašanju, da najpre dolazi do povećanja ESA_{CO} sa povećanjem količine W u uzorcima, a onda dolazi do pada vrednosti ove površine za Pt/C+WO_x(4) katalizator, pa ponovni rast za Pt/C+WO_x(5) katalizator. S' obzirom da ovi katalizatori nastaju fizičkim mešanjem Pt/C i aditiva WO_x, mešanjem optimalnih količina Pt/C i WO_x dobija se katalizator sa dovoljno razvijenim međufaznim prostorom Pt|WO_x sa velikim brojem aktivnih mesta za oksidaciju adsorbovanih CO. Posmatrajući sliku 35 zaključujemo da Pt/C+WO_x(4) katalizator ima najbolji odnos Pt i W.

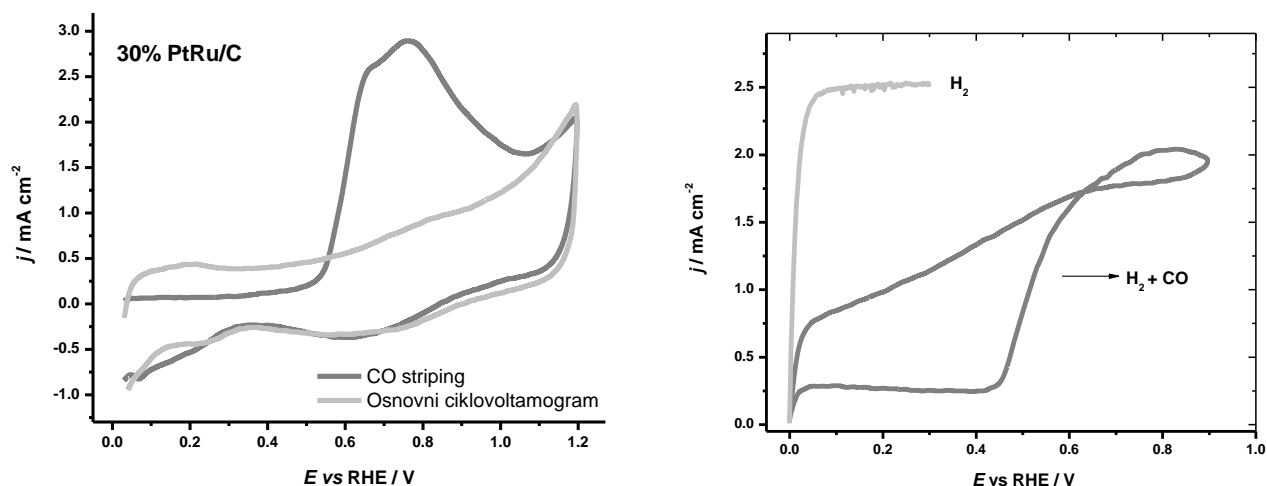


Slika 35. ESA_{CO} za komercijalni 40% Pt/C i katalizatore serija: Pt/C+WO_x(N) i Pt/WO_x+C

Posmatranjem serije Pt/WO_x+C katalizatora (slika 35) vidi se da su njihove elektrohemijske aktivne površine za oksidaciju CO_{ads} značajno manje od ESA_{CO} komercijalnog katalizatora. Manja ESA_{CO} ukazuje na veće Pt čestice u redukovanim uzorcima. Ovim se dokazuje da efekat međufaznog prostora Pt|WO_x prevazilazi jednostavan efekat broja aktivnih mesta za HOR (koji je obrnuto proporcijalan veličini čestica). Vrlo je važno primetiti i da se ESA_{CO} gotovo linearno menjaju sa povećanjem količine Pt, što ukazuje da veličina čestica praktično nije zavisna od količine metala u pripremljenim katalizatorima.

Već je pomenuto da katalizatori na bazi PtRu imaju znatno veću toleranciju na CO u odnosu na Pt katalizatore i da su iz tog razloga sintetisane serije PtRu/WO_x+C i PtRu/W_xC_yO_z katalizatora, koje su upoređene sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom. Najpre je analiziran komercijalni katalizator u atmosferi smeše gasova (98% H₂ + 2% CO), a zatim i sintetisani katalizatori na bazi PtRu, kako bi se pokazalo koji od njih ima najveću CO toleranciju.

Komercijalni PtRu/C katalizator: Na slici 36 (levo) prikazan je ciklovoltamogram desorpcije CO (CO stripping voltamogram) komercijalnog 30% PtRu/C katalizatora. Kriva obeležena kao CO stripping je prvi ciklus ciklovoltamograma i pokazuje izraženi, široki pik koji odgovara količini adsorbovanog CO na površini katalizatora. Drugi ciklus (osnovni ciklovoltamogram) je očišćen od adsorbovanih CO i odgovara ciklovoltamogramu snimljenom u atmosferi azota (slika 26, levo). Na osnovu veličine površine CO pika (Q u mC) izračunata je ESA_{CO} po jednačini (38): 0,605 cm². Takođe, iz ovog ciklovoltamograma očitana je i vrednost potencijala koji odgovara adsorpcionom piku CO ($E_{CO_{des}}$), tj. napona sa najvećom gustinom struje: 0,660/0,760 V vs. RHE.



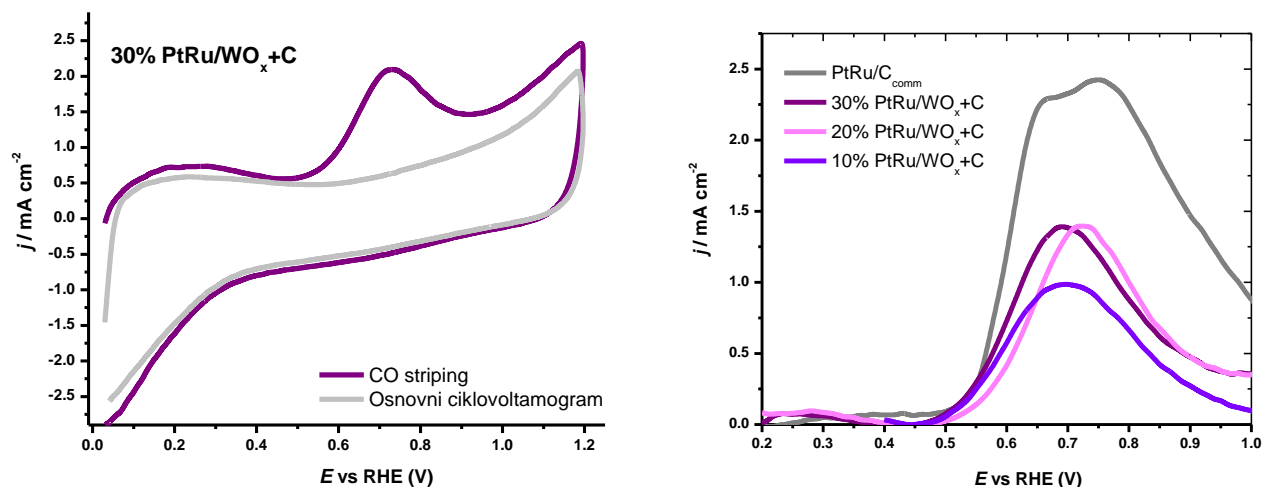
Slika 36. Komercijalni 30% PtRu/C katalizator – Ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} (levo) i HOR krive snimljene u čistom H₂ i smeši H₂+ 2% CO, na 2000 rpm (desno)

Na slici 36 (desno) prikazane su HOR krive snimljene u čistom vodoniku i smeši gasova (98% H₂ + 2% CO) uz rotaciju RDE od 2000 rpm i brzinu polarizacije od 5 mV s⁻¹. Iz HOR krive snimljene u smeši gasova, očiva se potencijal oksidacije adsorbovanog ugljen-monoksida, odnosno desorpcije CO_{ads} sa platinskih nanočestica (E_{onset}): 0,460 V vs. RHE. Sa slike 36 (desno) vidi se i da je struja snimljena u anodnom smeru, u smeši H₂+ 2% CO, manja od anodne struje snimljene u čistom vodoniku. Potencijal je skeniran do 0,9 V vs. RHE, pri kom ne dolazi do potpunog čišćenja površine od CO_{ads} već do delimičnog, i nazad do 0 V vs. RHE. U povratnoj strujnoj grani (katodni smer struje) beleže se veće strujne vrednosti u odnosu na anodne struje. Iz ovog dela očitana je struja na nadnaponu od 30 mV i izračunata masena aktivnost $j_{m,CO}$: 0,028 V vs. RHE.

PtRu/WO_x+C serija katalizatora: Na slici 37 prikazani su ciklovoltamogrami desorpcije CO_{ads} ove serije katalizatora. Na levoj strani slike 37 prikazan je ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} najaktivnijeg 30% PtRu/WO_x+C katalizatora ove serije, a na desnoj strani visokopotencijalni delovi ciklovoltamograma, odnosno pikovi oksidacije CO_{ads} svih katalizatora ove serije.

Snimanjem ciklovoltamograma desorpcije CO_{ads} za seriju PtRu/WO_x+C katalizatora uočavaju se razlike u odnosu na ciklovoltamogram snimljen za komercijalni PtRu/C katalizator, u čitavom opsegu

potencijala. U oblasti niskih potencijala ($E < 0,5$ V vs. RHE) ova odstupanja pripisuju se postojanju OH vrsta u međufaznom prostoru koji spaja/razdvaja faze nosača WO_x i PtRu nanočestica (PtRu| WO_x) [127,139,190]. Uticaj ovog međufaznog efekta je već detaljno objašnjen za seriju Pt/C+ WO_x (N) katalizatora.



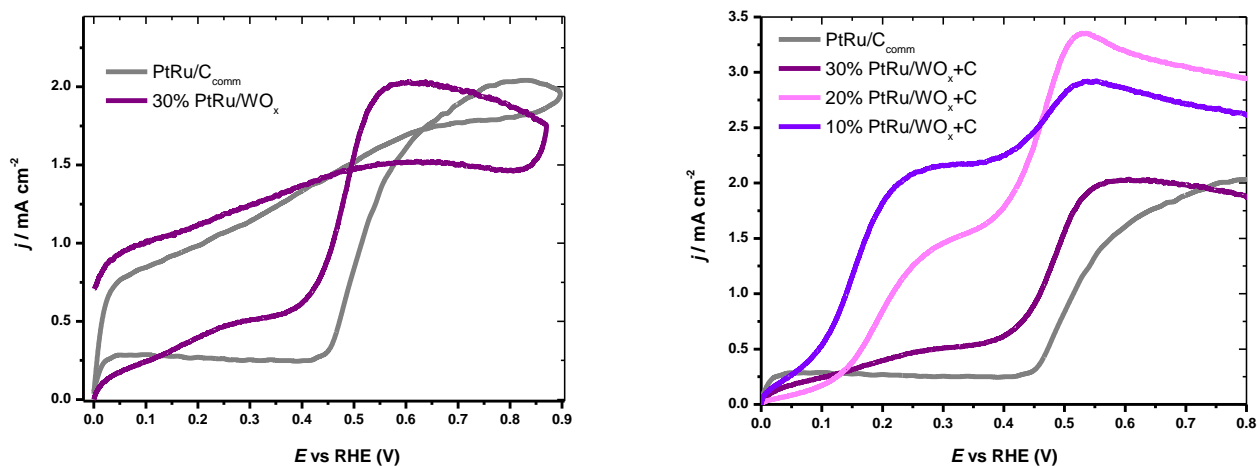
Slika 37. Ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} 30% PtRu/ WO_x +C katalizatora (levo); poređenje pikova oksidacije CO_{ads} komercijalnog, 10%, 20% i 30% PtRu/ WO_x +C katalizatora

U oblasti visokih potencijala ($E > 0,5$ V vs. RHE) svi katalizatori se brzo čiste od CO_{ads} . Kod komercijalnog PtRu/C katalizatora vidi se pojava širokog, dvostrukog pika sa glavnim pikom na 0,760 V vs. RHE, dok se kod katalizatora serije PtRu/ WO_x +C javlja samo po jedan pik oksidacije CO_{ads} . Takođe, može se videti pomeranje ovih pikova za 40 do 70 mV ka negativnijim potencijalima u odnosu na pik oksidacije CO_{ads} komercijalnog katalizatora. U ovoj oblasti potencijala, CO_{ads} se dominantno uklanja na račun OH vrsta sa oksidovanih metalnih faza (Pt-OH_{ads} i Ru-OH_{ads}) i kod sintetisanih katalizatora i kod komercijalnog katalizatora. S obzirom da postoji razlika u količini oksidovanih CO_{ads} vrsta između PtRu/ WO_x +C i komercijalnog katalizatora, postoji još neki efekat koji ubrzava uklanjanje adsorbovanih CO sa površine katalizatora. Poboľjšano uklanjanje CO_{ads} pripisuje se elektronskom efektu nosača koji utiče na hemisorpciona svojstva PtRu u PtRu/ WO_x +C katalizatorima. Ovim efektom se takođe mogu objasniti i manje složeni izgledi pikova ovih katalizatora u odnosu na komercijalni. Iz površina CO_{ads} pikova PtRu/ WO_x +C katalizatora izračunate su ESA_{CO} po jednačini (38). Dobijeno je da PtRu/ WO_x +C katalizatori imaju znatno manje ESA_{CO} površine (od 0.204 cm^2 do 0.299 cm^2) u odnosu na komercijalni katalizator, 0.604 cm^2 .

HOR krive u smeši gasova (98% H_2 + 2% CO) za komercijalni i PtRu/ WO_x +C katalizatore, prikazane su na slici 38. Mogu se posmatrati tri oblasti potencijala: oblast niskih potencijala ($E < 0,25$ V vs. RHE), oblast srednjih potencijala ($0,25 < E < 0,4$ V vs. RHE) i oblast visokih potencijala ($E > 0,4$ V vs. RHE). U oblasti niskih potencijala, HOR krive PtRu/ WO_x +C katalizatora se znatno razlikuju od HOR krive komercijalnog katalizatora. Komercijalni katalizator daje malu, stalnu gustinu struje ($\sim 0,2$ mA cm^{-2}), što ukazuje da ne postoji progresivno uklanjanje CO_{ads} sa površine katalizatora ili se mala količina uklonjenih CO_{ads} kompenzuje adsorpcijom CO iz elektrolita. Dok pripremljeni PtRu/ WO_x +C katalizatori, u ovoj oblasti potencijala, pokazuju porast struje u celom opsegu potencijala. Ovakvo ponašanje se može objasniti donacijom OH sa WO_x faze za oksidaciju CO_{ads} u blizini međufazne površine PtRu| WO_x .

U oblasti srednjih potencijala, $0,25 < E < 0,5$ V vs. RHE, vidi se sporiji rast gustine struje. Sporije uklanjanje CO_{ads} može se objasniti postojanjem manjeg broja slobodnih mesta za HOR. Međutim, u

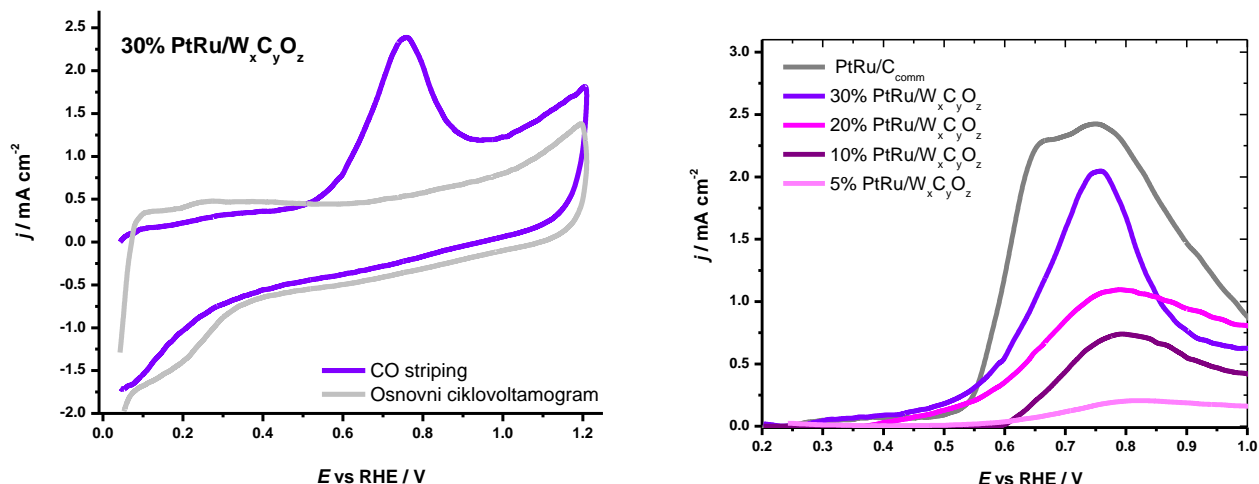
ovoj oblasti postoje i stabilne H_yWO_x faze [116], koje obezbeđuju OH za uklanjanje CO_{ads} . Dakle, manjak aktivnih mesta s jedne strane i OH vrste s druge, rezultiraju sporijim rastom struje duž ove oblasti potencijala.



Slika 38. HOR krive u smeši $H_2 + 2\% CO$ na 2000 rpm – Poređenje 30% $PtRu/WO_x+C$ i komercijalnog katalizatora (levo); Poređenje anodnih grana komercijalnog i $PtRu/WO_x+C$ katalizatora (desno)

U oblasti visokih potencijala ($E > 0,4 V$ vs. RHE) vidi se porast struje HOR kod svih katalizatora. CO_{ads} se aktivno uklanja usled formiranja $Pt-OH_{ads}$ i $Ru-OH_{ads}$ bez obzira na prisustvo WO_x faze. Ali, može se videti i da je struja sintetisanih katalizatora veća od struje komercijalnog katalizatora. Ovo se može objasniti olakšanom oksidacijom CO_{ads} u blizini međufaznog prostora $PtRu$ nanočestica i nosača WO_x ($PtRu|WO_x$). Međufazni prostor $PtRu|WO_x$, u oblasti niskih potencijala obezbeđuje „čista“ Pt mesta za formiranje OH_{ads} a time omogućuje i uklanjanje CO_{ads} u oblasti visokih potencijala. Važno je primetiti i da je trovanje ugljen-monoksidom $PtRu/WO_x+C$ katalizatora mnogo sporije u poređenju sa komercijalnim $PtRu/C$ katalizatorom.

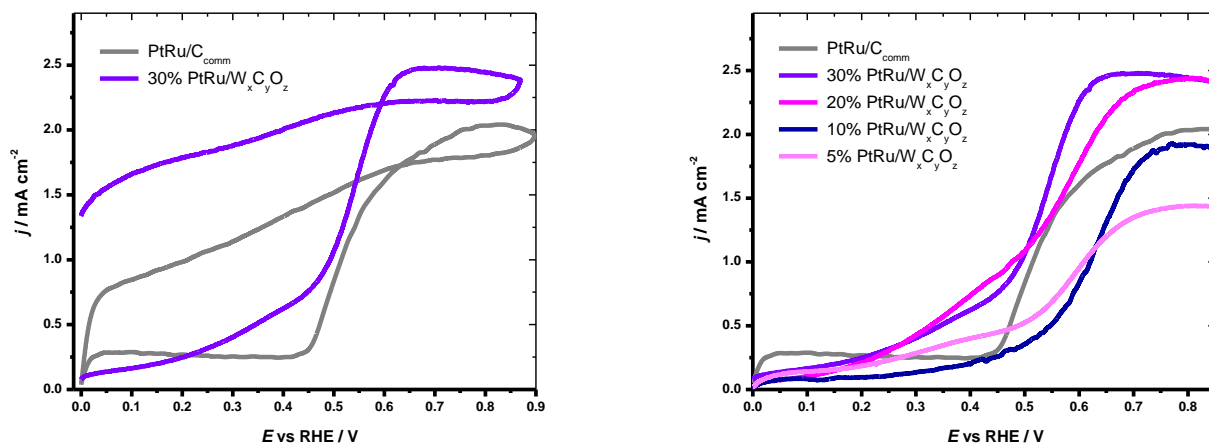
$PtRu/W_xC_yO_z$ serija katalizatora: Poređenjem ciklovoltamograma desorpcije CO_{ads} katalizatora ove serije (slika 39, levo) i komercijalnog katalizatora, uočavaju se značajne razlike. Razlike se javljaju i u oblasti niskih i u oblasti visokih potencijala. Pri nižim potencijalima ($E < 0,5 V$ vs. RHE) $PtRu/W_xC_yO_z$ katalizatori pokazuju progresivno povećanje struje. Ovo se pripisuje postojanju OH vrsta u međufaznom prostoru između nosača $W_xC_yO_z$ i $PtRu$ nanočestica ($PtRu|W_xC_yO_z$) [127,139,190]. Uticaj ovog međufaznog efekta detaljno je objašnjen za $Pt/C+WO_x(N)$ katalizatore. Na visokim potencijalima ($E > 0,5 V$ vs. RHE) svi katalizatori se brzo očiste od CO_{ads} . Komercijalni $PtRu/C$ katalizator pokazuje širok odziv struje za uklanjanje CO_{ads} u vidu dvostrukog pika, sa glavnim vrhom na $0,780 V$ vs. RHE, dok katalizatori $PtRu/W_xC_yO_z$ serije pokazuju po jedan pik - vrlo malo (oko 20 mV) ili ni malo pomereni u odnosu na glavni pik komercijalnog $PtRu/C$ katalizatora. U oblasti visokih potencijala, CO_{ads} se uklanja dominantno na račun OH vrsta sa oksidovanih metalnih faza. Razlika u oblasti oksidacije/redukcije na ciklovoltamogramima snimljenih u atmosferi azota (slika 28, levo), koja je izraženija za komercijalni $PtRu/C$, objašnjava razliku u uklanjanju adsorbovanog CO u ovoj oblasti potencijala. Takođe, postoji i elektronski efekat nosača koji utiče na hemisorpciona svojstva $PtRu$ u $PtRu/W_xC_yO_z$ katalizatorima, čime bi takođe mogli objašnjeni i manje složeni izgledi pikova ovih katalizatora u odnosu na komercijalni.



Slika 39. Ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} 30% $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora (levo); Poređenje pikova desorpcije CO_{ads} komercijalnog i svih pripremljenih $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora [178]

Iz ciklovoltamograma sa slike 39 (desno) očitane su vrednosti potencijala koji odgovaraju pikovima desorpcije CO_{ads} ($E_{\text{CO}_{\text{des}}}$), odnosno napona sa najvećom gustinom struje. Dok su iz površina CO_{ads} pikova (Q u mC) $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora izračunate ESA_{CO} po jednačini (38). Jasno se vidi da $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatori imaju znatno manje ESA_{CO} površine (0,134 – 0,293 cm^2) u odnosu na komercijalni katalizator (0,604 cm^2).

HOR krive u prisustvu ugljen-monoksida za komercijalni i sva pet sintetisana $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora, prikazane su na slici 40 (levo i desno). Kao i za prethodnu seriju katalizatora sa PtRu nanočesticama, i ovde se mogu razlikovati dve oblasti potencijala: oblast niskih potencijala, $E < 0,5$ V vs. RHE i oblast visokih potencijala, $E > 0,5$ V vs. RHE.



Slika 40. HOR krive u smeši $\text{H}_2 + 2\%$ CO na 2000 rpm – Poređenje 30% $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ i komercijalnog katalizatora (levo); Poređenje anodnih grana komercijalnog i $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora (desno) [178]

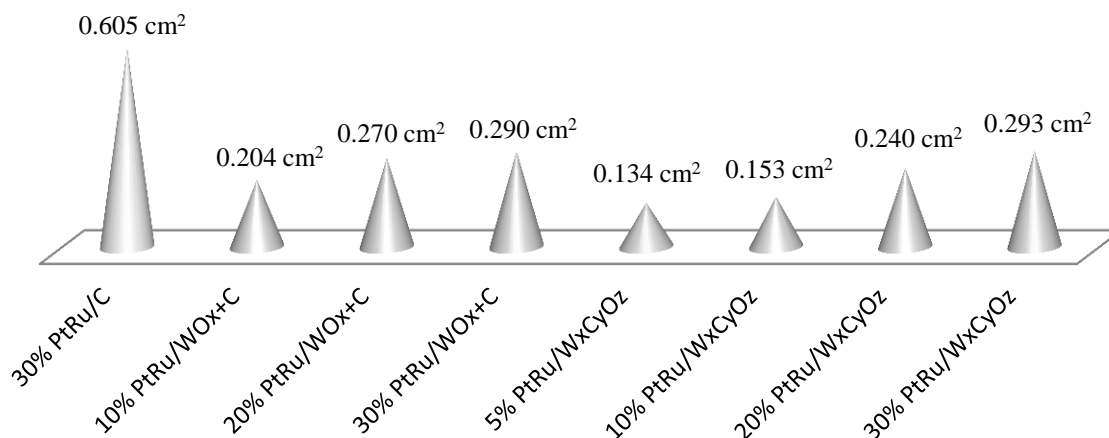
U oblasti niskih potencijala, HOR kriva komercijalnog katalizatora se znatno razlikuje od HOR krivih za $\text{PtRu}/\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatore. Kao što je već pomenuto, komercijalni katalizator daje malu, stalnu gustinu struje od oko 0,2 mA cm^{-2} , što ukazuje da ili ne postoji progresivno uklanjanje CO_{ads} sa površine katalizatora ili da se mala količina uklonjenih CO_{ads} kompenzuje adsorpcijom CO iz

elektrolita. Pripremljeni PtRu/W_xC_yO_z katalizatori, u ovoj oblasti potencijala, pokazuju porast struje duž čitavog opsega. Ovakvo ponašanje, i za ovu seriju katalizatora, objašnjava se donacijom OH vrsta sa WO_x faze nosača W_xC_yO_z. Ove OH vrste oksiduju CO_{ads} u blizini međufaznog prostora PtRu|W_xC_yO_z (što je takođe detaljno opisano za seriju Pt/C+WO_x(N) katalizatora).

U oblasti visokih potencijala ($E > 0,5V$ vs. RHE) postoji porast struje HOR kod komercijalnog i svih katalizatora PtRu/W_xC_yO_z serije. U ovoj oblasti, CO_{ads} se aktivno uklanja usled formiranja Pt-OH_{ads} i Ru-OH_{ads} bez obzira na prisustvo drugih faza, pa samim tim bez obzira i na prisustvo nosača W_xC_yO_z. Međutim, u ovoj oblasti potencijala oksidacija Pt-površine utiče na HOR i izmerena struja je manja zbog smanjenog broja aktivnih mesta za HOR [66]. Ali, može se videti i da je struja sintetisanih katalizatora veća od struje komercijalnog katalizatora. Ovo se može objasniti olakšanom oksidacijom CO_{ads} u blizini međufaznog prostora između PtRu nanočestica i nosača W_xC_yO_z (PtRu|W_xC_yO_z) u oblasti niskih potencijala, koji obezbeđuju „čista“ Pt mesta za formiranje OH_{ads} i dalje uklanjanje CO_{ads} u oblasti visokih potencijala. Važno je još uočiti i da je trovanje ugljen-monoksidom PtRu/W_xC_yO_z katalizatora mnogo sporije u poređenju sa komercijalnim PtRu/C katalizatorom.

S' gledišta PtRu količine (loadinga) na nosaču W_xC_yO_z (slika 40, desno) vidi se progresivno poboljšanje performansi katalizatora sa povećanjem količine PtRu na nosaču. Po završetku skeniranja na 30mV vs. RHE zadržava se gotovo polovina granične gustine struje (slika 40, levo). Smatra se da je ova poboljšana CO tolerancija posledica kombinovanja efekta formiranja međufaznog prostora PtRu|W_xC_yO_z i povećanja broja aktivnih mesta u tom regionu.

Na slici 41 prikazane su elektrohemijski aktivne površine za oksidaciju CO_{ads} za sve pripremljene katalizatore serija: PtRu/WO_x+C i PtRu/W_xC_yO_z. Jasno se vidi da su ESA_{CO} za sintetisane katalizatore značajno manje od ESA_{CO} komercijalnog katalizatora. Takođe se vidi da kod obe serije katalizatora postoji trend rasta površine sa povećanjem količine PtRu u katalizatorima. Manja ESA_{CO} ukazuje na veće PtRu čestice u sintetisanim katalizatorima u odnosu na komercijalni katalizator. Dakle, još jednom se potvrđuje da efekat međufaznog prostora između nanočestica i nosača prevazilazi jednostavni efekat broja slobodnih aktivnih mesta za HOR. S' obzirom da se ESA_{CO} gotovo linearno menjaju sa povećanjem PtRu količine, zaključujemo da veličina čestica ne zavisi od operćenja (količine) metala u ispitivanim uzorcima.



Slika 41. ESA_{CO} za sve ispitivane katalizatore na bazi PtRu na nosačima WO_x i W_xC_yO_z

U tabeli 14 prikazano je poređenje: potencijala koji odgovaraju pikovima oksidacije CO_{ads} ($E_{CO_{des}}$), potencijala desorpcije CO_{ads} (E_{onset}) i masenih aktivnosti za oksidaciju vodonika ($j_{m,CO}$) u smeši (98% H₂ + 2% CO) gasova, svih analiziranih katalizatora.

Tabela 14. Poređenje $E_{CO_{des}}$, E_{onset} i $j_{m,CO}$ za HOR u smeši 98% H_2 + 2% CO ispitivanih katalizatora

Katalizatori	$E_{CO_{des}} / V$	E_{onset} / V	$j_{m,CO} / A mg_{Pt}^{-1}$ na $\eta = 30 mV$
40% Pt/C	0,870	0,400	0,003
Pt/C+ $WO_x(1)$	0,840	0,420	0,006
Pt/C+ $WO_x(2)$	0,890	0,370	0,009
Pt/C+ $WO_x(3)$	0,870	0,340	0,007
Pt/C+ $WO_x(4)$	0,870	0,300	0,012
Pt/C+ $WO_x(5)$	0,850	0,330	0,009
10% Pt/ WO_x -C	0,760 / 0,815	0,350	/
20% Pt/ WO_x -C	0,750 / 0,790	0,350	/
40% Pt/ WO_x -C	0,470 / 0,750	0,270	0,099
30% PtRu/C	0,660 / 0,760	0,460	0,028
10% PtRu/ WO_x -C	0,700	/	0,050
20% PtRu/ WO_x -C	0,720	/	0,060
30% PtRu/ WO_x -C	0,690	0,400	0,121
5% PtRu/ $W_xC_yO_z$	0,830	/	0,018
10% PtRu/ $W_xC_yO_z$	0,780	0,400	0,024
20% PtRu/ $W_xC_yO_z$	0,780	/	0,096
30% PtRu/ $W_xC_yO_z$	0,760	0,450	0,118

Rezultati prikazani u tabeli 14 pokazuju značajno niže vrednosti masenih aktivnosti za HOR u smeši (98% H_2 + 2% CO) gasova u odnosu na masene aktivnosti dobijene za HOR u čistom vodoniku (tabela 13). Najnižu masenu aktivnost, $j_{m,CO}$, ima komercijalni 40% Pt/C katalizator, dok nešto veću imaju katalizatori na bazi Pt i WO_x što se objašnjava postojanjem međufaznog prostora Pt/ WO_x . Najveće masene aktivnosti imaju katalizatori na bazi PtRu, koji pored formiranja međufaznog prostora PtRu|nosač, formiraju i Ru- CO_{ads} vrste čime oslobađaju Pt centre za odvijanje HOR reakcija.

Veći deo sintetisanih katalizatora pokazuje pomeranje pika desorpcije CO_{ads} ka negativnijim potencijalima, i imaju manje ili jednake vrednosti E_{onset} potencijala, u odnosu na komercijalne katalizatore. Ovo potvrđuje da su oni tolerantniji na CO trovanje u odnosu na komercijalne katalizatore. Međutim, kako bi se procenilo koji je katalizator najtolerantniji na trovanje ugljen-monoksidom, porede se $j_{m,CO}$ vrednosti svih katalizatora. Zaključuje se da su najtolerantniji katalizatori: 30% PtRu/ WO_x -C sa masenom aktivnošću od 0,121 $A mg_{Pt}^{-1}$ i 30% PtRu/ $W_xC_yO_z$ sa $j_{m,CO}$ od 0,118 $A mg_{Pt}^{-1}$.

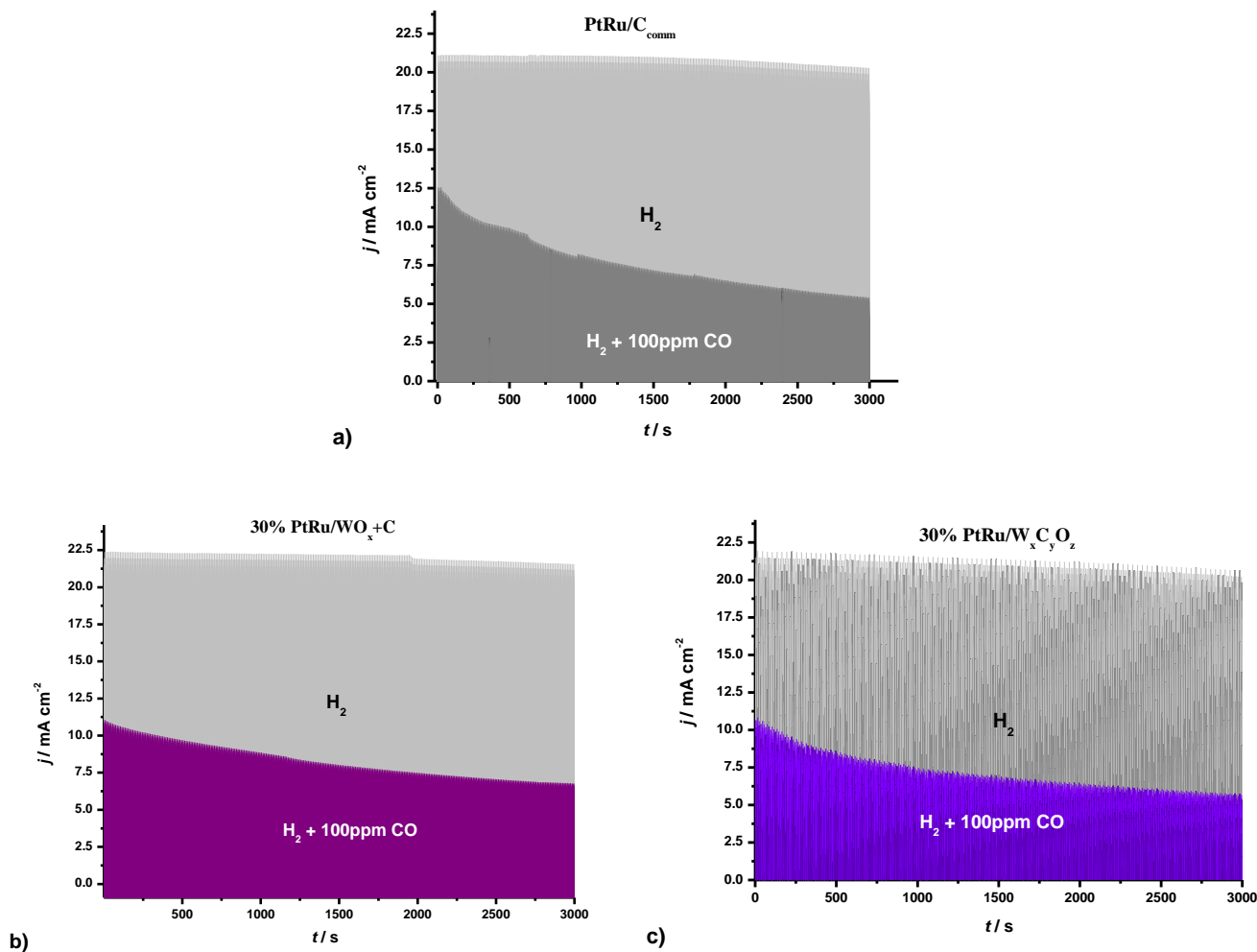
5.4. Ispitivanje katalizatora u polućeliji

Kako bi ispitivali CO toleranciju katalizatora pri dužoj vremenskoj izloženosti ugljen-monoksidu, testirani su polu-MEA (sa odabranim katalizatorima) u polućeliji (sa aktivnom površinom od 0,28 cm^2). Za ova ispitivanja odabrani su katalizatori koji su pokazali najveću CO toleranciju tokom elektrohemijskih ispitivanja u klasičnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji. Iz tabele 14 vidi se da su to: 30% PtRu/ WO_x +C i 30% PtRu/ $W_xC_yO_z$ katalizatori. Kako bi uporedili pripremljene katalizatore sa katalizatorom koji već ima praktičnu primenu, u polućeliji ispitivan je i polu-MEA sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom.

Pripremljeni polu-MEA (odjeljak 4.5.2.) testirani su u polućeliji šematski prikazanoj na slici 12. Elektrohemijska karakterizacija započeta je snimanjem ciklovoltograma cikliranjem između 0,03 V i 1,2 V vs. RHE, brzinom od 20 $mV s^{-1}$ na sobnoj temperaturi, u 0,5M H_2SO_4 elektrolitu, uz prethodno

prođuvavanje sistema azotom. Zatim je u elektrolit uveden gasoviti vodonik i nakon nekoliko minuta započeto je snimanje ciklovoltograma od 300 ciklusa uz promenu potencijala od 0 do 100 mV vs. RHE, uz brzinu polarizacije od 20 mV s^{-1} (uz neprekidan protok vodonika kroz polučeliju). Pri istim uslovima sniman je i ciklovoltagram od 300 ciklusa uz stalni protok smeše ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) gasova kroz polučeliju.

Na slici 42 prikazane su krive zavisnosti gustine struje od vremena za polu-MEA sa odabranim katalizatorima, dobijene snimanjem ciklovoltograma u prisustvu vodonika i smeše ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) gasova.



Slika 42. Krive zavisnosti gustine struje od vremena za: 30% PtRu/C (a), 30% PtRu/WO_x+C (b) i 30% PtRu/W_xC_yO_z (c) katalizatore, u atmosferi čistog H_2 i smeše ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) gasova

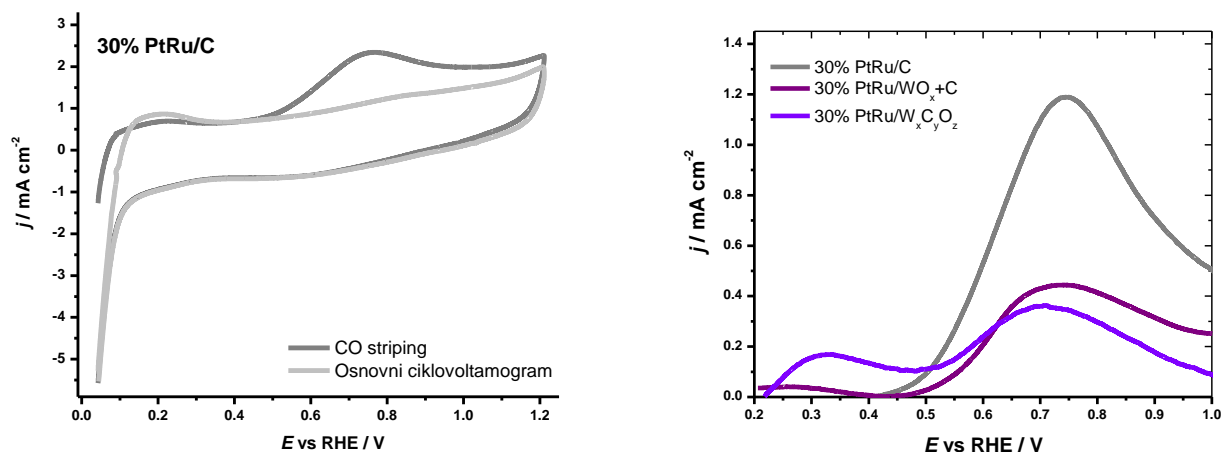
U tabeli 15 prikazani su podaci dobijeni iz ovih merenja. Može se videti da komercijalni 30% PtRu/C katalizator pokazuje nešto manju vrednost gustine struje ($21,1 \text{ mA cm}^{-2}$) od sintetisanih katalizatora (oko 22 mA cm^{-2}), kada kroz sistem teče čist vodonik. Kada se kroz polučeliju propusti smeša ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) gasova, vidi se da dolazi do pada jačine struje već u prvoj sekundi i da taj pad iznosi od 40,3% do 49,5% od početne vrednosti gustine struje snimljene za isti sistem u prisustvu H_2 . U prvoj sekundi pad struje je znatno veći za sintetisane katalizatore u odnosu na komercijalni katalizator. Vremenom struja dostiže svoju konstantnu vrednost i nakon 3000 s snimanja (300 ciklusa), najveću struju daje polučelija sa 30% PtRu/WO_x+C katalizatorom ($6,8 \text{ mA cm}^{-2}$).

Tabela 15. Gustine struje i procenati trovanja katalizatora ugljen monoksidom u polućeliji

Katalizator	j_{H_2} mA cm ⁻²	$j_{CO,1s}$ mA cm ⁻²	$j_{CO,3000s}$ mA cm ⁻²	Procenat trovanja CO-om nakon 1s	Procenat trovanja CO-om nakon 1000s	Procenat trovanja CO-om nakon 3000s
30% PtRu/C	21,1	12,6	5,5	40,3 %	61,2 %	73,9 %
30% PtRu/WO _x +C	22,4	11,1	6,8	50,4 %	60,5 %	69,6 %
30% PtRu/W _x C _y O _z	21,8	11,0	6,0	49,5 %	65,1 %	72,5 %

Dakle, možemo zaključiti da je 30% PtRu/WO_x+C katalizator pokazao nešto bolje performanse i manju osetljivost na trovanje ugljen-monoksidom u poređenju sa komercijalnim i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom. Međutim, treba još pomenuti da sva tri polu-MEA sa ispitivanim katalizatorima pokazuju velike padove u jačini struje pri radu polućelije u atmosferi smeše (H₂+100ppm CO) gasova u odnosu na rad polućelije u atmosferi čistog vodonika. Ti padovi su prilično veliki i nakon 3000 s rada polućelije, iznose oko 70% u odnosu na početnu vrednost jačine struje (izmerene za polu-MEA u atmosferi H₂).

Po završetku snimanja $j-t$ zavisnosti, pošto je sistem već bio prezasićen CO-om, zaustavljan je dotok smeše (H₂ + 100 ppm CO) gasova i snimani su ciklovoltagrami za sva tri polu-MEA. Ciklovoltagrami su snimani cikliranjem između 0,03 V i 1,2 V vs. RHE, brzinom od 20 mV s⁻¹ na sobnoj temperaturi. U prvom (CO stripping) ciklusu ciklovoltagrama javljaju se pikovi oksidacije adsorbovanog CO iz kojih se izračunavaju ESA_{CO} (po jednačini 38).

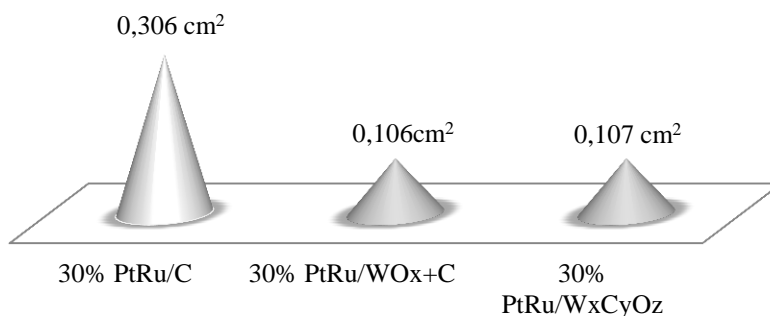


Slika 43. Ciklovoltamogram desorpcije CO_{ads} za komercijalni katalizator (levo); poređenje pikova oksidacije CO_{ads} komercijalnog, 30% PtRu/WO_x+C i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora.

Poređenjem snimljenih ciklovoltagrama za polu-MEA sa komercijalnim (slika 43, levo) i sintetisanim katalizatorima, uočavaju se razlike u izgledu krivih. Uzorci tih razlika su već detaljno objašnjeni u poglavlju 5.3.2. pri analizi katalizatora u smeši vodonika i ugljen-monoksida u klasičnoj troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji.

Na slici 43 (desno) prikazani su delovi ciklovoltagrama oksidacije adsorbovanih CO ($E > 0,2V$ vs. RHE) za sva tri ispitana polu-MEA. Mogu se videti izraženi oksidacioni CO_{ads} pikovi iz kojih su izračunate ESA_{CO} (prikazane na slici 44). Interesantno je primetiti da se na ciklovoltagramu za 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator pojavljuje dvostruki pik (predpik i glavni pik) oksidacije CO_{ads}, dok se kod komercijalnog i 30% PtRu/WO_x+C katalizatora javlja po jedan glavni pik oksidacije. Ovaj dvostruki pik bi mogao da bude posledica „promene“ nosača (W_xC_yO_z) pri dužem radu polućelije u

atmosfera zatrovanom ugljen-monoksidom. Najverovatnije je pri dužem radu polućelije došlo do nastajanja veće količine stabilne WO_3 faze u WO_x frakciji nosača $W_xC_yO_z$. U oblasti nižih potencijala ($0,2 \text{ V} < E < 0,5 \text{ V vs. RHE}$) postoje uslovi za promenu oksidacionog stanja volframa sa +6 na +5 u frakciji WO_x (nosača $W_xC_yO_z$) čime se obezbeđuju uslovi za olakšanu oksidaciju CO_{ads} i pojavu predpika na ciklovoltamogramu.



Slika 44. ESA_{CO} za polu-MEA sa: 30% PtRu/C, 30% PtRu/ WO_x+C i 30% PtRu/ $W_xC_yO_z$ katalizatorima

Vrlo jasno se vidi da su ESA_{CO} površine za CO_{ads} za polu-MEA sa 30% PtRu/ WO_x+C i 30% PtRu/ $W_xC_yO_z$ katalizatorima, praktično identične (slika 44), što je u saglasnosti sa elektrohemijским analizama rađenim u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji. Sa slike 43 (desno), vidi se i da su glavni pikovi oksidacije CO_{ads} za ova dva polu-MEA pomerena ka negativnijim potencijalima u odnosu na pik polu-MEA sa komercijalnim katalizatorom. Dakle, polu-MEA sa sintetisanim katalizatorima imaju veću toleranciju prema trovanju ugljen-monoksidom u odnosu na polu-MEA sa komercijalnim katalizatorom.

Treba pomenuti da su veličine ESA_{CO} izmerene u polućeliji (slika 44) znatno manje od onih izmerenih na RDE (slika 41) za iste katalizatore. Razlike u veličini ESA_{CO} dobijenih pri elektrohemijškoj analizi katalizatora u klasičnoj elektrohemijškoj ćeliji (na RDE) i u polućeliji (polu-MEA) su posledica: *i*) pre svega različitog načina pripreme katalizatora za elektrohemijška merenja - pri elektrohemijškim merenjima u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji katalizatori se nanose na RDE i u direktnom su kontaktu sa elektrolitom, dok pri elektrohemijškim merenjima u polućeliji katalizator se nanosi na GDL i priprema polu-MEA tako da katalizator nije u direktnom kontaktu sa elektrolitom; *ii*) korišćenja različitih elektrolita: 0,5M $HClO_4$ i 0,5M H_2SO_4 ; *iii*) korišćenja različitih smeša gasova za trovanje CO-om: $H_2 + 2\% CO$, odnosno $H_2 + 100 \text{ ppm CO}$; *iv*) postojanja karbonskog papira (GDL-a) i membrane u konstrukciji polu-MEA koje se testiraju u polućeliji, a kojih nema pri testiranju katalizatora na RDE.

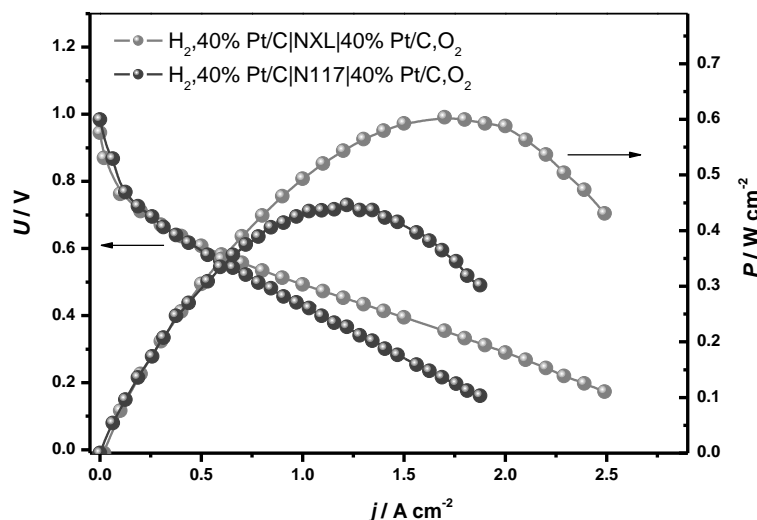
5.5. Ispitivanje katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji

Pri ispitivanju katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji kao odgovor dobija se izmereni napon u funkciji struje spoljašnjeg kola gorivne ćelije, tj. njene performanse. Dakle, pod terminom *performanse* gorivne ćelije pre svega se misli na strujno-naponsku karakteristiku gorivne ćelije, ali i na njena ostala svojstva u širem smislu. Kakve će performanse pokazati jedinična gorivna ćelija zavisi od velikog broja parametara, pre svega od radnih uslova gorivne ćelije: *i*) kvaliteta i vrste goriva i oksidansa koji se koriste pri radu gorivne ćelije; *ii*) radne temperature, kao i *iii*) protoka, pritiska i vlažnosti gasova. Performanse jedinične gorivne ćelije takođe zavise i od osobina njenih komponenti: *i*) vrste korišćenih monopolarnih ploča, *ii*) DGL-a i Nafion-a od kojih se formira MEA, kao i *iii*) katalizatora koji se testiraju. S obzirom da je cilj ove disertacije testiranje pripremljenih katalizatora u

jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji i njihovo međusobno poređenje, svi ostali parametri koji utiču na performanse gorivne ćelije bili su nepromenjeni (konstantni). Kroz protokol testiranja PEM gorivnih ćelija (odjeljak 4.7.2.), utvrđeni su radni uslovi pod kojima su sva merenja vršena i oni nisu menjani. Što se tiče komponenti same gorivne ćelije, za testiranje svih katalizatora korišćena je Arbin-ova jedinična gorivna ćelija sa svojim nepromenjenim komponentama, tako da je jedina promenljiva komponenta gorivnih ćelija, koja utiče na performanse, bila membransko elektrodni sklop (MEA), tačnije katalizator koji ulazi u sastav tog MEA.

Kako bi utvrdili uticaj Nafionske membrane na performanse gorivne ćelije pripremljeni su MEA, sa komercijalnim 40% Pt/C katalizatorom i katalizatorima serije Pt/WO_x+C, sa dve različite membrane: membranom NafionXL (debljine 25,4 μm) i membranom Nafion117 (debljine 117,8 μm). Najpre je testiran MEA sa komercijalnim Pt/C katalizatorom koji se koristi kao referentni MEA za poređenje sa sintetisanim katalizatorima baziranih na platini.

MEA sa komercijalnim Pt/C katalizatorom: MEA je pripreman nanošenjem komercijalnog 40% Pt/C katalizatora (0,2 mg platine po cm² elektrode) na GDL SGC24BC (i na anodnu i na katodnu stranu). Pripremljena su dva MEA: jedan sa membranom NafionXL, a drugi sa membranom Nafion117. MEA su testirani u Arbin-ovoj jediničnoj gorivnoj ćeliji sa aktivnom površinom od 5 cm², na sobnoj temperaturi, uz korišćenje H₂ (kao goriva) i O₂ (kao oksidansa) sa protocima od 0,3 l min⁻¹ i 0,5 l min⁻¹, i pritiscima od 1,2 bar (relativne vlažnosti RH 100%). Dobijene strujno-naponske zavisnosti, kao i zavisnosti gustine snage od gustine struje, prikazane su na slici 45.



Slika 45. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa komercijalnim 40% Pt/C katalizatorom i različitim membranama: Nafion117 i NafionXL

Sa slike 45 vidi se da se strujno-naponske zavisnosti oba MEA slično ponašaju u oblasti aktivacione polarizacije i imaju bliske vrednosti OCV-a: 0,945 V za MEA sa membranom NafionXL i 0,984 V za MEA sa membranom Nafion117. Takođe, završeci oblasti aktivacionih polarizacija za oba MEA su na naponu od oko 0,8 V vs. RHE i struji od oko 0,1 A. Ovo je i očekivano ponašanje s obzirom da u ovoj oblasti elektrodne HOR i ORR reakcije zavise od osobina katalizatora.

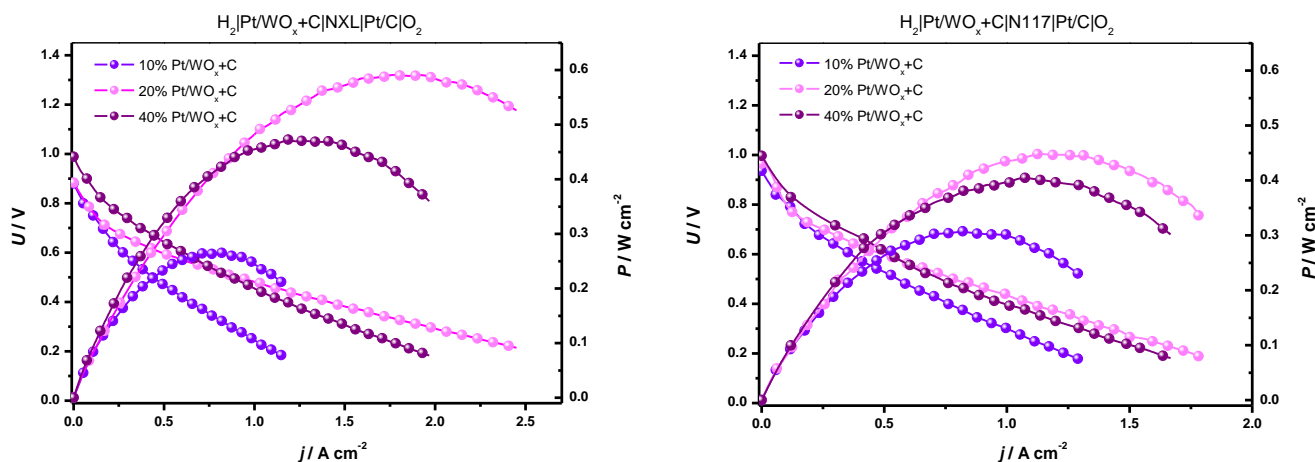
U oblasti omske polarizacije vidi se drastična razliku između ova dva MEA. Omski otpor MEA srazmeran je nagibu naponsko-strujne ($U-j$) krive, ali je srazmeran i debljini korišćene membrane

(Nafiona). Debljina membrane Nafiona117 (117,8 μm) je značajno veća od debljine membrane NafionaXL (25,4 μm), pa je ovakva razlika u nagibima i očekivana. Strujni gubici izazvani omskim otporom utiču i na vrednost maksimalnih struja i snaga. Vidimo da su maksimalne gustine struja: oko $2,5 \text{ A cm}^{-2}$ za MEA sa NafionXL i $1,9 \text{ A cm}^{-2}$ za MEA sa Nafion117 na nadnaponu od 0,2 V, a maksimalne gustine snage: $0,6 \text{ W cm}^{-2}$ za MEA sa NafionXL i $0,45 \text{ W cm}^{-2}$ za MEA sa Nafion117. Teorijski gledano, napon jedinične gorivne ćelije bi mogao da se meri do 0 V i tada bi se postigle veće maksimalne gustine struja. Međutim, u praksi usled velikih brzina elektrodskih reakcija (posebno ORR) može doći do ireverzibilnog oštećenja MEA, pa se preporučuje da se merenja vrše samo do 0,2 - 0,3 V [200].

5.5.1. Ispitivanje performansi MEA sa sintetisanim katalizatorima

MEA sa katalizatorima serije Pt/WO_x+C: Za pripremu ovih MEA, Pt/WO_x+C katalizatori su nanošeni na karbonski papir (GDL SGC24BC) u količini takvoj da sadržaj platine po površini elektrode uvek bude isti ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Ovako pripremljeni GDL sa sintetisanim katalizatorima imaju ulogu anode, dok je katoda formirana nanošenjem komercijalnog 40% Pt/C katalizatora ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) na GDL. MEA je dobijen presovanjem anode i katode na dva tipa membrana: Nafion117 i NafionXL. Na ovaj način dobijena su šest MEA: tri MEA sa 10%, 20% i 40% Pt/WO_x+C katalizatorima i membranom Nafion117 i tri MEA sa 10%, 20% i 40% Pt/WO_x+C katalizatorima i membranom NafionXL.

Snimane su strujno-naponske karakteristike jedinične PEM gorivne ćelije sa pripremljenim uzorcima MEA. Snimanja su rađena na sobnoj temperaturi uz korišćenje H₂ (kao goriva) i O₂ (kao oksidansa) sa protocima od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ i pritiscima od 1,2 bar (relativne vlažnosti RH 100%). Dobijene strujno-naponske zavisnosti, kao i zavisnosti gustine snage od gustine struje, prikazane su na slici 46.



Slika 46. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa Pt/WO_x+C katalizatorima i različitim membranama: NafionXL (levo) i Nafion117 (desno)

Na levoj strani slike 46 prikazano je poređenje U - j karakteristika MEA sa: 10%, 20% i 40% Pt/WO_x+C katalizatorima i membranom NafionXL, dok na desnoj strani slike 46 poređenje U - j karakteristika MEA sa: 10%, 20% i 40% Pt/WO_x+C katalizatorima i membranom Nafion117. Vidi se da se u oblasti aktivacione polarizacije svi uzorci vrlo slično ponašaju kao i komercijalni 40% Pt/C katalizator (nezavisno od vrste korišćene membrane) i pokazuju slične vrednosti OCV-a (tabela 16).

Oblast aktivacione polarizacije svih uzoraka završavaju se na naponu od oko 0,8 V i gustini struje od oko 0,1 A cm⁻². Vrlo mala razlika između nagiba *U-j* krivi u ovoj oblasti polarizacije u saglasnosti je sa rezultatima dobijenih iz elektrohemijskih merenja na RDE - nešto veća aktivnost 40% Pt/WO_x+C katalizatora (tabela 13).

U oblasti omske polarizacije vide se značajne razlike između svih analiziranih uzoraka MEA. Vidi se da dolazi do pada performansi za MEA sa 10% i 40% Pt/WO_x+C u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom (slika 45), dok se MEA sa 20% Pt/WO_x+C katalizatorom skoro identično ponaša kao MEA sa komercijalnim katalizatorom. Maksimumi snage za uzorke sa Pt/WO_x+C i membranom NafionXL (slika 46, levo) kreću se od 0,3 do 0,6 W cm⁻², dok za uzorke sa Pt/WO_x+C i membranom Nafion117 (slika 46, desno): od 0,3 do 0,45 W cm⁻². Nagibi *U-j* krivih svih uzoraka sa sintetisanim katalizatorima, veći su od *U-j* nagiba dobijenih za komercijalni katalizator. Veći nagib znači veća otpornost nosača, što je i očekivano s obzirom da nosač WO_x ima veliku otpornost.

Pri praktičnoj upotrebi gorivne ćelije se vezuju u stekove (serije) pri čemu svaka jedinična ćelija tog steka radi na nekoj optimalnoj vrednosti snage (a ne maksimalnoj) koja odgovara naponu od oko 0,6 V. Iz tog razloga, kako bi odredili koji katalizator daje najbolje performanse za primenu u realnim sistemima, porede se struje i snage na naponu od 0,6V, a ne njihove maksimalne vrednosti. Vrednosti OCV-a, gustine struje i gustine snage na 0,6 V, kao i iskorišćenost katalizatora, prikazane su u tabeli 16. Iskorišćenost katalizatora predstavlja snagu koju daje 1 g platine, tj. odnos gustne snage na 0,6 V i količine Pt na elektrodi (0,2 mg_{Pt} cm⁻²).

Tabela 16. Poređenje OCV, gustine struje i gustine snage na 0,6 V, i iskorišćenosti katalizatora ispitivanih MEA sa Pt/WO_x+C katalizatorima i različitim membranama: NafionXL i Nafion117

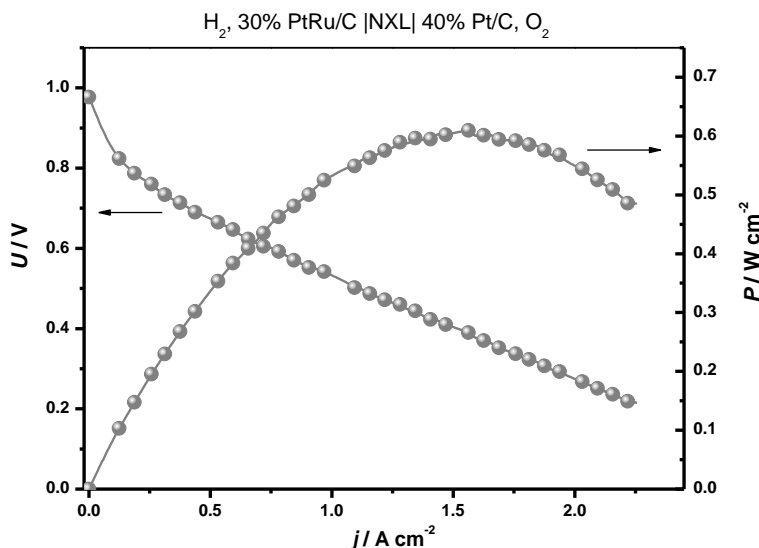
Katalizator	OCV (V)	$j_{@0.6V}$ (A cm ⁻²)	$P_{@0.6V}$ (W cm ⁻²)	Iskorišćenost katalizatora (kW g _{Pt} ⁻¹)
H₂ Pt/WO_x+C NXL Pt/C O₂				
40% Pt/C	0,945	0,545	0,327	1,64
10% Pt/WO _x +C	0,821	0,273	0,164	0,82
20% Pt/WO _x +C	0,884	0,508	0,305	1,52
40% Pt/WO _x +C	0,989	0,610	0,366	1,83
H₂ Pt/WO_x+C N117 Pt/C O₂				
40% Pt/C	0,984	0,490	0,294	1,47
10% Pt/WO _x +C	0,936	0,370	0,222	1,11
20% Pt/WO _x +C	0,965	0,500	0,300	1,50
40% Pt/WO _x +C	0,996	0,535	0,321	1,61

Iz tabele 16 vidi se da su vrednosti OCV-a (napona otvorenog kola) za sve ispitivane uzorke MEA, bliske vrednosti idealnog napona jedinične PEM gorivne ćelije (oko 0,9 V). Može se videti i da malo bolje performanse daju uzorci sa Pt/WO_x+C katalizatorima i membranom NafionXL u odnosu na MEA sa istim katalizatorima i membranom Nafion117. Takođe se vidi da nešto bolje performanse daju uzorci sa najvećom količinom platine. Dakle, iz prikazanih rezultata u tabeli 16, zaključuje se da najbolje performanse ima MEA sa 40% Pt/WO_x+C katalizatorom i membranom NafionXL, koji daje gustinu struje od 0,610 A cm⁻² i snagu od 0,366 W cm⁻² na 0,6 V sa iskorišćenjem od 1,83 kW g_{Pt}⁻¹.

Na osnovu testiranja MEA sa komercijalnim i sintetisanim Pt/WO_x+C katalizatorima, zaključeno je da bolje performanse daju uzorci MEA sa membranom NafionXL u odnosu na MEA sa membranom Nafion117. Zato je za pripremu svih ostalih MEA (sa komercijalnim i sintetisanim katalizatorima) korišćena membrana NafionXL.

MEA sa komercijalnim PtRu/C katalizatorom: S obzirom da se performanse MEA sa sintetisanim katalizatorima baziranih na PtRu moraju porediti sa performansama MEA sa katalizatorom koji već ima praktičnu primenu, pripremljen je MEA sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom koji je testiran korišćenjem Arbin-ove jedinične gorivne ćelije. MEA je pripremljen tako što je komercijalni 30% PtRu/C katalizator nanesen na GDL ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) - anoda, dok je katoda dobijena nanošenjem 40% Pt/C na GDL ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Anoda i katoda presovane su na membranu NafionXL i dobijen je MEA spreman za testiranje.

Testiranje pripremljenog MEA rađeno je na sobnoj temperaturi uz korišćenje H_2 i O_2 sa protocima od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ i $0,5 \text{ l min}^{-1}$, i pritiscima od 1,2 bar (relativne vlažnosti RH 100%). Dobijena strujno-naponska kriva, kao i kriva zavisnosti gustine snage od gustine struje gorivne ćelije, prikazane su na slici 47.

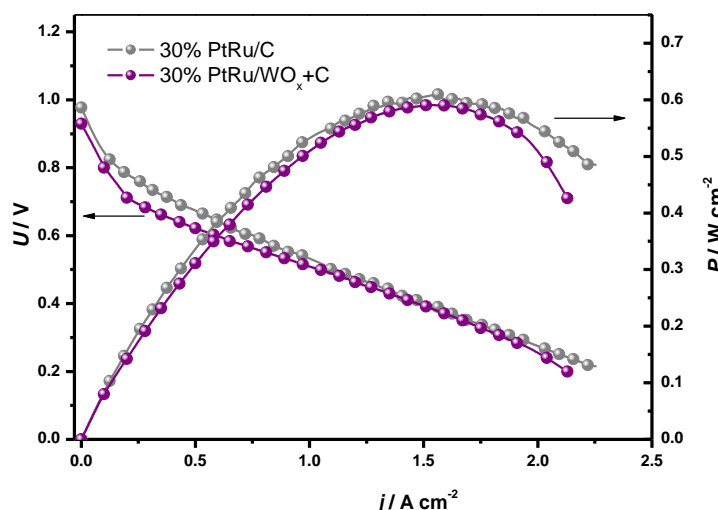


Slika 47. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom i membranom NafionXL

Vidi se da je OCV vrednost $0,977 \text{ V}$ i da se oblast aktivacione polarizacije završava na naponu od oko $0,8 \text{ V}$ i struji od oko $0,2 \text{ A cm}^{-2}$. Iznad $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ počinje oblast omske polarizacije iz koje se očitavaju vrednosti maksimalne gustine struje od $2,3 \text{ A cm}^{-2}$ i maksimalne snage od $0,630 \text{ W cm}^{-2}$. Vrednosti za $j_{@0,6 \text{ v}}$, $P_{@0,6 \text{ v}}$ i iskorišćenost katalizatora za ovaj MEA su: $0,755 \text{ A cm}^{-2}$, $0,453 \text{ W cm}^{-2}$ i $2,26 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$.

MEA sa 30% PtRu/ WO_x +C katalizatorom: Anoda ovog MEA pripremljena je nanošenjem 30% PtRu/ WO_x +C katalizatora na GDL tako da količina platine bude $0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$, a katoda nanošenjem komercijalnog 40% Pt/C katalizatora na GDL ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$). Ovaj 30% PtRu/ WO_x +C katalizator odabran je kao predstavnik serije PtRu/ WO_x +C katalizatora, jer je pokazao najbolju aktivnost (u okviru ove serije) pri testiranju katalizatora na RDE (tabela 13).

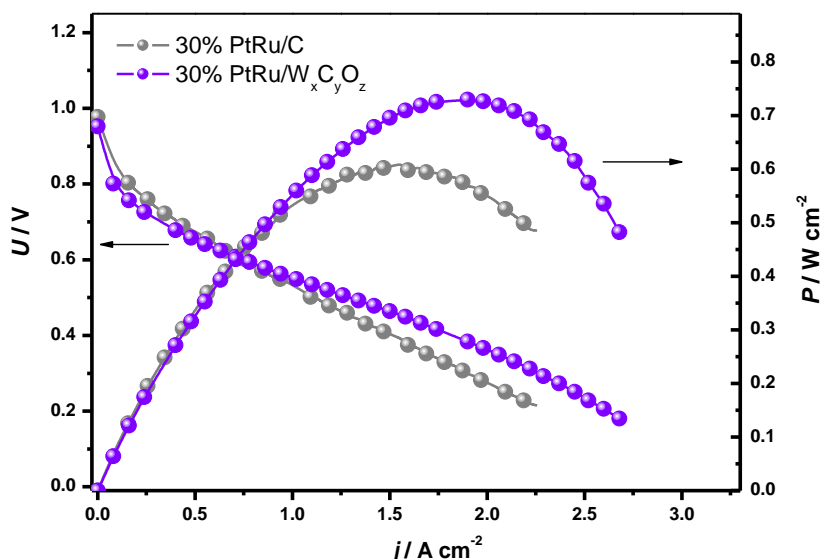
Kada se uporede strujno-naponske krive (slika 48) koje daje PEM gorivna ćelija sa komercijalnim 30% PtRu/C i 30% PtRu/ WO_x +C katalizatorom, vidi se da neznatno bolje performanse daje PEM gorivna ćelija sa komercijalnim katalizatorom. Sa prikazanih krivih mogu se očitati vrednosti maksimalne gustine struje ($2,1 \text{ A cm}^{-2}$) i maksimalne snage ($0,590 \text{ W cm}^{-2}$) za MEA sa 30% PtRu/ WO_x +C katalizatorom, koje su nešto manje u poređenju sa vrednostima istih parametara za MEA sa komercijalnim katalizatorom ($2,3 \text{ A cm}^{-2}$ i $0,610 \text{ W cm}^{-2}$).



Slika 48. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa: komercijalnim 30%PtRu/C katalizatorom (sivo) i 30%PtRu/WO_x+C katalizatorom (purpurno)

MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom: Ovaj MEA pripremljen je na identičan način kao i prethodni. Dakle, katoda je 40% Pt/C katalizator (0,2 mg_{Pt} cm⁻²) nanesen na GDL, dok je anoda 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator (0,2 mg_{Pt} cm⁻²) nanesen na GDL. 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator je odabran kao predstavnik serije PtRu/W_xC_yO_z katalizatora, jer je pokazao najbolju aktivnost u okviru ove serije pri testiranju katalizatora na RDE (tabela 13).

Upoređivanjem strujno-naponskih krivi koje daje PEM gorivna ćelija sa komercijalnim 30% PtRu/C i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom (slika 49), vidi se da bolje performanse daje PEM gorivna ćelija sa sintetisanim 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom. Mogu se očitati maksimalne vrednosti: gustine struje od 2,7 A cm⁻² i gustine snage od 0,730 W cm⁻² za MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom, koje su nešto veće od vrednosti dobijenih za komercijalni katalizator (2,3 A cm⁻² i 0,610 W cm⁻²).



Slika 49. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa: komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom (sivo) i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom (violet)

Treba pomenuti i da je nagib U - j krive za 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator manji od nagiba U - j krive za komercijalni katalizator, što znači da nosač W_xC_yO_z pokazuje manju otpornost (tj. veću

provodljivost) od ugljeničnog nosača (u uslovima rada gorivne ćelije) i/ili da postoji bolja disperzija PtRu nanočestica na nosaču $W_xC_yO_z$ u odnosu na disperzija PtRu nanočestica na ugljeniku.

U tabeli 17 prikazane su vrednosti OCV-a, gustine struje i gustine snage na 0,6 V, kao i iskorišćenost katalizatora testiranih MEA sa membranom NafionomXL, pri korišćenju H_2 kao goriva i O_2 kao oksidansa.

Tabela 17. Vrednosti OCV, gustine struje i gustine snage na 0,6 V, i iskorišćenosti katalizatora ispitivanih MEA, izmerene u Arbin-ovoj gorivnoj ćeliji površine 5 cm^2 , na sobnoj temperaturi.

Katalizator	OCV (V)	$j_{@0.6\text{ V}}$ (A cm^{-2})	$P_{@0.6\text{ V}}$ (W cm^{-2})	Iskorišćenost katalizatora ($\text{kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
40% Pt/C	0,945	0.545	0,327	1.64
40% Pt/ WO_x +C	0.989	0.610	0.366	1.83
30% PtRu/C	0.977	0,755	0.453	2.26
30% PtRu/ WO_x +C	0.930	0.620	0.372	1.86
30% PtRu/ $W_xC_yO_z$	0.952	0.780	0.468	2.34

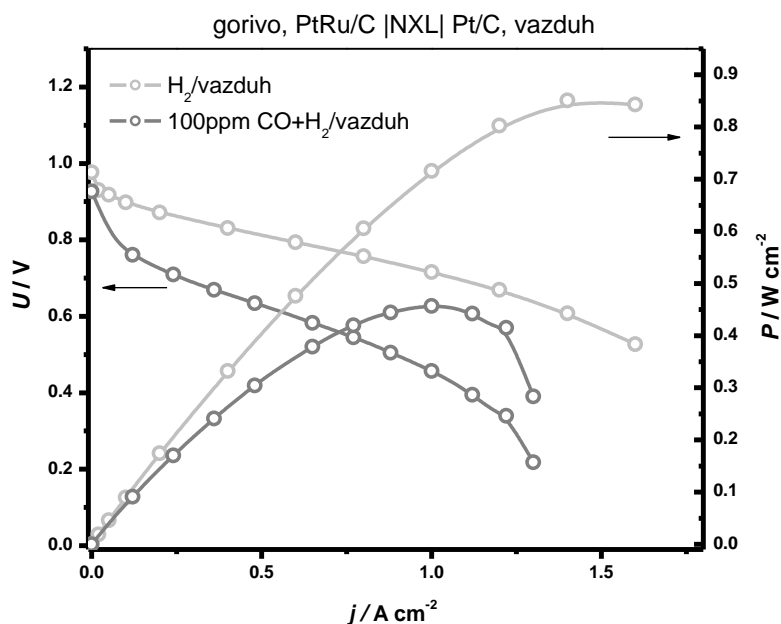
Može se videti (iz tabele 17) da su vrednosti napona otvorenog kola (OCV) svih ispitivanih MEA, bliske idealnom naponu PEM gorivne ćelije. Upoređujući gustine struje i gustine snage na 0,6 V vidi se da MEA sa katalizatorima na bazi PtRu pokazuju bolje performanse u odnosu na MEA sa katalizatorima na bazi Pt. Dakle, pri testiranju gorivne ćelije na sobnoj temperaturi, uz korišćenje H_2 kao goriva i O_2 kao oksidansa, najbolje performanse pokazuje MEA sa 30% PtRu/ $W_xC_yO_z$ katalizatorom.

5.5.2. Ispitivanje performansi MEA u prisustvu CO u gorivu

Kako bi procenili da li su pripremljeni katalizatori zaista bolji od komercijalnih za primenu u realnim sistemima, testirana je i njihova tolerancija na prisustvo CO u gorivu. Na osnovu prethodnih analiza katalizatora na RDE u prisustvu CO, procenjeno je da katalizatori na bazi PtRu imaju veću toleranciju prema ugljen-monoksidu u odnosu na katalizatore bazirane na Pt. Iz tog razloga napravljeni su MEA sa: komercijalnim 30% PtRu/C, 30% PtRu/ WO_x +C i 30% PtRu/ $W_xC_yO_z$ katalizatorima.

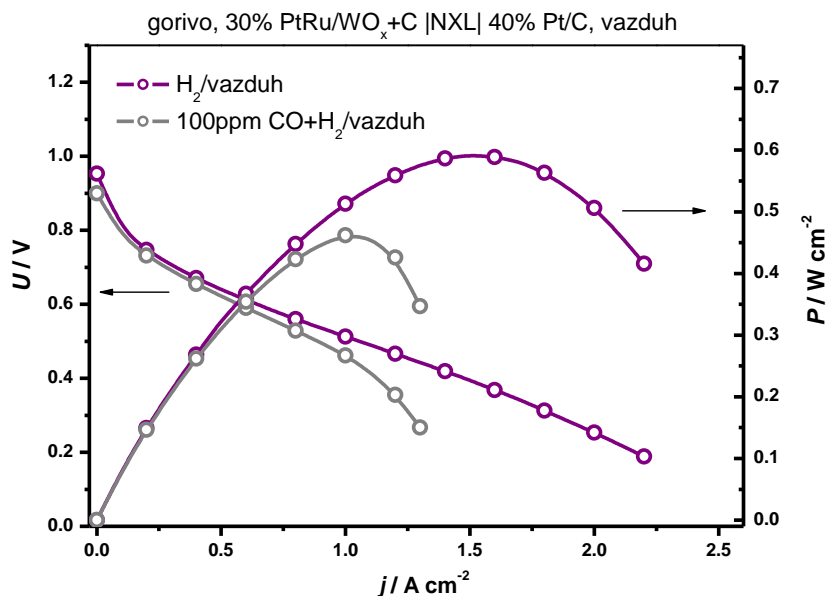
MEA sa komercijalnim PtRu/C katalizatorom: Anoda ovog MEA pripremljena je nanošenjem komercijalnog 30% PtRu/C katalizatora na GDL ($0,2\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$), a katoda nanošenjem komercijalnog 40% Pt/C katalizatora na GDL ($0,2\text{ mg}_{\text{Pt}}\text{ cm}^{-2}$). MEA je testiran na sobnoj temperaturi uz korišćenje H_2 ili smeše ($H_2 + 100\text{ ppm CO}$) gasova i vazduha, sa protocima od $0,3\text{ l min}^{-1}$ i $0,5\text{ l min}^{-1}$ i pritisku od 1,2 bar, uz RH 100% (slika 50). Performanse ovog MEA koriste se kao referentne za poređenje sa performansama druga dva MEA sa sintetisanim katalizatorima.

Sa slike 50 vidi se da performanse PEM gorivne ćelije sa komercijalnim PtRu/C anodnim katalizatorom opadaju pri korišćenju smeše ($H_2 + 100\text{ ppm CO}$) gasova umesto čistog vodoničnog goriva. Maksimalna snaga PEM gorivne ćelije uz korišćenje vodonika je $0,850\text{ W cm}^{-2}$, dok je snaga ćelije uz korišćenje smeše ($H_2 + 100\text{ ppm CO}$) gasova $0,460\text{ W cm}^{-2}$. Iskorišćenje anodnog katalizatora je $4,25\text{ kW g}^{-1}$ kada se kao gorivo koristi čist vodonik, dok je $1,80\text{ kW g}^{-1}$ uz korišćenje smeše gasova. Dakle, korišćenje smeše ($H_2 + 100\text{ ppm CO}$) gasova dovodi do pada performansi. Pad performansi gorivne ćelije pri korišćenju goriva sa primesama ugljen-monoksida, nastaje kao posledica blokiranja aktivnih Pt centara za adsorpciju vodonika, pa samim tim i do smanjene oksidacije vodonika na anodi.



Slike 50. Krive zavisnosti napona i gustine snage PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom - H_2 /vazduh (svetlo sivo) i H_2 +100ppm CO/vazduh (sivo)

MEA sa 30% PtRu/ WO_x +C katalizatorom: MEA je pripremljen na identičan način kao i svi prethodni – anoda je dobijena nanošenjem sintetisanog 30% PtRu/ WO_x +C katalizatora ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) na GDL, a katoda nanošenjem komercijalnog 40% Pt/C katalizatora ($0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$) na GDL. Testiranje je rađeno na sobnoj temperaturi uz korišćenje H_2 ili smeše ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) gasova kao goriva i vazduha kao oksidansa, sa protocima od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ i pritiscima od 1,2 bar uz relativnu vlažnost gasova od 100% (slika 51).

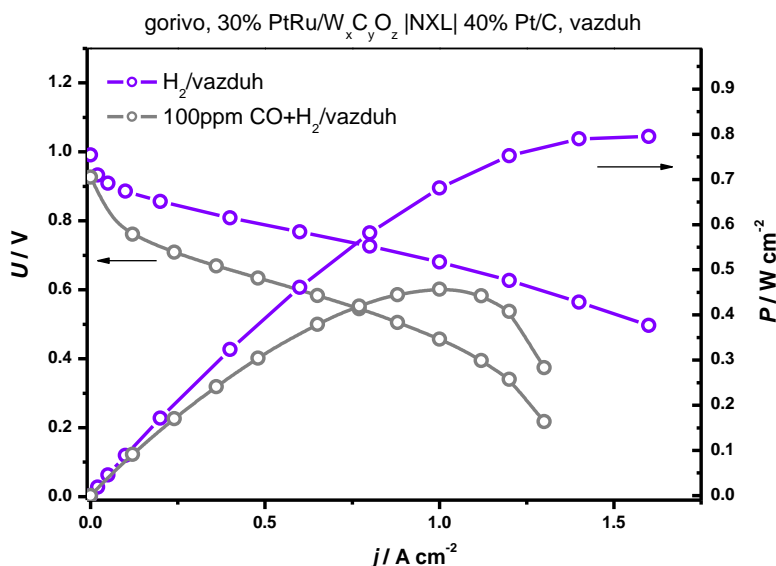


Slika 51. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa 30% PtRu/ WO_x +C katalizatorom - H_2 /vazduh (purpurna) i H_2 +100ppm CO/vazduh (sivo)

Sa slike 51 vidi se da performanse gorivne ćelije sa anodnim 30% PtRu/ WO_x +C katalizatorom opadaju pri korišćenju smeše ($\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$) gasova kao goriva. Maksimalna izmerena snaga PEM gorivne ćelije sa ovim MEA, uz korišćenje vodonika je $0,600 \text{ W cm}^{-2}$, dok je snaga ćelije uz korišćenje

smeše gasova: $0,460 \text{ W cm}^{-2}$. Iskorišćenje anodnog katalizatora na naponu od $0,6 \text{ V}$ je $1,95 \text{ kW g}^{-1}$ kada se kao gorivo koristi vodonik, dok je $1,77 \text{ kW g}^{-1}$ uz korišćenje smeše gasova umesto vodonika.

MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom: MEA je pripremljen po ustaljenoj proceduri i testiran na sobnoj temperaturi uz korišćenje H₂ ili smeše (H₂ + 100 ppm CO) gasova (kao goriva) i vazduha (kao oksidansa), sa protocima od $0,3 \text{ l min}^{-1}$ i $0,5 \text{ l min}^{-1}$ i pritiscima od $1,2 \text{ bar}$ (relativne vlažnosti RH 100%). Krive zavisnosti napona, odnosno gustine snage, od gustine struje prikazane su na slici 52.



Slika 52. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom - H₂/vazduh (violet) i H₂+100ppm CO/vazduh (sivo)

Sa slike 52, isto kao i kod prethodnih MEA, uočava se pad performansi pri upotrebi smeše (H₂+100 ppm CO) gasova umesto čistog vodonika kao goriva. I ovde se može očitati maksimalna izmerena snaga PEM gorivne ćelije koja iznosi $0,790 \text{ W cm}^{-2}$ uz korišćenje vodonika i $0,460 \text{ W cm}^{-2}$ uz korišćenje smeše (H₂+100 ppm CO) gasova. Iskorišćenje anodnog katalizatora na naponu od $0,6 \text{ V}$ je $3,86 \text{ kW g}^{-1}$ kada se kao gorivo koristi vodonik, i $1,85 \text{ kW g}^{-1}$ kada se kao gorivo koristi smeša gasova (tabela 18).

Tabela 18. Poređenje OCV, $j_{@0,6 \text{ V}}$, $P_{@0,6 \text{ V}}$ i pada snage gorivne ćelije, za testirane MEA u Arbin-ovoj gorivnoj ćeliji uz korišćenje H₂ ili smeše (H₂+100ppm CO) gasova kao goriva, i vazduha kao oksidansa

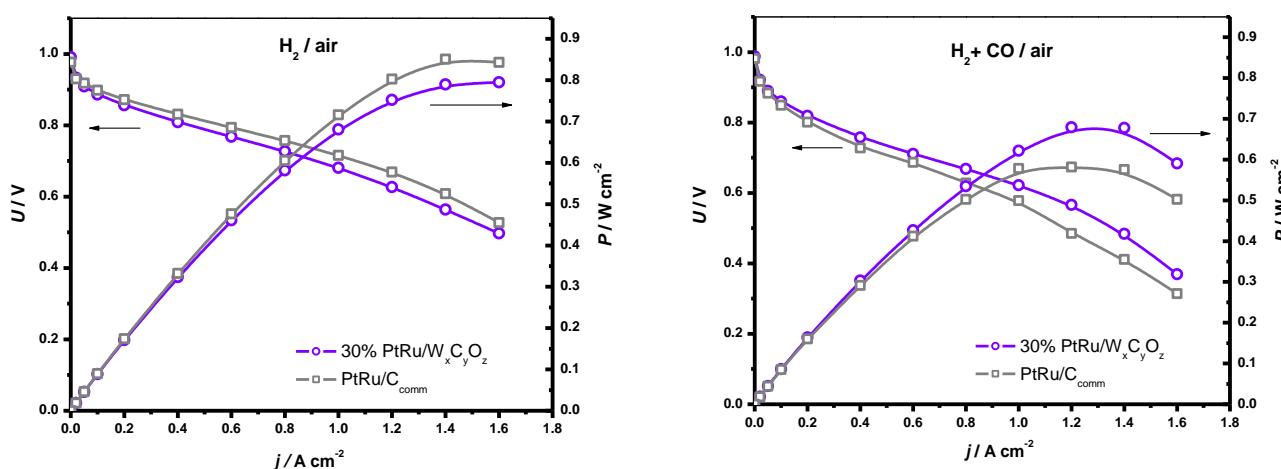
PEM gorivna ćelija	OCV (V)	$j_{@0,6 \text{ V}}$ (A cm ⁻²)	$P_{@0,6 \text{ V}}$ (W cm ⁻²)	Iskorišćenost katalizatora (kW g _{Pt} ⁻¹)
H ₂ ,PtRu/C NafionXL Pt/C,vazduh	0,977	1,420	0,850	4,25
H ₂ +CO,PtRu/C NafionXL Pt/C,vazduh	0,927	0,602	0,360	1,80
H ₂ ,PtRu/WO _x +C NafionXL Pt/C,vazduh	0,953	0,650	0,390	1,95
H ₂ +CO, PtRu/WO _x +C NafionXL Pt/C,vazduh	0,900	0,590	0,354	1,77
H ₂ ,PtRu/W _x C _y O _z NafionXL Pt/C,vazduh	0,991	1,286	0,772	3,86
H ₂ +CO,PtRu/W _x C _y O _z NafionXL Pt/C,vazduh	0,927	0,615	0,369	1,85

Iz table 18 vidi se da najveću gustinu struje pri korišćenju čistog vodonika daje MEA sa komercijalnim katalizatorom: $1,420 \text{ A cm}^{-2}$ na $0,6 \text{ V}$ sa iskorišćenjem katalizatora od $4,25 \text{ kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Takođe, vidi se i da najveću gustinu struje u prisustvu 100 ppm ugljen-monoksida u gorivu daje MEA

sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom: 0,615 A cm⁻² na 0,6 V sa iskorišćenjem katalizatora od 1,85 kW g_{Pt}⁻¹. MEA sa 30% PtRu/WO_x+C katalizatorom daje najmanju gustinu struje u radnim uslovima PEM gorivne ćelije: 0,590 A cm⁻² na 0,6 V sa iskorišćenjem katalizatora od 1,77 kW g_{Pt}⁻¹. Dakle, može se zaključiti da najbolje performanse na sobnoj temperaturi, uz korišćenje smeše (H₂ + 100 ppm CO) gasova kao goriva i vazduha kao oksidansa, daje jedinična PEM gorivna ćelija kada koristi MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z anodnim katalizatorom.

Za rad u realnim sistemima, PEM gorivne ćelije koriste reformat kao gorivo i vazduh kao oksidans. Reformat predstavlja smešu vodonika sa 2,80% CH₄, 17,9% CO₂ i 10,0 ppm CO, pa je jako važno da katalizatori imaju veliku toleranciju na prisustvo CO u gorivu. Na osnovu prethodno testiranih MEA (sa pripremljenim katalizatorima) u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji zaključeno je da je najtolerantniji na prisustvo ugljen-monoksida u gorivu, MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z anodnim katalizatorom. Zato je testiranje ovog MEA ponovljeno uz korišćenje reformata kao goriva.

Dakle, kako bi simulirali realne uslove rada PEM gorivne ćelije, prethodno pripremljeni MEA sa komercijalnim (PtRu/C|NafionXL|Pt/C) i sintetisanim (PtRu/W_xC_yO_z|NafionXL|Pt/C) katalizatorom, testirani su u Arbin-ovoj jediničnoj gorivnoj ćeliji uz dovođenje H₂, odnosno reformata na anodu i vazduha na katodu, sa protocima od 0,3 l min⁻¹ i 0,5 l min⁻¹ i pritiscima od 1,2 bar (relativne vlažnosti RH 100%). Dobijene krive zavisnosti napona i gustine snage od gustine struje prikazane su na slici 53.



Slika 53. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne od gustine struje za MEA sa PtRu/C_{comm} i 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom - H₂/vazduh (levo) i reformat/vazduh (desno) [178]

Sa slike 53 vidi se da značajno bolje performanse daju jedinične gorivne ćelije kada rade uz korišćenje vodonika kao goriva i vazduha kao oksidansa: PtRu/C|NafionXL|Pt/C pokazuje maksimalnu snagu od 0,850 W cm⁻² i PtRu/W_xC_yO_z|NafionXL|Pt/C maksimalnu snagu od 0,790 W cm⁻². Pri radu ćelija uz korišćenje reformata (sa 10 ppm CO) te snage su znatno manje i iznose 0,580 W cm⁻² za MEA sa komercijalnim katalizatorom i 0,690 W cm⁻² za MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom. Iako pri radu ćelije uz korišćenje čistog vodonika MEA sa komercijalnim katalizatorom daje bolje performanse, ipak pri radu ćelije uz korišćenje reformata bolje performanse daje MEA sa sintetisanim anodnim katalizatorom.

Ako uporedimo $j_{@0.6\text{ V}}$ i $P_{@0.6\text{ V}}$ na naponu od 0,6 V, vidimo da MEA sa komercijalnim katalizatorom daje veće vrednosti za gustinu struje i snage kada ćelija radi uz korišćenje čistog vodoničnog goriva, ali znatno manje vrednosti uz korišćenje reformata, u poređenju sa MEA sa sintetisanim katalizatorom (tabela 19). Takođe, važno je primetiti da MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z

katalizatorom pokazuje značajno manji pad snage (16,3%) pri radu ćelije uz reformat u odnosu na pad snage koji pokazuje MEA sa komercijalnim katalizatorom (35,3%).

Tabela 19. Poređenje OCV, $j_{@0.6\text{ V}}$, $P_{@0.6\text{ V}}$ i pada snage, ispitivanih anodnih katalizatora u Arbin-ovoj ćeliji uz korišćenje H₂ ili reformata kao goriva, i vazduha kao oksidansa, na sobnoj temperaturi

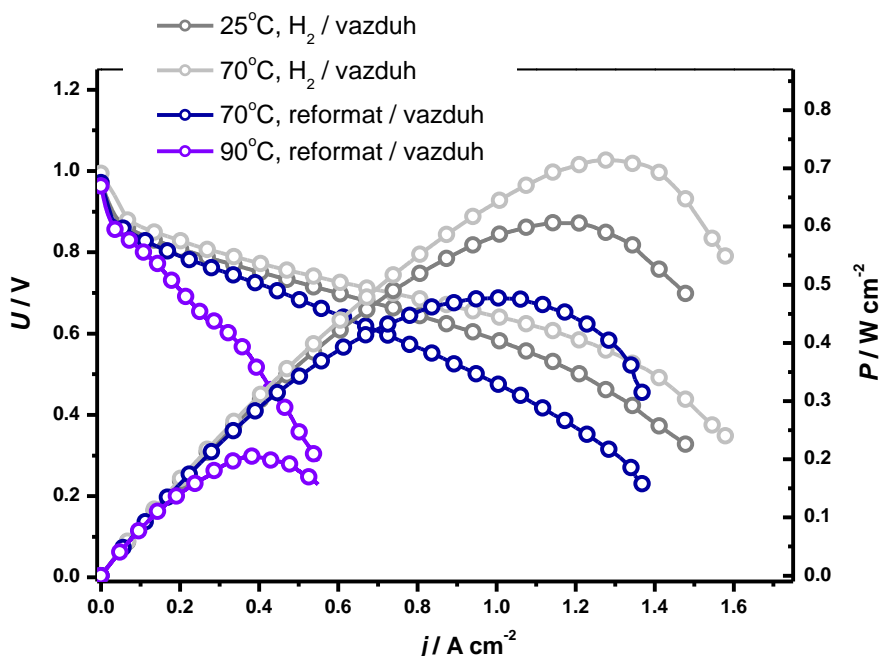
PEM gorivna ćelija	OCV (V)	$j_{@0.6\text{ V}}$ (A cm ⁻²)	$P_{@0.6\text{ V}}$ (W cm ⁻²)	Pad snage (%)
H ₂ ,PtRu/C NafionXL Pt/C,vazduh	0.977	1.420	0.850	35.3
reformat,PtRu/C NafionXL Pt/C,vazduh	0.982	0.915	0.550	
H ₂ ,PtRu/W _x C _y O _z NafionXL Pt/C,vazduh	0.991	1.286	0.772	16.3
reformat,PtRu/W _x C _y O _z NafionXL Pt/C,vazduh	0.988	1.076	0.646	

Može se još jednom apostrofirati da jedinična PEM gorivna ćelija sa 30% PtRu/W_xC_yO_z anodnim katalizatorom daje bolje performanse pri radu uz korišćenje reformata kao goriva. Kako su sva prethodna testiranja jediničnih gorivnih ćelija rađena na sobnoj temperaturi, a realna radna temperatura PEM gorivnih ćelija (u stekovima) povišena (70°C-90°C), pripremljen je novi MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z anodnim katalizatorom i testiran po “protokolu za testiranje gorivne ćelije na povišenim temperaturama” (odeljak 4.7.2.).

5.5.3. Ispitivanje performansi MEA u simuliranim radnim uslovima PEM gorivne ćelije

Za testiranje katalizatora u realnim uslovima rada gorivne ćelije, pripremljen je MEA sa sintetisanim 30% PtRu/W_xC_yO_z i komercijalnim PtRu/C (Tanaka) katalizatorima. MEA je pripremljen nanošenjem: 0,25 mg_{Pt} cm⁻² 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora na anodnu stranu MEA (GDL od 25 cm²) i 0,68 mg_{Pt} cm⁻² komercijalnog PtCo/C (46,4%Pt i 6,5%Co, Tanaka) katalizatora na katodnu stranu MEA (GDL od 25 cm²). Elektrode su presovane na membranu NafionXL pritiskom od 10 MPa na 120°C tokom 10 minuta. Ovaj MEA je pripremljen sa komercijalnim PtCo/C katalizatorom (Tanaka) na katodi, a ne komercijalnim 40% Pt/C katalizatorom, jer se performanse ovog MEA pored sa performansama MEA koji je u celosti pripremljen sa komercijalnim katalizatorima proizvođača Tanaka. MEA sa komercijalnim katalizatorima pripremljen je nanošenjem: 0,47 mg_{Pt} cm⁻² komercijalnog PtRu/C (32,6 % Pt 16,9 % Ru, Tanaka) katalizatora na anodnu stranu MEA i 0,68 mg_{Pt} cm⁻² komercijalnog PtCo/C (46,4 % Pt i 6,5 % Co, Tanaka) katalizatora na katodnu stranu MEA. Dakle, cilj je proveriti da li je sintetisani anodni katalizator bolji od komercijalnog katalizatora (Tanaka). Rezultati testiranja MEA sa komercijalnim katalizatorima na koje se ovde pozivam (PtRu/C|NafionXL|PtCo/C) prikazani su u doktorskoj disertaciji kolege Vladimira Nikolića [161].

Pripremljeni MEA, PtRu/W_xC_yO_z|NafionXL|PtCo/C, sa 30% PtRu/W_xC_yO_z anodnim katalizatorom i radnom površinom od 25 cm², testiran je u Paxitech-ovoj jediničnoj gorivnoj ćeliji. Testiranje je rađeno uz dovođenje čistog vodonika ili reformata do anodne strane i vazduha do katodne strane MEA, na sobnoj i povišenim temperaturama od 70°C i 90°C. Pritisci gasova pri svim temperaturama su bili 1,2 bar, dok je vlažnost menjana sa 100% RH (na sobnoj temperaturi) na 80/100% RH na 70°C i 68/46% RH na 90°C. Smanjene vlažnosti gasova pri povišenim temperaturama odgovaraju vlažnostima gasova u realnim uslovima rada stekova gorivnih ćelija koje predstavljaju centralnu komponentu mikro CHP sistema (*eng.* Micro Combined Heat and Power, μ CHP). Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične gorivne ćelije od gustine struje dobijene testiranjem MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom, prikazane su na slici 54.



Slika 54. Krive zavisnosti napona i gustine snage jedinične PEM gorivne ćelije od gustine struje za MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z anodnim katalizatorom, uz korišćenje: vodonik/vazduh i reformat/vazduh, na različitim temperaturama: 25°C, 70°C i 90°C

Kao što je opšte poznato, povećanje radne temperature PEM gorivne ćelije utiče na kinetiku elektrodnih reakcija pa samim tim i na desorpciju (oksidaciju) CO_{ads} na česticama platinskog katalizatora. Sa prikazanih krivih (na slici 54) vidi se da je maksimalna snaga PEM gorivne ćelije na 70°C uz čist vodonik 17,85 W, a gustina struje 1,174 A cm⁻² (na 0,6 V), dok su ove vrednosti na sobnoj temperaturi znatno manje i iznose: 15,15 W i 0,962 A cm⁻². Iskorišćenje katalizatora na sobnoj temperaturi je 2,31 kW g_{Pt}⁻¹, dok je na 70°C veće i iznosi 2,82 kW g_{Pt}⁻¹.

Ove razlike u performansama katalizatora, nisu samo posledica povišene temperature, već i drugih radnih parametara PEM gorivne ćelije koje se podešavaju pri radu gorivne ćelije na temperaturama višim od sobne. Pre svega, podešava se vlažnost vodonika na anodi sa 100% na 80% RH. Vlažnost zajedno sa povišenom temperaturom utiče na hidratisanost membrane NafionXL. Važno je pomenuti da na visokim temperaturama i strujama oko 20 A dolazi do nastajanja veće količine vode na katodi. Ova voda može blokirati aktivne centre za ORR pa samim tim dovesti i do pada performansi PEM gorivne ćelije.

Kada se umesto vodonika, koristi reformat na 70°C, dolazi do značajnog pada performansi PEM gorivne ćelije. Sa slike 54 može se videti da pri povišenoj temperaturi od 70°C gorivna ćelija daje maksimalnu snagu od 11,90 W, gustinu struje od 0,737 A cm⁻² (na 0,6 V) i iskorišćenost katalizatora od 1,77 kW g_{Pt}⁻¹. Pad snage koji nastaje uvođenjem reformata na ovoj temperaturi je u saglasnosti sa merenjima rađenim za MEA PtRu/W_xC_yO_z|NafionXL|Pt/C testiranog na sobnoj temperaturi (tabela 19).

Testiranje MEA nastavljeno je i na temperaturi od 90°C, uz smanjivanje vlažnosti reformata na 68% i vazduha na 46%. Sa snimljene krive (slika 54, za 90°C) vidi se značajan pad performansi. Izmerena maksimalna snaga je svega 5,13 W, gustina struje 0,323 A cm⁻² (na 0,6 V) i iskorišćenost katalizatora 0,78 kW g_{Pt}⁻¹. Ovako drastičan pad performansi mogao bi se objasniti smanjenom provodljivošću membrane NafionaXL usled jako visoke temperature i smanjene vlažnosti gasova.

U tabeli 20 nalaze se rezultati dobijeni za MEA sa sintetisanim 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom i MEA sa komercijalnim Tanakinim katalizatorom (rezultati preuzeti iz doktorske disertacije Vladimira Nikolića [161]). Vidi se da je maksimalna izmerena snaga za MEA sa komercijalnim Tanakinim

katalizatorom na 70°C (uz H₂) 18 W i gustina struje 1,176 A cm⁻² (na 0,6 V). Uvođenjem reformata, na 70°C, dolazi do pada performansi i maksimalna izmerena snaga je tada oko 15,7 W, a gustina struje 0,991 A cm⁻² (na 0,6 V). Dok se još veći pad performansi beleži pri dostizanju temperature od 90°C, kada se beleži maksimalna snaga od 12,2 W i gustina struje od 0,725 A cm⁻² (na 0,6 V).

Tabela 20. Poređenje OCV, $j_{@0.6\text{ V}}$, $P_{@0.6\text{ V}}$ i pada snage, testiranih MEA u Paxitech-ovoj gorivnoj ćeliji uz korišćenje H₂ ili reformata kao goriva, i vazduha kao oksidansa, na povišenim temperaturama

PEM gorivna ćelija	gorivo	temperatura	P_{max} (W)	$j_{@0.6\text{ V}}$ (A cm ⁻²)	Iskorišćenost katalizatora (kW g _{Pt} ⁻¹)
PtRu/W _x C _y O _z NafionXL PtCo/C	H ₂	sobna	15,2	0,962	2,31 ^{**}
	H ₂	70°C	17,8	1,174	2,82 ^{**}
	reformat	70°C	11,9	0,737	1,77 ^{**}
	reformat	90°C	5,1	0,323	0,78 ^{**}
PtRu/C NafionXL PtCo/C *	H ₂	sobna			
	H ₂	70°C	18,0	1,176	1,50 ^{***}
	reformat	70°C	15,7	0,991	1,27 ^{***}
	reformat	90°C	12,2	0,725	0,93 ^{***}

* podaci preuzeti iz doktorske disertacije Vladimira Nikolića [161]; ** količina platine na anodi 0,25 mg_{Pt} cm⁻²;

*** količina platine na anodi 0,47 mg_{Pt} cm⁻².

Izmerene vrednosti za P_{max} i $j_{@0.6\text{ V}}$ za MEA sa komercijalnim katalizatorom, skoro su identične kao i vrednosti dobijene za MEA sa pripremljenim 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom, pri korišćenju čistog vodonika i vazduha na 70°C. Dok pri korišćenju reformata (i vazduha) na 70°C i 90°C performanse MEA sa komercijalnim katalizatorom su značajno bolje od performansi MEA sa sintetisanim katalizatorom.

Vrlo je bitno pomenuti da se količine anodnih katalizatora razlikuju u ova dva MEA. MEA sa komercijalnim PtRu/C Tanakinim anodnim katalizatorom ima 0,47 mg_{Pt} cm⁻², dok MEA sa sintetisanim 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom ima 0,25 mg_{Pt} cm⁻². Ova razlika u količini Pt u anodnom sloju MEA utiče na performanse gorivne ćelije. Ako uporedimo MEA po iskorišćenju katalizatora, vidimo da MEA sa komercijalnim katalizatorom ima iskorišćenje od 1,27 kW g_{Pt}⁻¹ (na 70°C), dok MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom ima veće iskorišćenje koje iznosi 1,77 kW g_{Pt}⁻¹ (na 70°C), odnosno ~40% veće iskorišćenje u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom.

Sumiranjem svih dosadašnjih analiza i merenja rađenih u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji (RDE), polućeliji (polu-MEA) i jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji (MEA), može se zaključiti da najbolje performanse daje sintetisani 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator.

XRPD spektrom nosača ovog katalizatora (W_xC_yO_z) potvrđeno je da je sastavljen od faza nestehiometrijskih volfram-oksida i volfram-karbida, a BET izotermom dokazana mezoporoznost materijala sa mikro i mezo porama nepravilnog oblika. Ispitivanjem je pokazana i njegova odlična provodljivost (0,141 S cm⁻¹) kao važna osobina nosača katalizatora koji pretenduje da se koristi u stekovima gorivnih ćelija (npr. u μCHP). SEM mikrografijama pokazano je da su volfram-karbidne faze sfernog oblika, prekrivene fino raspoređenim volfram-oksidnim fazama. Snimanjem XRPD spektra i SEM mikrografija, 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatora, potvrđeno je prisustvo PtRu faze relativno ujednačeno raspoređene na nosaču W_xC_yO_z, a EDS-om potvrđen elementarni sastav ovog katalizatora.

Merenja rađena u klasičnoj troelektrodnoj ćeliji, korišćenjem RDE elektrode, pokazuju da ovaj katalizator ima veću masenu aktivnost ($j_{m,CO}$), odnosno bolju CO toleranciju u odnosu na komercijalne katalizatore. Testiranjem polu-MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom u polućeliji, pokazana je

izdržljivost ovog katalizatora pri dužem radu polućelije (3000 s) u prisustvu ugljen-monoksida, kao i bolja tolerancija na CO i veća izlazna struja u odnosu na polu-MEA sa komercijalnim katalizatorom.

Testiranjem performansi MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji još jednom je potvrđena značajna tolerancija ovog katalizatora na prisustvo CO u gorivu. Simuliranjem realnih uslova rada PEM gorivnih ćelija (koji čine srce μCHP sistema) utvrđeno je da je ovaj katalizator dobar kandidat za komercijalnu primenu. Ovaj zaključak proizilazi iz sledećih činjenica: *i*) MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom ima bolju (veću) iskorišćenost u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom (tabela 20) - na 70°C ta iskorišćenost je za ~40% veća u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom; *ii*) iz ovog proizilazi da ukoliko bi količina platine na anodi bila jednaka kod oba MEA, MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom dao bi veću izlaznu snagu, odnosno proizvodio veću količinu električne energije u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom; *iii*) ili sa manjom količinom platine na anodi u MEA sa 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizatorom u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom, mogla bi se dobiti ista količina električne energije; *iv*) manja količina platine znači i niža cena jediničnih PEM gorivnih ćelija koje bi mogle biti povezane u stekove za najraznovrsniju praktičnu primenu.

6. Zaključci

Cena i izdržljivost gorivnih ćelija sa protonski provodnom membranom dva su glavna faktora koja utiču na njihovu masovnu proizvodnju i komercijalizaciju. Prvi faktor povezan je sa cenom katalizatora koji su uglavnom bazirani na metalima grupe Pt, dok je drugi faktor povezan sa razgradnjom i trovanjem katalizatora, pre svega ugljen-monoksidom. Shodno cilju poboljšanja performansi i postizanja veće tolerancije prema CO u odnosu na komercijalne katalizatore, razvijeni su nestehiometrijski volfram-oksadni i volfram-karbid-oksadni nosači za katalizatore bazirane na Pt i PtRu. Performanse dobijenih katalizatora ispitivane su cikličnom voltametrijom i voltametrijom na rotirajućoj disk elektrodi. Posebna pažnja posvećena je ispitivanju trovanja ugljen-monoksidom, kako bi procenili doprinos pripremljenih nosača/aditiva na CO toleranciju. Katalizatori sa najboljim performansama testirani su kao anodni katalizatori u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji.

Na osnovu postavljenih ciljeva i dobijenih rezultata istraživanja, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- XRPD analiza pripremljenih nosača/aditiva i katalizatora pokazuje da je: *i*) sintetisani prah žute boje, WO_x , dominantno sastavljen od WO_3 i manjeg procenta WO_2 oksida; *ii*) sintetisani prah crne boje, $W_xC_yO_z$, sastavljen od nestehiometrijskih WO_x , WC i W; *iii*) kod pripremljenih katalizatora potvrđeno prisustvo Pt i PtRu nanočestica uz prisustvo faza nosača/aditiva.
- SEM analiza sintetisanih nosača/aditiva i katalizatora pokazuje: *i*) finu slojevitou strukturu volfram-oksida sa mikro i mezo porama kod sintetisanog nosača/aditiva WO_x ; *ii*) volfram-karbidni sfernog oblika prekriveni su fino raspoređenim volfram-oksidima sa mikro i mezo porama kod sintetisanog nosača $W_xC_yO_z$ i *iii*) finu raspodelu nanočestica Pt i PtRu po nosačima WO_x i $W_xC_yO_z$ sa lokalnim aglomeracijama kod pripremljenih katalizatora.
- EDS analizom određen je elementarni sastav svih pripremljenih katalizatora, čime je potvrđen željeni sastav katalizatora sa manjim odstupanjima u količini Pt i Ru od ciljne.
- LCR metrom izmerena je električna otpornost tj. provodljivost nosača/aditiva: *i*) potvrđena je velika provodljivost nosača $W_xC_yO_z$; i *ii*) velika otpornost nosača/aditiva WO_x . Neophodna provodljivost nosača/aditiva WO_x dostignuta je mešanjem WO_x sa ugljenikom.
- Metodom ciklične voltetrije ispitana su elektrohemijiska svojstva komercijalnih i pripremljenih katalizatora. Dobijeni ciklovoltamogrami pokazuju da postoji veća ili manja odstupanja u ponašanju sintetisanih katalizatora u odnosu na komercijalne katalizatore. Odstupanja u ponašanju objašnjavaju se ometenom adsorpcijom/desorpcijom vodonika usled formiranjem bronze H_yWO_x na nosačima u oblasti niskih potencijala ($E < 0,35V$ vs. RHE), odnosno kao posledica postojanja međufaznog prostora između metalnih nanočestica (Pt i Ru) i nosača (WO_x i $W_xC_yO_z$) u oblasti visokih potencijala ($E > 0.5V$ vs. RHE).
- Voltetrija na rotirajućoj disk elektrodi pokazuje da se granična difuziona struja dostiže vrlo brzo, na nadnaponima od oko 60-70 mV, kod svih analiziranih katalizatora, i da je ona konstantna u širokoj oblasti potencijala koji odgovaraju anodnim potencijalima aktivne PEM gorivne ćelije.

- Analizom kinetike HOR, uz korišćenje Koutecky-Levich-eve jednačine, dobijaju se vrednosti kinetičke gustine struje i masene aktivnosti. Poređenjem dobijenih rezultata za sve analizirane katalizatore, zaključuje se da su za HOR najaktivniji katalizatori: 40% Pt/WO_x-C i 30% PtRu/WO_x+C.
- Metodom elektrooksidacije adsorbovanog CO ispitivana je tolerancija komercijalnih i sintetisanih katalizatora na trovanje ugljen-monoksidom. Ciklovoltamogrami oksidacije/desorpcije CO_{ads} za sintetisane katalizatore razlikuju se od ciklovoltamograma komercijalnih katalizatora, a posebno u oblasti visokih potencijala ($E > 0.5\text{ V vs. RHE}$) na kojima dolazi do čišćenja elektroda od CO_{ads}. Strujni maksimumi oksidacije CO_{ads} uglavnom su pomereni ka negativnijim potencijalima u odnosu na komercijalne katalizatore, i to za 10 mV do 120 mV. U ovoj oblasti potencijala, kod svih ispitivanih katalizatora, CO_{ads} se dominantno uklanja na račun OH vrsta sa oksidovanih metalnih faza. S druge stranje, pomeranje pikova ka negativnijem potencijalu, za sintetisane katalizatore u poređenju sa komercijalnim katalizatorima, se pripisuje elektronskom efektu nosača koji utiče na hemisorpciona svojstva Pt odnosno PtRu čestica u sintetisanim katalizatorima. Na potencijalima $E > 0,6\text{ V vs. RHE}$, WO_x faza je u svom WO₃ obliku i ne može obezbediti OH vrste, ali je uklanjanje CO_{ads} moguće na granici između nanočestica (Pt, PtRu) i nosača (WO_x, W_xC_yO_z), na kojoj postoji poremećena distribucija CO_{ads} nastala na nižim potencijalima. Dakle, na nižim potencijalima obezbeđuju se „čista“ Pt mesta za formiranje OH_{ads} vrsta koje olakšavaju uklanjanje CO_{ads} u oblasti visokih potencijala.
- Iz površina pikova oksidacije CO_{ads} dobijene su vrednosti ESA_{CO} za sve ispitivane katalizatore. Vrednosti ESA_{CO} za sintetisane katalizatore su znatno manje u odnosu na ESA_{CO} vrednosti komercijalnih katalizatora, čime je potvrđena veća tolerancija sintetisanih katalizatora prema ugljen-monoksidu. Veća tolerancija prema CO posledica je postojanja međufaznog regiona na kontaktu nanočestica metalnog katalizatora (Pt, PtRu) i nosača/aditiva (WO_x, W_xC_yO_z), iz kog WO_x vrste mogu obezbediti OH za oksidaciju CO_{ads}. Takođe, veličine ESA_{CO} pokazuju i da efekat međufaznog prostora između nanočestica i nosača/aditiva prevazilazi jednostavan efekat broja aktivnih mesta za HOR.
- Kinetika HOR u prisustvu ugljen-monoksida daje više informacija o slobodnim aktivnim mestima na Pt za oksidaciju vodonika. Na HOR krivama, za većinu sintetisanih katalizatora, uočavaju se po tri oblasti potencijala. U oblasti niskih potencijala ($E < 0,3\text{ V vs. RHE}$), kod katalizatora baziranih na Pt i nosaču/aditivu WO_x, uočavaju se male, konstantne struje koje ukazuju da ili (i) ne postoji progresivno uklanjanje adsorbovanih CO sa površine katalizatora ili (ii) se mala količina uklonjenog CO_{ads} nadoknađuje adsorpcijom novih CO iz elektrolita. Mala struja potvrđuje da u ovoj oblasti ima jako malo aktivnih mesta za HOR. S druge strane, kod katalizatora na bazi PtRu na nosačima (WO_x i W_xC_yO_z), u ovoj oblasti potencijala, beleži se rast struje u celom opsegu potencijala. Ovakvo ponašanje se može objasniti donacijom OH sa WO_x faze (nosača WO_x i W_xC_yO_z) za oksidaciju CO_{ads} na kontaktu između PtRu nanočestica i nosača. Druga oblast je oblast srednjih potencijala (0,3 V - 0,5V vs. RHE) u kojoj dolazi do rasta struje sa porastom potencijala kao posledica postojanja stabilne H_yWO_x faze koja obezbeđuje OH za uklanjanje CO_{ads}. Treća oblast je oblast visokih potencijala ($E > 0,5\text{ V vs. RHE}$) u kojoj postoji aktivno uklanjanje CO_{ads} koje potiče od nastajanja Pt-OH_{ads} (odnosno Ru-OH_{ads}) bez obzira na prisustvo WO_x faza iz nosača (WO_x, odnosno W_xC_yO_z). Dodatna olakšana oksidacija CO_{ads} kod sintetisanih katalizatora, objašnjava se postojanjem „čistih“ Pt mesta za formiranje OH_{ads} u prostoru između nanočestica i nosača/aditiva (koja nastaju na niskim potencijalima) koji oksiduju CO_{ads} na visokim potencijalima.

- Poređenjem potencijala desorpcije CO_{ads} ($E_{\text{CO}_{\text{des}}}$), E_{onset} i $j_{m,\text{CO}}$ za HOR u prisustvu ugljen-monoksida svih ispitivanih katalizatora, potvrđuje se da su na trovanje ugljen-monoksidom najtolerantniji katalizatori na bazi PtRu i to: 30% PtRu/ $\text{WO}_x\text{-C}$ i 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$.
- Ispitivanjem odabranih katalizatora u polučeliji pokazano je da je nešto stabilniji i tolerantniji na trovanje ugljen-monoksidom 30% PtRu/ $\text{WO}_x\text{+C}$ katalizator u poređenju sa komercijalnim 30% PtRu/C i 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatorima.
- Ispitivanjem katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji, na sobnoj temperaturi, uz korišćenje vodonika kao goriva i kiseonika kao oksidansa, dobijene su strujno-naponske zavisnosti analiziranih MEA sa sintetisanim i komercijalnim katalizatorima. Očitavanjem vrednosti gustine struje i gustine snage na radnom naponu od 0,6 V i izračunavanjem iskorišćenosti katalizatora (kao kW izlazne snage po jedinici mase Pt), zaključeno je da MEA sa 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ anodnim katalizatorom daje najbolje performanse.
- Ispitivanjem katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji, na sobnoj temperaturi, uz korišćenje vodonika sa 100 ppm CO kao goriva i vazduha kao oksidansa, dobijene su strujno-naponske zavisnosti MEA sa sintetisanim i komercijalnim katalizatorima na bazi PtRu. Poređenjem performansi testiranih MEA zaključuje se da najbolje performanse pri korišćenju H_2 /vazduha, pokazuje MEA sa komercijalnim 30% PtRu/C anodnim katalizatorom, ali da pri radu jedinične gorivne ćelije uz korišćenje H_2 +100ppmCO/vazduha bolje performanse daje MEA sa 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ anodnim katalizatorom. Ovim je dokazana veća CO tolerancija sintetisanog 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatora u poređenju sa komercijalnim 30% PtRu/C katalizatorom.
- Ispitivanjem katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji, na sobnoj temperaturi, uz korišćenje reformata kao goriva i vazduha kao oksidansa, dobijene su strujno-naponske zavisnosti MEA sa odabranim 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ i komercijalnim 30% PtRu/C anodnim katalizatorima. Poređenjem performansi ova dva MEA, još jednom se potvrđuje da bolje performanse daje MEA sa sintetisanim katalizatorom kada gorivna ćelija radi uz korišćenje goriva sa primesama ugljen-monoksida, odnosno uz korišćenje reformata koji uz 10 ppm ugljen-monoksida sadrži i 2,8% CH_4 , 17,9% CO_2 i 78,3% H_2 .
- Ispitivanjem katalizatora u jediničnoj PEM gorivnoj ćeliji, na povišenim temperaturama, uz korišćenje reformata kao goriva i vazduha kao oksidansa, dobijene su strujno-naponske zavisnosti MEA sa 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ anodnim katalizatorom. Dobijene performanse ovog MEA upoređene su sa performansama MEA sa komercijalnim 50% PtRu/C (Tanaka) katalizatorom. MEA sa sintetisanim katalizatorom pokazuje vrlo slične performanse kao i MEA sa komercijalnim katalizatorom pri korišćenju čistog vodonika i vazduha na 70°C. Pri korišćenju reformata (i vazduha) na temperaturama od 70°C i 90°C, performance MEA sa komercijalnim katalizatorom su značajno bolje od performansi MEA sa sintetisanim katalizatorom. Međutim, MEA sa komercijalnim (Tanaka) katalizatorom ima veći loading (količinu) platine na anodi (0,47 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$) od MEA sa sintetisanim katalizatorom (0,25 $\text{mg}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$), što znatno utiče na performanse testiranih MEA. Ako se MEA porede po iskorišćenju katalizatora, dobija se da MEA sa 30% PtRu/ $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ katalizatorom ima veće iskorišćenje (1,77 $\text{kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$) za skoro 40% u odnosu na MEA sa komercijalnim katalizatorom (1,27 $\text{kW g}_{\text{Pt}}^{-1}$).
- Sumiranjem svih dosadašnjih analiza i merenja rađenih u klasičnoj elektrohemijskoj troelektrodnoj ćeliji (uz korišćenje RDE), polučeliji (testiranjem polu-MEA) i jediničnoj PEM

gorivnoj ćeliji (testiranjem MEA), može se zaključiti da najbolje performanse daje sintetisani 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator. Ovaj katalizator sa manjom količinom platine na anodnoj strani MEA, može dati iste performanse kao komercijalni katalizator sa većom količinom platine. Manja količina platine na anodi znači istovremeno i nižu cenu jediničnih PEM gorivnih ćelija koje bi mogle biti povezane u stekove za najraznovrsniju praktičnu primenu.

- Na osnovu svih iznetih zaključaka može se reći da bi 30% PtRu/W_xC_yO_z katalizator mogao biti dobar kandidat za komercijalnu primenu i zamena za korišćene Pt/C katalizatora.

7. Literatura

- [1] I. Dincer, Environmental impacts of energy, *Energy Policy*. 27 (1999) 845–854. doi:10.1016/S0301-4215(99)00068-3.
- [2] A. Midilli, M. Ay, I. Dincer, M.A. Rosen, On hydrogen and hydrogen energy strategies I : Current status and needs, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 9 (2005) 255–271. doi:10.1016/j.rser.2004.05.003.
- [3] Richard Alley et al., *Climate Change 2007 - The physical science basis: contribution of working group I to the fourth assessment rep*, in: *Bull. Fuer Angew. Geol.*, 2007.
- [4] O. Morton, Solar Energy: A New Day Dawning?, *Nature*. 443 (2006) 19–22.
- [5] IRENA, (2019). <https://www.irena.org/newsroom/pressreleases/2018/Apr/Global-Renewable-Generation-Continues-its-Strong-Growth-New-IRENA-Capacity-Data-Shows> (accessed July 30, 2019).
- [6] R. Aversa, V. Petrescu, A. Apicella, I.T. Petrescu, The Basic Elements of Life's, *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 9 (2017) 1189–1197. doi:10.3844/ajeassp.2016.1189.1197.
- [7] M. ROSEN, Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 23 (1998) 653–659. doi:10.1016/S0360-3199(97)00080-3.
- [8] A. Midilli, P. Rzaev, H. Olgun, T. Ayhan, Solar hydrogen production from hazelnut shells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 25 (2000) 723–732. doi:10.1016/S0360-3199(99)00097-X.
- [9] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, *Fuel cell handbook*, fourth edi, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, 1998.
- [10] A.J. Appleby, *Proceedings of the Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*, *J. Power Sources*. 29 (1990) 3–280. doi:10.1016/0378-7753(90)80002-U.
- [11] W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum , London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 14 (2011) 127–130. doi:10.1080/14786443908649684.
- [12] W.R. Grove, LIII. Experiments on voltaic reaction , London, Edinburgh, Dublin *Philos. Mag. J. Sci.* 23 (2011) 443–446. doi:10.1080/14786444308644767.
- [13] Wikipedia, Fuel cell, (2019). https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_cell (accessed July 30, 2019).
- [14] B.J. Crowe, *Fuel cells: a survey*, Report SP-5115, NASA, Washington, 1973.
- [15] W.T. Grubb, L.W. Niedrach, A High Performance Saturated Hydrocarbon Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* Oct. (1963) 1086–1087.
- [16] L.W. Niedrach, H.R. Alford, A New High-Performance Fuel Cell Employing Conducting-Porous-Teflon Electrodes and Liquid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 117–124. doi:10.1149/1.2423479.
- [17] *Allis-Chalmers Fuel Cell Tractor*, (2019). https://americanhistory.si.edu/collections/search/object/nmah_687671 (accessed July 30, 2019).
- [18] B.C.H. Steele, Materials technology in fuel cell development, *Mater. Des.* 11 (1990) 4–10. doi:10.1016/0261-3069(90)90083-V.
- [19] T. Burchardt, P. Gouérec, E. Sanchez-Cortezon, Z. Karichev, J.H. Miners, Alkaline fuel cells: Contemporary advancement and limitations, *Fuel*. 81 (2002) 2151–2155. doi:10.1016/S0016-2361(02)00163-1.
- [20] N. Sammes, R. Bove, K. Stahl, Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 372–378. doi:10.1016/j.cossms.2005.01.001.
- [21] D.J. Bents, V.J. Scullin, B.J. Chang, D.W. Johnson, C.P. Garcia, I.J. Jakupca, Hydrogen-oxygen PEM regenerative fuel cell development at Nasa Glenn Research Center, *Fuel Cells Bull.* 2006 (2006) 12–14. doi:10.1016/s1464-2859(06)70909-9.
- [22] A.L. Dicks, Molten carbonate fuel cells, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 379–383.

- doi:10.1016/j.cossms.2004.12.005.
- [23] N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology - Features and applications, *Solid State Ionics*. 174 (2004) 271–277. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.042.
- [24] A.V. da Rosa, *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, Springer, London, 2005.
- [25] J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, *Fuel cell handbook*, fifth edit, EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, Morgantown, West Virginia, 2000.
- [26] Y. Kiros, S. Schwartz, Pyrolyzed macrocycles on high surface area carbons for the reduction of oxygen in alkaline fuel cells, *J. Power Sources*. 36 (1991) 547–555. doi:10.1016/0378-7753(91)80080-H.
- [27] Y. Kiros, O. Lindström, T. Kaimakis, Cobalt and cobalt-based macrocycle blacks as oxygen-reduction catalysts in alkaline fuel cells, *J. Power Sources*. 45 (1993) 219–227. doi:10.1016/0378-7753(93)87011-Q.
- [28] P. Maniatopoulos, J. Andrews, B. Shabani, Towards a sustainable strategy for road transportation in Australia: The potential contribution of hydrogen, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 24–34. doi:10.1016/j.rser.2015.07.088.
- [29] B. Shabani, R. Omrani, J. Andrews, *Energy Security and Sustainability for Road Transport Sector*, in: *Role Hydrog. Fuel Cell Technol.*, CRC Press, 2016: pp. 149–204.
- [30] J. Assaf, B. Shabani, Transient simulation modelling and energy performance of a standalone solar-hydrogen combined heat and power system integrated with solar-thermal collectors, *Appl. Energy*. 178 (2016) 66–77. doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.027.
- [31] B. Shabani, J. Andrews, Standalone solar-hydrogen systems powering Fire Contingency Networks, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 5509–5517. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.01.183.
- [32] J. Assaf, B. Shabani, Multi-objective sizing optimisation of a solar-thermal system integrated with a solar-hydrogen combined heat and power system, using genetic algorithm, *Energy Convers. Manag.* 164 (2018) 518–532. doi:10.1016/j.enconman.2018.03.026.
- [33] S. Kharel, B. Shabani, Hydrogen as a long-term large-scale energy storage solution to support renewables, *Energies*. 11 (2018) 1–17. doi:10.3390/en11102825.
- [34] B. Shabani, M. Hafttananian, S. Khamani, A. Ramiar, A.A. Ranjbar, Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies, *J. Power Sources*. 427 (2019) 21–48. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.03.097.
- [35] W.C.F. Grot, G.E. Munn, P.N. Walmsley, Perfluorinated ion exchange membrane., in: 141st Natl. Meet. Electrochem. Soc., Houston, Texas, May 7–11, 1972.
- [36] F. De Bruijn, The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications, *Green Chem.* 7 (2005) 132–150. doi:10.1039/b415317k.
- [37] F. Barbir, *PEM fuel cells: Theory and practice*, Second Edi, Elsevier, 2012.
- [38] S.T. Sie, J.E. Maxwell, J.K. Minderhoud, W.J.H. Stork, J.A.R. van Veen, J. Weitkamp, Y. Traa, C.T. O'Connor, H. Heinemann, D.D. Whitehurst, M.L. Gorbaty, W. Vielstich, T. Iwasita, P. Pichat, *Energy-Related Catalysis*. Sections 3.12.5-3.19.8, in: *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008: pp. 2006–2122.
- [39] J. Hu, K.A. Kuttiyiel, K. Sasaki, C. Zhang, R.R. Adzic, Determination of hydrogen oxidation reaction mechanism based on Pt–Had energetics in alkaline electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) J3355–J3362. doi:10.1149/2.0471815jes.
- [40] V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 297–304.
- [41] C.J. Yang, An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile, *Energy Policy*. 37 (2009) 1805–1808. doi:10.1016/j.enpol.2009.01.019.
- [42] G. Karimi, L. Xianguo, Analysis and modeling of PEM fuel cell stack performance: Effect of in

- situ reverse water gas shift reaction and oxygen bleeding, *J. Power Sources*. 159 (2006) 943–950. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.104.
- [43] J.R. Rostrup-Nielsen, Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 283–288. doi:10.1039/b004660o.
- [44] J. Divisek, H.F. Oetjen, V. Peinecke, V.M. Schmidt, U. Stimming, Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 3811–3815. doi:10.1016/S0013-4686(98)00140-6.
- [45] W. Wiese, B. Emonts, R. Peters, Methanol steam reforming in a fuel cell drive system, *J. Power Sources*. 84 (1999) 187–193. doi:10.1016/S0378-7753(99)00316-X.
- [46] T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Britz, W. Brijoux, H. Bonnemann, Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: Stripping voltammetry and rotating disk measurements, *Langmuir*. 13 (1997) 2591–2595. doi:10.1021/la962068r.
- [47] Y. Tang, H. Zhang, H. Zhong, Z. Xu, In-situ investigation on the CO tolerance of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts with low Pt content by electrochemical impedance spectroscopy, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 2129–2136. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.104.
- [48] W. Shi, B. Yi, M. Hou, Z. Shao, The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 4412–4417. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.06.029.
- [49] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *J. Power Sources*. 165 (2007) 739–756. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
- [50] P. Stonehart, P.N. Ross, The Commonality of Surface Processes in Electrocatalysis and Gas-Phase Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 12 (1975) 1–35. doi:10.1080/01614947508067520.
- [51] K.K. Bhatia, C.Y. Wang, Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed, *Electrochim. Acta*. 49 (2004) 2333–2341. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.014.
- [52] C.Y. Chen, K.P. Huang, Performance and transient behavior of the kW-grade PEMFC stack with the Pt–Ru catalyst under CO-contained diluted hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 22250–22258. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.037.
- [53] G. Postole, A. Auroux, The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: The bonding strength, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 6817–6825. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.018.
- [54] R.J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, D.T. Buckley, Analysis of Reaction Kinetics for Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Polycrystalline Platinum Relative to Fuel Cell Operation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1235–1242. doi:10.1021/ie950580m.
- [55] N. Rajalakshmi, T.T. Jayanth, K.S. Dhathathreyan, Effect of Carbon Dioxide and Ammonia on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack Performance, *Fuel Cells*. 3 (2003) 177–180. doi:10.1002/face.200330107.
- [56] F.A. de Bruijn, D.C. Papageorgopoulos, E.F. Sitters, G.J.M.J. ECN, The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, *J. Power Sources*. 110 (2002) 117–124.
- [57] W.F. Lin, T. Iwasita, W. Vielstich, Catalysis of CO Electrooxidation at Pt, Ru, and PtRu Alloy. An in Situ FTIR Study, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 3250–3257. doi:10.1021/jp984491+.
- [58] A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, E. Passalacqua, Electrooxidation of H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell, *Electrochim. Acta*. 46 (2000) 555–561. doi:10.1016/S0013-4686(00)00625-3.
- [59] S.J. Lee, S. Mukerjee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 3283–3293.

- doi:10.1016/S0013-4686(99)00052-3.
- [60] Y. Ishikawa, M.S. Liao, C.R. Cabrera, Energetics of H₂O dissociation and COads + OHads reaction on a series of Pt-M mixed metal clusters: A relativistic density-functional study, *Surf. Sci.* 513 (2002) 98–110. doi:10.1016/S0039-6028(02)01697-7.
- [61] T.R. Ralph, M.P. Hogarth, Catalysis for Low Temperature Fuel Cells, part II: The Anode Challenges, *Platin. Mater. Rev.* 46 (2002) 117–135.
- [62] D. Wilkinson, D. Thompsett, Materials and approaches for CO and CO₂ tolerance for polymer electrolyte membrane fuel cells, in: *Proc. Second Int. Symp. New Mater. Fuel Cell Mod. Batter. Syst.*, Montreal, Quebec, Canada, July 6-10, 1997: pp. 266–285.
- [63] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N.J. Ross, E.J. Cairns, CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 617–625. doi:10.1021/j100053a042.
- [64] L. Giorgi, A. Pozio, C. Bracchini, R. Giorgi, S. Turtù, H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C electrocatalysts, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 325–334. doi:10.1023/A:1017595920726.
- [65] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger, C. Lamy, In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 41–53. doi:10.1016/S0022-0728(97)00558-5.
- [66] H.A. Gasteiger, Nenad M. Markovic, J. Philip N. Ross, H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 8290–8301. doi:10.1021/j100020a063.
- [67] P.A. Adcock, S. V. Pacheco, K.M. Norman, F.A. Uribe, Transition metal oxides as reconfigured fuel cell anode catalysts for improved CO tolerance: Polarization data, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A459–A466. doi:10.1149/1.1851057.
- [68] M. Götz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3637–3644. doi:10.1016/S0013-4686(98)00121-2.
- [69] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, J.B.J. Veldhuis, F.A. De Bruijn, CO tolerance of Pd-Rich platinum palladium carbon-supported electrocatalysts: Proton exchange membrane fuel cell applications, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1400–A1404. doi:10.1149/1.1510131.
- [70] G. García, J.A. Silva-Chong, O. Guillén-Villafuerte, J.L. Rodríguez, E.R. González, E. Pastor, CO tolerant catalysts for PEM fuel cells. Spectroelectrochemical studies, *Catal. Today.* 116 (2006) 415–421. doi:10.1016/j.cattod.2006.05.069.
- [71] S. Mukerjee, R.C. Urian, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, Electrocatalysis of CO tolerance by carbon-supported PtMo electrocatalysts in PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1094–A1103. doi:10.1149/1.1759363.
- [72] E.I. Santiago, M.S. Batista, E.M. Assaf, E.A. Ticianelli, Mechanism of CO tolerance on molybdenum-based electrocatalysts for PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A944–A949. doi:10.1149/1.1753579.
- [73] Y. Liang, H. Zhang, H. Zhong, X. Zhu, Z. Tian, D. Xu, B. Yi, Preparation and characterization of carbon-supported PtRuIr catalyst with excellent CO-tolerant performance for proton-exchange membrane fuel cells, *J. Catal.* 238 (2006) 468–476. doi:10.1016/j.jcat.2006.01.005.
- [74] D.C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F.A. De Bruijn, The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 197–204.
- [75] L.G.S. Pereira, F.R. dos Santos, M.E. Pereira, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, CO tolerance effects of tungsten-based PEMFC anodes, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 4061–4066. doi:10.1016/j.electacta.2005.11.025.
- [76] C. He, R. V. Venkataraman, H.R. Kunz, J.M. Fenton, CO Tolerant Ternary Anode Catalyst Development for Fuel Cell Application, in: *Hazard. Ind. Wastes Proceedings, 31st Mid-Atlantic*

- Hazard. Ind. Wastes Conf., Lancaster, Pennsylvania, USA, 1999: p. 663.
- [77] S.J. Copper, A.G. Gunner, G. Hoogers, D. Thompsett, Reformate Tolerance in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Electrocatalyst Solutions, in: Proc. Second Int. Symp. New Mater. Fuel Cell Mod. Batter. Syst., Montreal, Canada, 1997: pp. 286–296.
- [78] Z. Hou, B. Yi, H. Yu, Z. Lin, H. Zhang, CO tolerance electrocatalyst of PtRu-HxMeO₃/C (Me = W, Mo) made by composite support method, *J. Power Sources*. 123 (2003) 116–125. doi:10.1016/S0378-7753(03)00515-9.
- [79] H. Yano, C. Ono, H. Shiroishi, T. Okada, New CO tolerant electro-catalysts exceeding Pt-Ru for the anode of fuel cells, *Chem. Commun.* (2005) 1212–1214. doi:10.1039/b415271a.
- [80] J.P. Oh, E. Yoo, C. Ono, T. Kizuka, T. Okada, J. Nakamura, Support effect of anode catalysts using an organic metal complex for fuel cells, *J. Power Sources*. 185 (2008) 886–891. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.064.
- [81] E. Daş, A.B. Yurtcan, Effect of carbon ratio in the polypyrrole/carbon composite catalyst support on PEM fuel cell performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 13171–13179. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.167.
- [82] L. Du, Y. Shao, J. Sun, G. Yin, J. Liu, Y. Wang, Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes, *Nano Energy*. 29 (2016) 314–322. doi:10.1016/j.nanoen.2016.03.016.
- [83] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, P. Shi, Durability study of Pt/C and Pt/CNTs catalysts under simulated PEM fuel cell conditions, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1093–A1097. doi:10.1149/1.2191147.
- [84] P. Trogadas, J. Parrondo, F. Mijangos, V. Ramani, Degradation mitigation in PEM fuel cells using metal nanoparticle additives, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 19381–19388. doi:10.1039/c1jm14077a.
- [85] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell, *J. Power Sources*. 171 (2007) 558–566. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.004.
- [86] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J.C. Meier, G.K.H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment, *J. Power Sources*. 185 (2008) 734–739. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.003.
- [87] K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, IL-TEM investigations on the degradation mechanism of Pt/C electrocatalysts with different carbon supports, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 234–238. doi:10.1039/c0ee00248h.
- [88] K. Yu, D.J. Groom, X. Wang, Z. Yang, M. Gummalla, S.C. Ball, D.J. Myers, P.J. Ferreira, Degradation mechanisms of platinum nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells: The role of particle size, *Chem. Mater.* 26 (2014) 5540–5548. doi:10.1021/cm501867c.
- [89] J.C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A.A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions, *ACS Catal.* 2 (2012) 832–843. doi:10.1021/cs300024h.
- [90] J.C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H.J. Bongard, A.A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer, Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 9319–9330. doi:10.1039/c2ee22550f.
- [91] Y. Shao, G. Yin, J. Wang, Y. Gao, P. Shi, Multi-walled carbon nanotubes based Pt electrodes prepared with in situ ion exchange method for oxygen reduction, *J. Power Sources*. 161 (2006) 47–53. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.064.
- [92] S. Zhang, Y. Shao, G. Yin, Y. Lin, Self-assembly of Pt nanoparticles on highly graphitized carbon nanotubes as an excellent oxygen-reduction catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 102 (2011) 372–377. doi:10.1016/j.apcatb.2010.11.029.
- [93] T. Shu, S.J. Liao, C. Te Hsieh, A.K. Roy, Y.Y. Liu, D.Y. Tzou, W.Y. Chen, Fabrication of

- platinum electrocatalysts on carbon nanotubes using atomic layer deposition for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta.* 75 (2012) 101–107. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.084.
- [94] Z. Yang, M.R. Berber, N. Nakashima, Design of polymer-coated multi-walled carbon nanotube/carbon black-based fuel cell catalysts with high durability and performance under non-humidified condition, *Electrochim. Acta.* 170 (2015) 1–8. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.122.
- [95] K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, Nitrogen-doped graphene and its iron-based composite as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *ACS Nano.* 6 (2012) 9541–9550. doi:10.1021/nn302674k.
- [96] S. Guo, S. Sun, FePt nanoparticles assembled on graphene as enhanced catalyst for oxygen reduction reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2492–2495. doi:10.1021/ja2104334.
- [97] S. Zhang, Y. Shao, H. Liao, M.H. Engelhard, G. Yin, Y. Lin, Polyelectrolyte-induced reduction of exfoliated graphite oxide: A facile route to synthesis of soluble graphene nanosheets, *ACS Nano.* 5 (2011) 1785–1791. doi:10.1021/nn102467s.
- [98] Z. Yang, I. Moriguchi, N. Nakashima, Durable Pt electrocatalyst supported on a 3D nanoporous carbon shows high performance in a high-temperature polymer electrolyte fuel cell, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 9800–9806. doi:10.1021/acsami.5b01724.
- [99] B. Fang, J.H. Kim, C. Lee, J.S. Yu, Hollow macroporous core/mesoporous shell carbon with a tailored structure as a cathode electrocatalyst support for proton exchange membrane fuel cells, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 639–645. doi:10.1021/jp710193s.
- [100] F. Hasché, T.P. Fellingner, M. Oezaslan, J.P. Paraknowitsch, M. Antonietti, P. Strasser, Mesoporous Nitrogen Doped Carbon Supported Platinum PEM Fuel Cell Electrocatalyst Made From Ionic Liquids, *ChemCatChem.* 4 (2012) 479–483. doi:10.1002/cctc.201100408.
- [101] Y. Li, Y. Li, E. Zhu, T. McLouth, C.Y. Chiu, X. Huang, Y. Huang, Stabilization of high-performance oxygen reduction reaction Pt electrocatalyst supported on reduced graphene oxide/carbon black composite, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12326–12329. doi:10.1021/ja3031449.
- [102] D. He, K. Cheng, T. Peng, M. Pan, S. Mu, Graphene/carbon nanospheres sandwich supported PEM fuel cell metal nanocatalysts with remarkably high activity and stability, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 2126–2132. doi:10.1039/c2ta00606e.
- [103] P. Ramesh, M.E. Itkis, J.M. Tang, R.C. Haddon, SWNT-MWNT hybrid architecture for proton exchange membrane fuel cell cathodes, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 9089–9094. doi:10.1021/jp711280j.
- [104] R. Chen, J. Yan, Y. Liu, J. Li, Three-dimensional nitrogen-doped graphene/MnO nanoparticle hybrids as a high-performance catalyst for oxygen reduction reaction, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 8032–8037. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00306.
- [105] S. Zhao, H. Yin, L. Du, G. Yin, Z. Tang, S. Liu, Three dimensional N-doped graphene/PtRu nanoparticle hybrids as high performance anode for direct methanol fuel cells, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 3719–3724. doi:10.1039/c3ta14809b.
- [106] Y. Shao, Y. Cheng, W. Duan, W. Wang, Y. Lin, Y. Wang, J. Liu, Nanostructured Electrocatalysts for PEM Fuel Cells and Redox Flow Batteries: A Selected Review, *ACS Catal.* 5 (2015) 7288–7298. doi:10.1021/acscatal.5b01737.
- [107] F. Zaragoza-Martín, D. Sopena-Escario, E. Morallón, C.S.M. de Lecea, Pt/carbon nanofibers electrocatalysts for fuel cells. Effect of the support oxidizing treatment, *J. Power Sources.* 171 (2007) 302–309. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.078.
- [108] S. Pylypenko, A. Borisevich, K.L. More, A.R. Corpuz, T. Holme, A.A. Dameron, T.S. Olson, H.N. Dinh, T. Gennett, R. O’Hayre, Nitrogen: Unraveling the secret to stable carbon-supported Pt-alloy electrocatalysts, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2957–2964. doi:10.1039/c3ee40189h.
- [109] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, Carbon support oxidation in

- PEM fuel cell cathodes, *J. Power Sources*. 176 (2008) 444–451.
doi:10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
- [110] L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, F. Maillard, Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: From model experiments to real-life operation in membrane electrode assemblies, *ACS Catal.* 4 (2014) 2258–2267.
doi:10.1021/cs500449q.
- [111] S.W. Lee, S.R. Choi, J. Jang, G.G. Park, S.H. Yu, J.Y. Park, Tolerance to carbon corrosion of various carbon structures as catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 25056–25065. doi:10.1039/c9ta07941f.
- [112] G. Wu, M.A. Nelson, N.H. Mack, S. Ma, P. Sekhar, F.H. Garzon, P. Zelenay, Titanium dioxide-supported non-precious metal oxygen reduction electrocatalyst, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7489–7491. doi:10.1039/c0cc03088k.
- [113] S.-Y. Huang, P. Ganesan, S. Park, B.N. Popov, Development of a Titanium Dioxide-Supported Platinum Catalyst with Ultrahigh Stability for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13898–13899. doi:10.1021/ja904810h.
- [114] B. Hasa, E. Kalamaras, E.I. Papaioannou, J. Vakros, L. Sygellou, A. Katsaounis, Effect of TiO₂ Loading on Pt-Ru Catalysts during Alcohol Electrooxidation, *Electrochim. Acta*. 179 (2015) 578–587. doi:10.1016/j.electacta.2015.04.104.
- [115] Y. Lu, Y. Jiang, X. Gao, X. Wang, W. Chen, Strongly coupled pd nanotetrahedron/tungsten oxide nanosheet hybrids with enhanced catalytic activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11687–11697. doi:10.1021/ja5041094.
- [116] S. Jayaraman, T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, E.W. McFarland, Synthesis and characterization of Pt-WO₃ as methanol oxidation catalysts for fuel cells, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 22958–22966. doi:10.1021/jp053053h.
- [117] K.Y. Chen, P.K. Shen, A.C.C. Tseung, Anodic Oxidation of Impure H₂ on Teflon-Bonded Pt-Ru/WO₃/C Electrodes, *ChemInform.* 142 (1995) L185–L187. doi:10.1002/chin.199603013.
- [118] K.Y. Chen, Z. Sun, A.C.C. Tseung, Preparation and Characterization of High-Performance Pt-Ru/WO₃/C Anode Catalysts for the Oxidation of Impure Hydrogen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 10–12. doi:10.1149/1.1390943.
- [119] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chaînet, R. Faure, Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material?, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 1958–1967. doi:10.1016/j.electacta.2006.08.024.
- [120] M.L. Hernández-Pichardo, R.G. González-Huerta, P. Del Angel, M. Tufiño-Velazquez, L. Lartundo, The role of the WO₃ nanostructures in the oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance on WO₃-Pt/C electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 17371–17379. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.06.165.
- [121] T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori, K. Uosaki, Role of cerium oxide in the enhancement of activity for the oxygen reduction reaction at Pt-CeO_x nanocomposite electrocatalyst - An in situ electrochemical X-ray absorption fine structure study, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 10098–10102. doi:10.1021/jp301509t.
- [122] Y.Y. Chu, Z.B. Wang, Z.Z. Jiang, D.M. Gu, G.P. Yin, A novel structural design of a Pt/C-CeO₂ catalyst with improved performance for methanol electro-oxidation by β -cyclodextrin carbonization, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3100–3104. doi:10.1002/adma.201100040.
- [123] A. Chen, D.J. La Russa, B. Miller, Effect of the iridium oxide thin film on the electrochemical activity of platinum nanoparticles, *Langmuir*. 20 (2004) 9695–9702. doi:10.1021/la0484873.
- [124] K. Sasaki, L. Zhang, R.R. Adzic, Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 159–167. doi:10.1039/b709893f.

- [125] M.S. Saha, R. Li, X. Sun, Composite of Pt-Ru supported SnO₂ nanowires grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2229–2234. doi:10.1016/j.elecom.2007.06.032.
- [126] D.D. Vasić Aničijević, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta Kaninski, I.A. Pašti, Structure, chemisorption properties and electrocatalysis by Pd₃Au overlayers on tungsten carbide - A DFT study, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 6085–6096. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.083.
- [127] V.M. Nikolic, I.M. Perovic, N.M. Gavrilov, I.A. Pašti, A.B. Saponjic, P.J. Vulic, S.D. Karic, B.M. Babic, M.P. Marceta Kaninski, On the tungsten carbide synthesis for PEM fuel cell application - Problems, challenges and advantages, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 11175–11185. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.05.078.
- [128] V.M. Nikolic, D.L. Zugic, I.M. Perovic, A.B. Saponjic, B.M. Babic, I.A. Pašti, M.P. Marceta Kaninski, Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 11340–11345. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.094.
- [129] W. Zhu, A. Ignaszak, C. Song, R. Baker, R. Hui, J. Zhang, F. Nan, G. Botton, S. Ye, S. Campbell, Nanocrystalline tungsten carbide (WC) synthesis/characterization and its possible application as a PEM fuel cell catalyst support, *Electrochim. Acta.* 61 (2012) 198–206. doi:10.1016/j.electacta.2011.12.005.
- [130] X. Zhou, Y. Qiu, J. Yu, J. Yin, S. Gao, Tungsten carbide nanofibers prepared by electrospinning with high electrocatalytic activity for oxygen reduction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 7398–7404. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.03.081.
- [131] B. Avasarala, T. Murray, W. Li, P. Haldar, Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 1803–1805. doi:10.1039/b819006b.
- [132] S. Yin, S. Mu, H. Lv, N. Cheng, M. Pan, Z. Fu, A highly stable catalyst for PEM fuel cell based on durable titanium diboride support and polymer stabilization, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 233–240. doi:10.1016/j.apcatb.2009.09.034.
- [133] Z. Chen, L. Xu, W. Li, M. Waje, Y. Yan, Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Nanotechnology.* 17 (2006) 5254–5259. doi:10.1088/0957-4484/17/20/035.
- [134] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Houston, Texas, 1974.
- [135] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Tungsten-based materials for fuel cell applications, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 245–266. doi:10.1016/j.apcatb.2010.02.039.
- [136] M.A. Butler, Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₂, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1914–1920. doi:10.1063/1.323948.
- [137] P.K. Shen, A.C.C. Tseung, Anodic Oxidation of Methanol on Pt/WO₃ in Acidic Media, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3082–3090. doi:10.1149/1.2059282.
- [138] A.K. Shukla, M.K. Ravikumar, A.S. Aricò, G. Candiano, V. Antonucci, N. Giordano, A. Hamnett, Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulphuric acid electrolyte, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 528–532. doi:10.1007/BF00573210.
- [139] F. Micoud, F. Maillard, A. Bonnefont, N. Job, M. Chatenet, The role of the support in COads monolayer electrooxidation on Pt nanoparticles: Pt/WO_x vs. Pt/C, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1182–1193. doi:10.1039/b915244j.
- [140] Z. Chen, Y. Peng, F. Liu, Z. Le, J. Zhu, G. Shen, D. Zhang, M. Wen, S. Xiao, C.P. Liu, Y. Lu, H. Li, Hierarchical Nanostructured WO₃ with Biomimetic Proton Channels and Mixed Ionic-Electronic Conductivity for Electrochemical Energy Storage, *Nano Lett.* 15 (2015) 6802–6808. doi:10.1021/acs.nanolett.5b02642.
- [141] J. Xu, Y. Li, L. Wang, Q. Cai, Q. Li, B. Gao, X. Zhang, K. Huo, P.K. Chu, High-energy lithium-ion hybrid supercapacitors composed of hierarchical urchin-like WO₃/C anodes and MOF-derived polyhedral hollow carbon cathodes, *Nanoscale.* 8 (2016) 16761–16768.

- doi:10.1039/c6nr05480c.
- [142] D. Dang, B. Zhao, D. Chen, B.M. DeGlee, C. Qu, S. Dai, X. Zeng, J. Liu, Y. Lu, S. Liao, M. Liu, A bi-functional WO₃-based anode enables both energy storage and conversion in an intermediate-temperature fuel cell, *Energy Storage Mater.* 12 (2018) 79–84. doi:10.1016/j.ensm.2017.11.016.
- [143] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler, Thermal and electrochemical stability of tungsten carbide catalyst supports, *J. Power Sources.* 164 (2007) 431–440. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.003.
- [144] C.A. Ribeiro, W.R. De Souza, M.S. Crespi, J.A. Gomes Neto, F.L. Fertonani, Non-isothermal kinetic of oxidation of tungsten carbide, *J. Therm. Anal. Calorim.* 90 (2007) 801–805. doi:10.1007/s10973-006-8036-x.
- [145] R. Ganesan, J.S. Lee, Tungsten carbide microspheres as a noble-metal-economic electrocatalyst for methanol oxidation, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 6557–6560. doi:10.1002/anie.200501272.
- [146] D.D. Vasić, I.A. Pašti, S. V. Mentus, DFT study of platinum and palladium overlayers on tungsten carbide: Structure and electrocatalytic activity toward hydrogen oxidation/evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 5009–5018. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.020.
- [147] R.B. Levy, M. Boudart, Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis, *Science* (80-.). 181 (1973) 547–549. doi:10.1126/science.181.4099.547.
- [148] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, Cemented carbide microstructures: a review, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 80 (2019) 40–68. doi:10.1016/j.ijrmhm.2018.12.004.
- [149] R. Ganesan, D.J. Ham, J.S. Lee, Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2576–2579. doi:10.1016/j.elecom.2007.08.002.
- [150] E. Antolini, Composite materials: An emerging class of fuel cell catalyst supports, *Appl. Catal. B Environ.* 100 (2010) 413–426. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.025.
- [151] Y. Qu, Y. Gao, F. Kong, S. Zhang, L. Du, G. Yin, Pt-rGO-TiO₂ nanocomposite by UV-photoreduction method as promising electrocatalyst for methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12310–12317. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.038.
- [152] R. Kou, Y. Shao, D. Mei, Z. Nie, D. Wang, C. Wang, V. V. Viswanathan, S. Park, I.A. Aksay, Y. Lin, Y. Wang, J. Liu, Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal-metal oxide-graphene triple junction points, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2541–2547. doi:10.1021/ja107719u.
- [153] Y.J. Wang, D.P. Wilkinson, J. Zhang, Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts, *Chem. Rev.* 111 (2011) 7625–7651. doi:10.1021/cr100060r.
- [154] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis, *Appl. Catal. A Gen.* 253 (2003) 337–358. doi:10.1016/S0926-860X(03)00549-0.
- [155] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2008) 1–24. doi:10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
- [156] S. Park, Y. Shao, H. Wan, P.C. Rieke, V. V. Viswanathan, S.A. Towne, L. V. Saraf, J. Liu, Y. Lin, Y. Wang, Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 258–261. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.028.
- [157] Z.Z. Jiang, Z.B. Wang, Y.Y. Chu, D.M. Gu, G.P. Yin, Ultrahigh stable carbon riveted Pt/TiO₂-C catalyst prepared by in situ carbonized glucose for proton exchange membrane fuel cell, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 728–735. doi:10.1039/c0ee00475h.
- [158] Z.Z. Jiang, Z.B. Wang, Y.Y. Chu, D.M. Gu, G.P. Yin, Carbon riveted microcapsule Pt/MWCNTs-TiO₂ catalyst prepared by in situ carbonized glucose with ultrahigh stability for proton exchange membrane fuel cell, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2558–2566. doi:10.1039/c1ee01091c.
- [159] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702–706.

- doi:10.1021/ed060p702.
- [160] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- [161] V. Nikolić, *Uticaj volfram- karbidnih i ugljeničnih nosača anodnih katalizatora na karakteristike PEM gorivne ćelije*, Beograd, 2013.
- [162] S. Mentus, *Elektrohemija*, III ed., Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizicku hemiju, Beograd, 2008.
- [163] M. Arenz, N.M. Markovic, Half-Cell Investigations of Cathode Catalysts for PEM Fuel Cells: From Model Systems to High-Surface-Area Catalysts, in: A. Wieckowski, J.K. Nørskov (Eds.), *Fuel Cell Sci. Theory, Fundam. Biocatal.*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2010: pp. 283–316.
- [164] C. Chaiburi, V. Hacker, Catalytic activity of various platinum loading in acid electrolyte at 303 K, *Energy Procedia*. 138 (2017) 229–234. doi:10.1016/j.egypro.2017.10.155.
- [165] M. Lukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński, Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 4442–4469. doi:10.20964/2016.06.71.
- [166] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stäb, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 2354–2358. doi:10.1149/1.1838642.
- [167] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, Visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, *Appl. Catal. A Gen.* 210 (2001) 181–191. doi:10.1016/S0926-860X(00)00796-1.
- [168] M. Akiyama, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Tungsten Oxide-Based Semiconductor Sensor Highly Sensitive to NO and NO₂, *Chem. Lett.* 20 (1991) 1611–1614. doi:10.1246/cl.1991.1611.
- [169] T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, Metal oxide semiconductor NO₂ sensor, *Sensors Actuators B, Chem.* 25 (1995) 388–391. doi:10.1016/0925-4005(95)85087-2.
- [170] J. Shieh, H.M. Feng, M.H. Hon, H.Y. Juang, WO₃ and W-Ti-O thin-film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating, *Sensors Actuators B, Chem.* 86 (2002) 75–80. doi:10.1016/S0925-4005(02)00150-8.
- [171] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method, *Ceram. Int.* 33 (2007) 931–936. doi:10.1016/j.ceramint.2006.02.007.
- [172] M. Sun, N. Xu, Y.W. Cao, J.N. Yao, E.G. Wang, Nanocrystalline tungsten oxide thin film: Preparation, microstructure, and photochromic behavior, *J. Mater. Res.* 15 (2000) 927–933. doi:10.1557/JMR.2000.0132.
- [173] Y.G. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, N. Yamazoe, Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dihydrate from sodium tungstate by an ion-exchange method, *Sensors Actuators B.* 87 (2002) 63–72. doi:10.1016/S0925-4005(02)00218-6.
- [174] R.W. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221–3227. doi:10.1007/BF01139044.
- [175] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 1099–1105. doi:10.1016/S0008-6223(99)00235-3.
- [176] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.
- [177] K. Kaneko, C. Ishii, H. Kanoh, Y. Hanzawa, N. Setoyama, T. Suzuki, Characterization of porous carbons with high resolution α s-analysis and low temperature magnetic susceptibility, *Adv. Colloid Interface Sci.* 76–77 (1998) 295–320. doi:10.1016/S0001-8686(98)00050-5.
- [178] S.M. Brkovic, M.P. Marceta Kaninski, P.Z. Lausevic, A.B. Saponjic, A.M. Radulovic, A.A.

- Rakic, I.A. Pasti, V. Nikolic, Non-stoichiometric tungsten-carbide-oxide-supported Pt–Ru anode catalysts for PEM fuel cells – From basic electrochemistry to fuel cell performance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 45 (2020) 13929–13938. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.03.086.
- [179] Z. Lu, S.M. Kanan, C.P. Tripp, Synthesis of high surface area monoclinic WO₃ particles using organic ligands and emulsion based methods, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 983–989. doi:10.1039/b107993j.
- [180] A.A. Franco, *Polymer Electrolyte Fuel Cells: Science, Applications, and Challenges*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2013.
- [181] A.S. Hammad, H.M. El-Bery, A.H. El-Shazly, M.F. Elkady, Effect of WO₃ morphological structure on its photoelectrochemical properties, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 362–372. doi:10.20964/2018.01.32.
- [182] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201–2218. doi:10.1351/pac198254112201.
- [183] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder, *Powder Technol.* 221 (2012) 351–358. doi:10.1016/j.powtec.2012.01.024.
- [184] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 181–193. doi:10.1016/S0169-4332(03)00550-6.
- [185] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Sümchen, C. Roy, Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 1147–1158. doi:10.1016/S0008-6223(00)00239-6.
- [186] J. Sánchez-González, A. MacÍas-García, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 741–747. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.045.
- [187] U.K. Sur, Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science, *Int. J. Electrochem.* 2012 (2012) 1–12. doi:10.1155/2012/237689.
- [188] S. Rattanaweeranon, P. Limsuwan, V. Thongpool, V. Piriya Wong, P. Asanithi, Influence of bulk graphite density on electrical conductivity, *Procedia Eng.* 32 (2012) 1100–1106. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.061.
- [189] X. Li, H.K. Mao, Solid carbon at high pressure: Electrical resistivity and phase transition, *Phys. Chem. Miner.* 21 (1994) 1–5. doi:10.1007/BF00205208.
- [190] S.M. Brković, V.M. Nikolić, M.P. Marčeta Kaninski, I.A. Pašti, Pt/C catalyst impregnated with tungsten-oxide – Hydrogen oxidation reaction vs. CO tolerance, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 13364–13372. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.270.
- [191] JiuJun Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications*, Springer, London, 2008.
- [192] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, Infrared and Raman study of WO₃ tungsten trioxides and WO₃xH₂O tungsten trioxide hydrates, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235–247. doi:10.1016/0022-4596(87)90359-8.
- [193] C. Guéry, C. Choquet, F. Dujeancourt, J.M. Tarascon, J.C. Lassègues, Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates, *J. Solid State Electrochem.* 1 (1997) 199–207. doi:10.1007/s100080050049.
- [194] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, Electrochemical preparation of electrodes modified with non-stoichiometric mixed-valent tungsten(VI, V) oxides, *J. Electroanal. Chem.* 248 (1988) 305–320. doi:10.1016/0022-0728(88)85092-7.
- [195] N. Yoshiike, S. Kondo, Electrochemical Properties of WO₃ x(H₂O): I. The Influences of Water Adsorption and Hydroxylation, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2283–2287.

doi:10.1149/1.2119570.

- [196] F. Micoud, F. Maillard, A. Gourgaud, M. Chatenet, Unique CO-tolerance of Pt-WO_x materials, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 651–654. doi:10.1016/j.elecom.2009.01.007.
- [197] I.A. Pasti, N. V. Skorodumova, S. V. Mentus, Theoretical studies in catalysis and electrocatalysis : from fundamental knowledge to catalyst design, *React Kinet Mech Cat.* 115 (2015) 5–32. doi:10.1007/s11144-014-0808-x.
- [198] E. Fako, A.S. Dobrota, I.A. Pašti, N. López, S. V. Mentus, N. V. Skorodumova, Lattice mismatch as the descriptor of segregation, stability and reactivity of supported thin catalyst films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 1524–1530. doi:10.1039/C7CP07276G.
- [199] S. Guerin, B.E. Hayden, C.E. Lee, C. Mormiche, J.R. Owen, A.E. Russell, B. Theobald, D. Thompsett, Combinatorial Electrochemical Screening of Fuel Cell Electrocatalysts, *J. Comb. Chem.* 6 (2004) 149–158. doi:10.1021/cc030113p.
- [200] E. Commission, Testing the voltage and power as function of current density: Polarisation curve for a PEFC single cell, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2010.

BIOGRAFIJA

Snežana Brković (rođ. Miulović) rođena je 20.02.1982. godine u Zaječaru, Republika Srbija. U Negotinu je završila osnovnu školu i gimnaziju (prirodno-matematički smer). Osnovne akademske studije upisala je 2001/02 godine na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, na kome je 2010. godine diplomirala sa prosečnom ocenom 8,53 i stekla zvanje diplomirani fizikohemičar. Na istom fakultetu upisala je i završila master studije 2010. godine sa prosečnom ocenom 9,80. Od akademske 2010/2011 godine student je doktorskih akademskih studija na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Od januara 2011. godine zaposlena je u laboratoriji za fizičku hemiju u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ kao istraživač pripravnik. Zvanje istraživač saradnik stekla je 05.05.2011. godine, a reizabrana u isto zvanje 29.01.2015. godine i 26.04.2018. godine. Učestvovala je na projektu „Vodonična energija - razvoj novih materijala: elektrolitičko dobijanje vodonika, vodonične gorivne ćelije, izotopski efekat“ (projekat br. 172045, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS), čiji je rukovodilac bila dr Milica Marčeta Kaninski (2011.–2018.) i dr Gvozden Tasić (2018.-2019.). U periodu od 2012. do 2015. godine imala je aktivno učešće u okviru Evropskog FP7 – FCH JU projekta „Efficient use of resources in energy converting applications” Grant No. 303024.

Snežana Brković bavi se naučno istraživačkim radom vezanim za ispitivanje i razvoj novih katalitičkih materijala za primenu u alkalnim elektrolizerima i gorivnim ćelijama sa protonski provodnom membranom. U toku svog dosadašnjeg rada, objavila je dvanaest radova u međunarodno priznatim časopisima (3 M21a, 7 M21 i 2 M23) i šesnaest saopštenja sa međunarodnih skupova.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Снежана Брковић

број индекса 304/10

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Испитивање нестехиометријских оксида и карбида волфрама као адитива и носача анодних катализатора за горивне ћелије са протонски проводном мембраном

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Снежана Брковић
Број индекса 304/10
Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије
Наслов рада Испитивање нестехиометријских оксида и карбида волфрама као адитива и носача анодних катализатора за горивне ћелије са протонски проводном мембраном
Ментори: в. проф. др Игор Пашти и др Владимир Николић, виши научни сарадник

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Испитивање нестехиометријских оксида и карбида волфрама као адитива и носача анодних катализатора за горивне ћелије са протонски проводном мембраном

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

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